

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**BATARYALARDA EMPEDANS ANALİZİNE DAYALI DOLULUK ORANI,  
SAĞLAMLIK VE FONKSİYONELLİK TAKİBİ YÖNTEMLERİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**Doktora TEZİ**

**Ziya Can AKSAKAL**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**MART 2018**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ**

**BATARYALARDA EMPEDANS ANALİZİNE DAYALI DOLULUK ORANI,  
SAĞLAMLIK VE FONKSİYONELLİK TAKİBİ YÖNTEMLERİNİN  
GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Ziya Can AKSAKAL  
(301092007)**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı**

**Enerji Bilim ve Teknoloji Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Altuğ ŞİŞMAN**

**MART 2018**



İTÜ, Enerji Enstitüsü'nün 301092007 numaralı Doktora Öğrencisi Ziya Can AKSAKAL, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “BATARYALARDA EMPEDANS ANALİZİNE DAYALI DOLULUK ORANI, SAĞLAMLIK VE FONKSİYONELLİK TAKİBİ YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Altuğ ŞİŞMAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Prof. Dr. Nilgün KARATEPE YAVUZ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Can ERKEY** .....  
Koç Üniversitesi

**Prof. Dr. Özgül KELEŞ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Doç. Dr. Davut UZUN** .....  
Tübitak Marmara Araştırma Merkezi

**Teslim Tarihi** : **21 Şubat 2018**  
**Savunma Tarihi** : **8 Mart 2018**





*Anneme,*





## ÖNSÖZ

Elektrik enerjisini elektrokimyasal yöntemler ile daha küçük, daha hafif ve daha ucuz malzemelerin içerisine depolama ihtiyacı elektriğin keşfinden itibaren önemini giderek arttırmaktadır. Elektrik enerjisi, taşınabilir hale getirildiği ölçüde elektrik ile çalışan aletlerden her alanda faydalanabilme şansımız olmaktadır. Bu ihtiyaca cevap olarak üretilen farklı batarya kimyaları günümüzde içten yanmalı motor ve primer enerji kaynaklarına bağlı sistemlerden batarya ve elektrik motoru sistemlerine doğru gelişen bir dönüşümün gerçekleşmesini sağlamaktadırlar. Bu dönüşüm, bataryanın doluluk oranı parametresini içten yanmalı sistemdeki yakıt deposunun doluluk ibresi ile eşit öneme getirmektedir. Batarya doluluk oranını doğru ve hassas ölçebilmek, bataryanın işlevini ne kadar süre devam ettirebileceğini öngörebilmek kritik bir önemdedir. Bu çalışmada hem batarya doluluk hem de sağlamlık oranları yeni nesil mikro hibrit araçlarda kullanılan kurşun asit batarya sistemleri üzerinde empedans analiz yöntemi ile incelenmiş ve buna ilaveten alt harmonik analiz yöntemi ilk defa bataryalara uygulanarak farklı frekanslar için oluşan alt harmoniklerin batarya doluluğu ile değişimleri gözlemlenmiştir.

Bu çalışma, Türkiye Cumhuriyeti Sanayi ve Teknoloji Bakanlığının San-Tez desteklerinden faydalanmaya layık görülmüş ve 00552-STZ2010-1 proje numarası ile desteklenmiştir. Çalışmanın gerçekleştirildiği İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsünde kıymetli bir çalışma ve araştırma ortamı sunan akademisyenlere ve çalışma arkadaşlarıma çok teşekkür ederim. Değerli hocam Sn. Prof. Dr. Altuğ Şişman'a batarya araştırmaları laboratuvarının kurulmasından tezde gerçekleştirilen deney sonuçlarının değerlendirilmesine kadar üzerine çalıştığımız tüm süreçlerdeki desteklerinden ötürü şükranlarımı sunarım.

Şubat 2018

Ziya Can AKSAKAL  
Enerji Yüksek Mühendisi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
SEMBOLLER .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xxiii
SUMMARY .....	xxiii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Primer ve Sekonder Bataryalar.....	3
1.2 Dünya Batarya Endüstrisine Kısa Bir Bakış .....	4
1.3 Kurşun Asit Bataryalarda Doluluk ve Sağlık Takibinin Önemi .....	6
1.5 Tezin Yapısı ve Yapılan Araştırmaların Literatüre Katkısı .....	10
<b>2. TEMEL KAVRAMLAR .....</b>	<b>13</b>
2.1 Kurşun Asit Bataryanın Çalışma Prensipleri .....	14
2.2 Kurşun Asit Batarya Termodinamik Limitleri ve Açık Devre Gerilimi Hesaplanması.....	15
2.3 Kurşun Asit Bataryalarda İç Direnç Ölçümü ile Doluluk ve Sağlık Takibi .....	23
2.4 Kurşun Asit Akülerde Şarj, Deşarj ve Bekleme Esnasında Kapasite ve Ömür Kaybına Sebep Olan Fiziko Kimyasal Süreçler .....	26
2.4.1 Korozyon.....	26
2.4.2 Asit katmanlaşması (Stratifikasyon) .....	27
2.4.3 Gazlaşma .....	28
2.4.4 Sülfatlaşma ve sülfat kristal büyümesi.....	28
2.4.5 Aktif madde bozunması .....	29
2.5 Bataryalarda Empedans Analizi Yöntemi ve Kurşun Asit Akülerin İncelenmesi .....	29
2.5.1 Empedans analiz sonuçlarının Nyquist ve Bode diyagramları ile gösterimi .....	30
2.5.2 Kurşun asit akülerin empedans analiz yöntemi ile incelenmesi .....	31
2.5.3 Basit devre elemanları ile oluşturulan devrelerin frekans cevapları .....	34
<b>3. EMPEDANS ANALİZ DENEYLERİ VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI         .....</b>	<b>39</b>
3.1 Gerçekleştirilen Deneyler.....	40
3.1.1 Empedans analiz prosedürü; .....	40
3.1.2 Akü yaşlandırma prosedürü; .....	41
3.2 Empedans Analizi Deney Sonuçları.....	43
3.3 Empedans Analiz Sonuçlarının Farklı Devre Modelleri ile Yorumlanması ....	46
3.4 Deneysel Sonuçların İncelenmesi .....	50

<b>4. BATARYALARDA ALT HARMONİKLERİN İNCELENMESİ .....</b>	<b>55</b>
4.1 Tahrik Akımı Ve Voltaj Cevabının Fourier Dönüşümü ile Alt Harmoniklerine Ayrıştırılması .....	57
4.2 Kurşun Asit Akülerde Alt Harmonik Deneyleri.....	60
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>73</b>
<b>EK A: Basit Devre Elemanlarının Empedans Hesaplamaları .....</b>	<b>79</b>
<b>EK B: Galvanostatik Yöntem ile üretilen 1 Hz akımı ve Voltaj cevabı .....</b>	<b>91</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>93</b>



## KISALTMALAR

<b>AGM</b>	:Absorbed Glass Mat (Cam Elyaf Seperatörlü Kuru Akü)
<b>CHA</b>	:Charge (Şarj)
<b>CPE</b>	:Constant Phase Element (Sabit Faz Elemanı)
<b>DCH</b>	:Discharge (Deşarj)
<b>DOD</b>	:Depth of Discharge (Deşarj Derinliği)
<b>EEC</b>	:Electrochemical Equivalent Circuit (Elektrokimyasal Eşdeğer Devre)
<b>EFB</b>	:Enhanced Flooded Battery (Geliştirilmiş Sulu Batarya)
<b>EIS</b>	:Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi)
<b>KK</b>	:Kramers-Kronig
<b>MAPE</b>	:Mean Absolute Percentage Error (Ortalama Mutlak Yüzde Hata)
<b>SLI</b>	:Starting Lighting Ignition (Marş Basma Aküsü)
<b>SOC</b>	:State of Charge (%) (Şarj Durumu)
<b>SOH</b>	:State of Health (%) (Sağlık Durumu)
<b>ZARC</b>	:Sabit faz elemanı (CPE) ve direnç (R) paralel devresi



## SEMBOLLER

<b>C<sub>n</sub></b>	:Nominal Kapasite (Ah)
<b>F<sub>TR</sub></b>	:Geçiş Frekansı (Hz)
<b>I<sub>n</sub></b>	:Nominal Deşarj Akımı (A) (C <sub>n</sub> /20h)
<b>R<sub>i</sub></b>	:İç Direnç ( $\Omega$ )
<b>U<sub>c</sub></b>	:Şarj Voltajı (V)
<b><math>\chi^2</math></b>	:Ki-Kare
<b>Z<sub>Re</sub></b>	:Reel Empedans ( $\Omega$ )
<b>Z<sub>Im</sub></b>	:İmajiner Empedans ( $\Omega$ )
<b><math>\Phi</math></b>	:Akım ile Gerilim Arasındaki Faz Kayması (Derece)
<b><math>\phi</math></b>	:Sabit Faz Elemanı
<b>H</b>	:Entalpi (kJ)
<b><math>\Delta H</math></b>	:Entalpi Farkı (kJ)
<b>G</b>	:Gibb's Serbest Enerjisi (kJ)
<b><math>\Delta G</math></b>	:Gibb's Serbest Enerji Farkı (kJ)
<b>T</b>	:Sıcaklık (K)
<b>R</b>	:Evrensel Gaz Sabiti (8.314 J/K.mol)
<b>S</b>	:Entropi (kJ/K)
<b><math>\Delta S</math></b>	:Entropi Farkı (kJ/K)





## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1:</b> Kurşun asit batarya bileşenlerinin termodinamik özellikleri .....	<b>16</b>
<b>Çizelge 2.2:</b> Örnek bir kurşun asit akü elektrotunda kullanılan hammaddeler.....	<b>22</b>
<b>Çizelge 2.3:</b> Elektrik elemanların empedansı. ....	<b>35</b>
<b>Çizelge 3.1:</b> $\chi^2$ Değerleri ve modellerin hata oranları (80% SOC, 20% SOH örneği). ....	<b>51</b>
<b>Çizelge 4.1:</b> Akım ve voltaj alt harmoniklerinin güçlerinin temel frekans gücüne oranları. ....	<b>58</b>
<b>Çizelge 4.2:</b> İletilen 1 Hz sinyalinin gücünün iletilen toplam güce oranı.. ....	<b>60</b>
<b>Çizelge B.1:</b> 1 Hz'de Üretilen Deneysel Veriler ve Fourier Dönüşümü. ....	<b>91</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Şarj edilebilir batarya endüstrisinin kimyalarına göre yüzdesel büyüklükleri. ....	5
Şekil 1.2: Sekonder batarya market büyüklükleri.....	6
Şekil 1.3: Otomobil bataryası gerilim ölçüm sistemlerine bir örnek.....	7
Şekil 1.4: Kurşun asit akü elektrolit yoğunluk ölçüm cihazları.....	8
Şekil 1.5: İç direnç ölçüm cihazları. ....	9
Şekil 2.1: 12V Araç aküsü.....	13
Şekil 2.2: Monoprotik elektrolit ayrışmasına göre molarite ve derişime bağı açık devre gerilimi. ....	18
Şekil 2.3: Deneysel veriler ile monoprotik asit yüzey voltajı karşılaştırması. ....	18
Şekil 2.4: Kurşun asit akü hücresi şarj ve deşarj reaksiyonları .....	19
Şekil 2.5: (0,002 – 20) Molal arası aktivite sabiti $\gamma_{\pm}$ değişimi. ....	20
Şekil 2.6: (0,002 – 20) Molal arası $\alpha_{H_2O}$ değişimi. ....	20
Şekil 2.7: Diprotik asit kabulüne göre molarite ve asit yoğunluğuna karşı açık devre gerilimi. ....	21
Şekil 2.8: Monoprotik ve diprotik asit çözünümü gerilimlerinin teorik hesaplamaları ile deneysel veriler arasındaki sapmalar. ....	21
Şekil 2.9: Sabit iç direnç üzerinden farklı akımlarda okunması gereken gerilim değerleri. ....	24
Şekil 2.10: Sabit akım şarj ve deşarj anlarındaki voltaj grafikleri.....	25
Şekil 2.11: Teorik, sabit iç direnç ve deneysel voltaj verilerinin karşılaştırması. ....	25
Şekil 2.12: Cilalanarak hazırlanmış PAM örneklerinin geri saçılımlı SEM görüntüleri (a) 6 çevrim sonunda (b) 12 çevrim sonunda.....	27
Şekil 2.13: Örnek R-C devresi Nyquist diyagramı.....	30
Şekil 2.14: Örnek R-C devresinin Bode diyagramları.....	30
Şekil 2.15: İdealize edilmiş bir kurşun asit bataryanın empedans analiz cevabı.....	32
Şekil 2.16: Kurşun asit bataryanın empedans analiz cevabı.....	32
Şekil 2.17: Kurşun asit batarya eşdeğer devre modeli 1.....	36
Şekil 2.18: Kurşun asit batarya eşdeğer devre modeli 2.....	37
Şekil 3.1: Empedans analizi ve batarya yaşlandırma düzeneği. ....	39
Şekil 3.2: Farklı doluluk ve sağlamlık değerlerinde empedans analizi gerçekleştirme deney akış şeması.....	42
Şekil 3.3: (a)Yeni bir akünün farklı doluluk oranlarındaki empedans cevabı. (b) Yüksek frekans bölgesi detay görünümü. ....	43
Şekil 3.4: (a) Yarı ömründeki bir akünün farklı doluluk oranlarındaki empedans cevabı. (b) Yüksek frekans bölgesi detay görünümü.....	44
Şekil 3.5: (a) Ömrünü tamamlamış bir akünün farklı doluluk oranlarındaki empedans cevabı. (b) Yüksek frekans bölgesi detay görünümü. ....	44
Şekil 3.6: Farklı doluluk ve sağlamlık oranlarındaki akünün geçiş frekansındaki iç direnç değişimi.....	45

<b>Şekil 3.7:</b> (a) R-L-C Basit devre elemanlarından oluşan model (b) Warburg devre elemanı geliştirilmiş Randles devresi (c) Sabit faz elemanları ile temsil edilen çift elektrotlu model. (d) İletim hattı ve sabit faz elemanları ile temsil edilmiş önerilen model .....	<b>48</b>
<b>Şekil 3.8:</b> Değişken elektrolit yoğunluğu içerisindeki difüzyonu temsil eden iletim hattı devre modeli.....	<b>49</b>
<b>Şekil 3.9:</b> Nyquist ve Bode gösterimleri üzerinden deneysel veriler ve model uyumları. ....	<b>50</b>
<b>Şekil 3.10:</b> 4 farklı eşdeğer devre modelinin farklı sağlamlık ve doluluk oranlarındaki akülerde empedans analizi ile uyumu. ....	<b>52</b>
<b>Şekil 3.11:</b> (a) SOH 100% (b) SOH 70% (c) SOH 40% (d) SOH 10%.....	<b>53</b>
<b>Şekil 3.12:</b> Farklı devre modellerinin ortalama MAPE değerlerinin sağlamlığa göre değişimi. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
<b>Şekil 4.1:</b> 1 Hz Lissajous eğri örneği.....	<b>55</b>
<b>Şekil 4.2:</b> 1 Hz akım sinyalinin zamana karşı değişimi.....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.3:</b> 1 Hz voltaj cevabının zamana karşı değişimi.....	<b>56</b>
<b>Şekil 4.4:</b> Örnek zaman serisi, yapılan Fourier dönüşümü sonrası spektrumundaki iz düşümü. ....	<b>57</b>
<b>Şekil 4.6:</b> Voltaj cevabı için Fourier dönüşüm sonucu.....	<b>58</b>
<b>Şekil 4.5:</b> Uygulanan akım için Fourier dönüşüm sonucu.....	<b>58</b>
<b>Şekil 4.7:</b> 128'er noktadan oluşan farklı hane sayılarındaki 5 farklı sinüs eğrisinin karşılaştırması.....	<b>59</b>
<b>Şekil 4.8:</b> Alt harmonik genliklerinin okunan sinyalin keskinliğine göre değişimi. .	<b>60</b>
<b>Şekil 4.9:</b> Uygulanan frekansa göre alt harmonik genliklerinin dağılımı. ....	<b>62</b>
<b>Şekil 4.10:</b> Tam dolu ve yeni bir aküde alt harmoniklerin toplam gücünü temelsinyalin gücüne oranı. ....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.11:</b> Yeni bir akünün farklı doluluk oranlarındaki alt harmonik genliklerinin toplam güce oranı. ....	<b>63</b>
<b>Şekil 4.12:</b> Tam dolu akünün farklı frekanslardaki empedans analiz sinyaline ürettiği voltaj cevabı. ....	<b>64</b>
<b>Şekil 4.13:</b> Yeni bir akünün alt harmonik genlikler toplamının doluluğa göre değişimi. ....	<b>65</b>
<b>Şekil 4.14:</b> %90 SOH akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi. ..	<b>66</b>
<b>Şekil 4.15:</b> %60 SOH akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi. ..	<b>66</b>
<b>Şekil 4.16:</b> %10 SOH akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi. ..	<b>67</b>
<b>Şekil 4.17:</b> Ömrünün sonundaki akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi. ....	<b>68</b>
<b>Şekil A.1:</b> R-C Seri Devre Nyquist Diyagramı.....	<b>79</b>
<b>Şekil A.2:</b> R-C Seri Devre Modülüs ve Faz Bode Diyagramları.....	<b>79</b>
<b>Şekil A.3:</b> R-C Paralel Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>80</b>
<b>Şekil A.4:</b> R-C Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları .....	<b>680</b>
<b>Şekil A.5:</b> R-L Seri Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>681</b>
<b>Şekil A.6:</b> R-L Seri Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları .....	<b>81</b>
<b>Şekil A.7:</b> R-L Paralel Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>82</b>
<b>Şekil A.8:</b> R-L Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları.....	<b>82</b>
<b>Şekil A.9:</b> L-C Seri Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>83</b>
<b>Şekil A.10:</b> L-C Seri Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları .....	<b>83</b>
<b>Şekil A.11:</b> L-C Paralel Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>84</b>
<b>Şekil A.12:</b> L-C Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları.....	<b>84</b>
<b>Şekil A.13:</b> R-L-C Seri Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>85</b>

<b>Şekil A.14:</b> Seri R-L-C Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları .....	<b>85</b>
<b>Şekil A.15:</b> R-L-C Paralel Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>86</b>
<b>Şekil A.16:</b> R-L-C Paralel Devresi Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları ....	<b>86</b>
<b>Şekil A.17:</b> Randles Devresi Nyquist Diyagramı .....	<b>87</b>
<b>Şekil A.18:</b> Randles Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları .....	<b>88</b>
<b>Şekil A.19:</b> Elektrod Kaplama Eşdeğer Devresi Nyquist Diyagramı.....	<b>89</b>
<b>Şekil A.20:</b> Elektrod Kaplama Eşdeğer Devresi Faz ve Modülüs Bode Diyagramı .	<b>89</b>





## **BATARYALARDA EMPEDANS ANALİZİNE DAYALI DOLULUK ORANI, SAĞLAMLIK VE FONKSİYONELLİK TAKİBİ YÖNTEMLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ**

### **ÖZET**

Ulaştırma sektörü üzerindeki giderek artan emisyonları düşürme baskısı, içten yanmalı motorlardan çok daha verimli olan elektrik motorlarının araç çekiş sistemine çeşitli seviyelerde entegrasyonunu zorunlu hale getirmiştir. Araçlarda bulunan elektrik motorları güçlendikçe, farklı batarya teknolojilerinin araçlara entegrasyonu giderek artmaktadır. Bataryaların giderek daha yoğun kullanıldığı bir başka alan ise, yenilenebilir enerji kaynaklarının dalgalı enerji üretimini dengelemek amacı ile şebekeye entegrasyonudur.

Elektrikli araçlar veya taşınabilir elektronik ürünler gibi enerji yoğunluğunun birincil öncelikte olmadığı bir çok alanda kurşun asit bataryalar; görece düşük maliyetleri, zorlu çevre şartlarına olan yüksek dayanımı ve %95'in üzerinde geri dönüşüm oranı ile hala yeni batarya teknolojileri için zorlayıcı bir rakip olma özelliğini korumaktadır. Geçmişte kurşun asit aküler araçlarda ve kesintisiz güç kaynaklarında tam dolu halde tutulmakta ve sadece marş basma anında ya da elektrik kesintisinde barındırdığı elektrokimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmesi beklenmekte idi. Kurşun asit akülerin yeni kullanılmaya başlandığı mikro hibrit araçlar, enerji depolama uygulamaları gibi alanlarda ise kurşun asit aküler üzerinde sürekli olarak şarj ve deşarj çevrimleri gerçekleşmekte bu yeni çalışma koşulları da bataryanın doluluk ve sağlamlık bilgilerini yüksek doğruluk ile elde etmeyi kritik hale getirmektedir.

Tez çalışmasının ilk bölümünde, mikro hibrit araçlar için üretilen geliştirilmiş kurşun asit aküler farklı doluluk ve sağlamlık oranlarında empedans analiz yöntemi ile incelenmiş ve elde edilen empedans değerlerinin değişimi ile doluluk ve sağlamlık arasındaki bağıntılar araştırılmıştır. Test örneği kurşun asit akü, CENELEC standartlarına göre yaşlandırılmış ve her yaşlanma seviyesinde ayrı ayrı tüm doluluk oranları için reel ve imajiner empedanslar ile faz kayması parametrelerinin değişimi 10kHz ile 1 mHz arasında kayıt altına alınmıştır. Empedans analiz sonuçlarını yorumlamak için literatürde daha önce kullanılmış basit devre elemanlarından oluşan, Warburg devre elemanına sahip ve sabit faz elemanına paralel bir direncin elektrotları temsil ettiği 3 farklı eşdeğer devre modeli dikkate alınmıştır. Deneylede kullanılan geliştirilmiş kurşun asit akü, elektrotlarına eklenen karbon katkılandırma sonucu öncüllerine göre daha yüksek gözeneklilik seviyesine ve bu sayede daha yüksek deşarj gücü ve dinamik şarj kabul seviyelerine sahiptir. Literatürdeki kurşun asit devre modellerine ilaveten bu yeni nesil kurşun asit aküdeki yüksek gözenekli elektrotları modelleyebilmek için iletim hattı devre elemanı devre modeline eklenerek, literatürdeki diğer modellere oranla tüm doluluk ve sağlamlık oranlarında daha yüksek bir doğruluk ile empedans analiz sonuçlarına uyum sağlayabilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde, empedans analiz deneyleri sırasında uygulanan akıma karşı elde edilen voltaj cevabından oluşan Lissajous grafikleri her bir frekansın periyodu için 128 noktada kayıt altına alınmış ve bu veriler uygulanan frekansa bağlı

olarak zamana karşı iki ayrı veri seti haline getirilmiştir. Hem uygulanan akımın hem de elde edilen voltaj cevabının Fourier dönüşümleri yapılarak oluşan alt harmonikler incelenmiş ve uygulan sinyalin ile elde edilen sinyalin alt harmoniklerinin gücünün toplam sinyal güçlerine oranları farklı doluluk ve sağlamlık oranları için kayıt altına alınmıştır. Tüm doluluk ve sağlamlık değerleri için, 80mHz civarında temel frekansa oran ile alt harmoniklerin toplam gücünde ani artışı gözlemlenmiştir. Buna ilaveten, frekans düşükçe AC sinyalin DC karakteristiğe bürünmesi ve bunun da batarya doluluk oranlarını değiştirmesinden ötürü ve batarya tam dolu hali ile %50'nin altına düşen doluluk oranlarında alt harmoniklerin gücünde yükselme gözlemlenmiştir.

Yeni bir analiz yöntemi olan alt harmonik güçlerinin uygulanan temel frekansa oranı ve bu oranın doluluk ve sağlamlık ile nasıl değiştiği gözlemlenmiştir. Belli frekanslarda alt harmoniklerin toplam gücünün temel frekansın gücüne oranının, eğer doluluk biliniyor ise sağlamlık, sağlamlık biliniyor ise de doluluk tahmini yapmak için kullanılabileceği görülmüştür.





# **ON THE COMPATIBILITY OF ELECTRIC EQUIVALENT CIRCUIT MODELS FOR ENHANCED FLOODED LEAD ACID BATTERIES BASED ON ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

## **SUMMARY**

Vehicle emission regulations have been forcing the automotive industry worldwide to reduce its carbon footprint. Environmentally friendly, full electric and plug-in hybrid vehicles are gaining popularity and their sales numbers increase each year but due to limited sales volumes, their effect on total fleet emission reduction is limited. The trend in the mass market is also progressing in the same direction and as a result, fuel-efficient micro-hybrid vehicle sales are also gaining popularity. According to market research, total micro-hybrid vehicle sales will increase from 8.8 million in 2013 to 55.3 million in 2022. Lead-acid batteries are still unrivaled for micro-hybrid vehicles as well as conventional vehicles due to their robust and safe design, low-cost raw materials, mature and cost optimized manufacturing process, and already established efficient recycling processes.

A lead acid car battery designed for a micro-hybrid vehicle should have additional duties over a standard battery designed only for starting, lighting, and ignition (SLI) applications. A micro-hybrid vehicle battery should be able to supply energy during idle engine stop periods. It can be charged at high current rates during regenerative braking or even it may help the engine to boost acceleration via alternator/generator. To achieve these new duties, some breakthrough improvements have been adapted to lead acid batteries. Newly developed carbon additives have been applied to negative electrodes to increase the cyclic ability and dynamic charge acceptance. Electrode grids have been designed with computer-aided optimization techniques to minimize voltage loss at high current rates without increasing the grid weight. High porous and low tortuous separators with low electric resistances are now commercially available and they have been utilized in lead acid batteries to improve their electrical performance such as increased cyclic endurance and higher dynamic charge acceptance. These new type lead acid batteries are called enhanced flooded batteries (EFB). EFB can last much longer than that of regular flooded lead acid batteries under the high electrical stress of micro-hybrid vehicles. Unlike conventional vehicles, micro-hybrid vehicles utilize lead-acid batteries in a partial state of charge (SOC) to capture energy during the regenerative braking. The electronic control unit of the micro-hybrid vehicle should know the battery SOC to decide to stop the engine or not and to decide the charging current during deceleration. Therefore, in recent studies rival lead acid battery technologies have been focusing to understand the SOC of the battery inside the micro-hybrid vehicles. There are several conventional SOC prediction techniques which are used for SLI batteries such as open circuit voltage measurement, electrolyte density measurement, and internal resistance measurement. In the lifetime of a lead acid battery, various electrochemical degradation processes like sulphation, acid stratification, grid corrosion, etc. could occur. These degradation processes can result in changes in the crystallographic structure of battery materials, influencing electrode potentials. Thus, it usually misleads the end user or car electronic

control unit to get an idea about exact SOC from open circuit voltages. Similar to SOC prediction based on open circuit voltage, SOC prediction based on electrolyte density has some shortcomings as well. As the battery gets older acid density may increase because of active material affusion from plates. Stratification of electrolyte decreases the density on the top while it increases at the bottom of the cell and finally as all other substances density of electrolyte is a function of temperature which varies in a broad range inside the car hood.

Beside these fast but not accurate methods, there are numerous theoretical studies that explain electrochemical degradation processes of a lead acid battery to understand their SOC and state of health (SOH) levels in the literature. Most of these works are based on highly non-linear and complex equations based on the underlying physics of an electrochemical cell. Usually, these models need more time to simulate. If there is a need of SOC or SOH information in a real-time simulation faster method with high prediction accuracy become a necessity. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a technique that has a potential to identify the SOC and SOH of a lead acid battery if data sets have been interpreted with a convenient electric equivalent circuit (EEC) model. Besides SOC and SOH predictions, another reason to use an EEC for energy storage unit of an automobile has emerged in recent years. Batteries are increasingly incorporated into the complex electronic system of a car as hybrid powertrain systems are getting more complicated. The resulting electronic and electrochemical combined systems need to be analyzed as a whole. EEC is an easier and efficient way of representing a battery which is in interaction with other electronic components of a hybrid powertrain in a simulation environment.

EEC models have been widely used to interpret the inner dynamics of all type of batteries. In addition to material researches, they also have been used to estimate SOC and SOH values of batteries in combination with different methods. In this thesis, four EEC models are considered for EFB which three of these are widely used for lead acid batteries in the literature. Impedance and phase prediction capabilities of models throughout a frequency spectrum from 1 mHz to 10 kHz are compared with those of experimental results to investigate their consistency with the data. The battery is charged, discharged, and aged according to CENELEC standards for lead-acid batteries designed for micro hybrid vehicles. These standards imitate a lifetime of a micro hybrid vehicle battery under high current partial cycling. Impedance tests are repeated between different charge and health states until the end of the battery's lifetime. Before interpreting the impedance analysis results, pure real internal resistances have been obtained in the high-frequency region of the spectrum where the capacitive and inductive related imaginary part is zero at the exact transition frequency. It is seen that the battery internal resistance increase wrt. SOC is very limited at higher SOH though the relation between SOC and internal resistance become stronger as the battery ages.

It is seen that adding transmission line elements to mimic the high porous electrode-electrolyte interface to a double parallel constant phase element resistance model (ZARC) can increase the model data representing capability by 100%. The mean average percentage error (MAPE) of the conventional model with respect to data is 3.2% while the same value of the transmission line added model found as 1.6%. The results can be helpful to represent an EFB in complex simulation environments, which are used in automobile industry.

In the second part of the thesis, Lissajous graphs have been recorded during the EIS experiments. 128 voltage and current points have been logged for each frequency point through a broad SOH and SOC range for an EFB battery. Following the data logging procedure, applied current and observed voltage data have been transformed to Fourier domain to understand whether the signal contains only a single frequency which is the applied one or is there any sub-harmonic frequencies inside the applied signal. It is seen that 99.75% of the applied current consist of the frequency that is applied. On the other hand, voltage response Fourier transforms shows that subharmonic signals inside the voltage readings can be as high as 18% depending on the SOC and SOH values of the battery. Subharmonic signals are making a local peak around 80 mHz for all the SOC and SOH values and the level of this peak is changing with respect to SOC and SOH values. Batteries that are fully charged shows much higher subharmonic responses due to overcharging at low frequency region. In addition to those finding, as the frequency decreases sub harmonic signals are gaining strength and this behavior is becoming dominant as the SOH decreases.

The method of subharmonic analysis for the batteries is presented and applied for the first time in this thesis. It is seen that; sub harmonic signals contain valuable information that is not accessible by standard EIS analysis. Most of the informative data is obtained between 60mHz to 100mHz makes subharmonic analysis a faster method with respect to EIS which gives informative results in lower frequency for the lead acid batteries.



## 1. GİRİŞ

İnsanoğlunun enerji depolama serüvenini elektriksel enerji depolamadan başlatacak olursak Benjamin Franklin'in 1749'da batarya terimini ilk kullandığı ve elektrik enerjisini bir dizi kapasitörün içine depolayabildiği yapıdan başlamak gerekir. Günümüzde ise "batarya" teriminin, içerisinde barındırdığı kimyasal bileşenlerin enerjisini indirgenme ve oksidasyon reaksiyonları (RedOx) ile doğrudan elektrik enerjisine çevirebilen yapılara verilen genel bir isme dönüştüğü görülmektedir. Batarya kelimesinin kapsamını, RedOx reaksiyonları sonucu üretilen elektrik enerjisi olarak sınırlayacak olursak da elektrokimyasal anlamda enerjiyi depolayan ilk sistem olan Alessandro Volta'nın 1791'de sonuçlarını yayımladığı 1800 yılında da ilk çalışan örneğini ürettiği bakır – çinko pilini başlangıç olarak kabul etmek gerekir. Tersinir bir reaksiyon ile barındırdığı enerji bittikten sonra tekrar şarj edilebilen ilk batarya sistemi ise 1859'da Gaston Planté'nin bulduğu elektrokimyasal yapı olan Kurşun asit bataryalardır. Bu sistemde kurşun ve kurşun sülfat elektrotlar, reaksiyona katılarak deşarj oldukça tükenen sülfürik asit çözeltisi içerisine daldırılmıştır. Kurşun asit bataryalar günümüzde temel çalışma prensipleri açısından 1859'daki halinden çok da fazla değişmemiş olarak kullanılmakta ve elektrokimyasal anlamda enerji depolama altyapımızın temelini oluşturmaya devam etmektedirler. 1899 yılında o ana kadar çalışan bataryalardaki asidik elektrolit ortamının aksine ilk defa alkali ortamda çalışan Nikel ve Kadmiyum elektrotlara sahip elektrolit olarak da potasyum hidroksit kullanan Nikel Kadmiyum (NiCd) bataryalar Waldemar Jungler tarafından bulundu. Ni-Cd bataryalar enerji yoğunluğu olarak kurşun asit bataryalardan üstün olsalar da kadmiyum'un kurşuna göre daha az bulunan bir element olmasından ötürü maliyet avantajı sunamadıkları için kullanım alanları görece kısıtlı kalmıştır.

Günümüze yaklaştıkça batarya endüstrisi daha uzun çevrim ömrü, daha yüksek enerji ve güç yoğunluğu ve belki de en önemlisi yaygın kullanım için düşük maliyet kavramlarının çevresindeki arayışını sürdürmüştür. Bu çerçevede uzay çalışmalarında kullanılmak üzere tasarlanmış olan Nikel – Hidrojen bataryalarının, tersinir batarya yapısındaki elektrotlara uyarlanmış hali olan ve Hidrojeni bileşik haline getirerek

elektrot içerisinde tutan Nikel Metal Hidrür bataryalar (Ni-MH), 1989 yılında tüketicilerin erişimine sunulmuştur. Ni-MH bataryalar Ni-Cd bataryalara göre daha da yüksek çevrim ömrü ve enerji yoğunluğu sunmak ile beraber kadmiyum barındırmaması sebebi ile daha çevreci olarak kabul edilebilir bir batarya türü olmuştur. Ancak metal yapısında barındırdığı kobalt elementinin maliyeti birim fiyatlarının beklenildiği kadar düşmemesine sebep olmuş ve genelde çok büyük çaplı uygulamalarda tercih edilmeyerek taşınabilir elektronik alanında ve bazı hibrit araç modellerinde kullanım imkânı bulmuştur.

Elektrokimyasal batarya yapılarında elektrik enerjisini üretecek olan elektronu bir elektrottan diğerine taşıyacak iyonun moleküler ağırlığı ne kadar az olur ve iki elektrot arasındaki potansiyel fark ne kadar yüksek olur ise tasarlanan elektrokimyasal sistemin de enerji yoğunluğunun o kadar yüksek olacağı öteden beri bilinmekte idi. Elektronu taşıyan yapıya bakıldığında kurşun asit bataryalarda kurşun iyonu, Ni-Cd bataryalardaki kadmiyum iyon, Ni-MH bataryalarda ise Nikel iyonu araştırmacıları toplam iyon yoğunluğunu minimize etmek için en hafif metal olan Lityum temelli bir batarya yapmaya yöneltmiştir. İlk çalışmalar 1912 başlarında Lewis ve ekibi ile başladı uzun bir araştırma fazından sonra ilk örnek primer lityum (Li) piller 1970'lerde tüketicilerin erişimine sunuldu. 1980 başlarında anot ve katot yapılarıdaki ard arda elde edilen gelişmeler ilk şarj edilebilir Lityum İyon (Li-Ion) hücre örneklerinin 1985 yılında çıkması ile sonuçlandı. 1991 yılında ise Sony tarafından son tüketiciye ilk defa ulaştırıldı. Lityum İyon şarj edilebilir hücreler şu ana kadar bulunan en yüksek enerji yoğunluğundaki yapılar olmak ile beraber farklı anot, katot ve elektrolit yapılarına sahip hücre alt türevleri çok farklı enerji, güç ve çevrim ömrü özellikleri sergileyebilmektedirler.

18. yüzyıldan günümüze kadar gelişiminden kısaca bahsettiğimiz batarya sistemleri elektriğin bir prizden sağlanmadığı veya tüketicinin hareket halinde olduğu her yerde jeneratörlere alternatif ya da jeneratör ile beraber kullanılabilirler. Bunun yanı sıra oksijen bulunmayan dolayısı ile yanma reaksiyonu ile anlık enerji üretilemeyen uzay, denizaltı gibi ortamlarda ya da hacimsel olarak jeneratör benzeri yapılar kullanmaya elverişli olmayan cep telefonu, diz üstü bilgisayar gibi uygulamalarda bataryalar temel enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

Bataryalar doğrudan enerji dönüşümü yapan sistemler oldukları için içten yanmalı sistemlerin tabii olduğu "Carnot Çevrimi" limitlerinin üzerinde verimlere ulaşabilirler.

Bataryanın kimyasına, doluluk oranına, birim alandan ne kadar enerji çekildiği gibi faktörlere göre %60 ila %95 arasında verimlerde çalışırlar. Enerji yoğunlukları henüz fosil yakıtlar ile karşılaştırılamasa da yüksek verimli elektrik motorları ile kullanılmaları durumunda ulaşım için de giderek artan bir öneme sahip olmaktadır.

## 1.1 Primer ve Sekonder Bataryalar

Barındırdıkları kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine sadece bir kere çevirebilecek şekilde tasarlanmış dolayısı ile tersinir reaksiyona girmeyen ve şarj edilemeyen elektrokimyasal yapılar primer bataryalar olarak adlandırılır. Gündelik hayatta kullandığımız alkalın bataryalar, ilk elektrokimyasal deney düzeneklerinde kullanılan Lechancé hücresi, gümüş çinko bataryalar, saatlerimizde kullandığımız düğme şeklindeki lityum piller primer bataryalara örnektirler. Birkaç saniye boyunca binlerce amper üretmesi beklenen bir torpido bataryası ile bir duvar saatini yıllarca çalıştırabilen bir küçük pil yine birer primer batarya örneğidir. Kullanım alanlarındaki farklılıklarından dolayı primer bataryaların kimyası ve mekanik tasarımı oldukça farklılık gösterebilmektedir. Primer bataryalarda çevrim ömrüne bağlı yaşlanmışlık ile ilgili bir kavram kullanılamayacağından şarj edilemeyen bu batarya türleri, tezin kapsamı dışındadır.

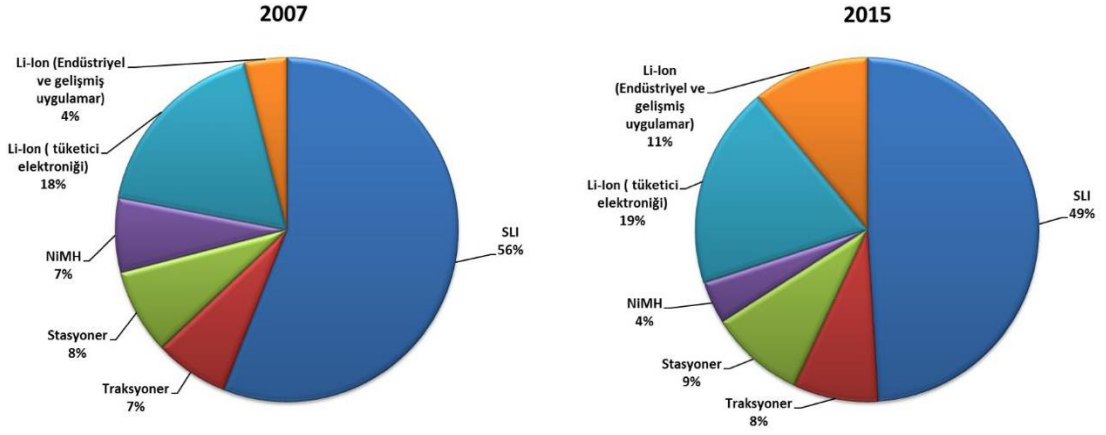
Elektrik üretirken içerisinde gerçekleşen reaksiyonların tersi yöne de gerçekleşebildiği ve bu sayede tekrar şarj edilebilen bataryalar, sekonder bataryalar olarak adlandırılır. Birçok tersinir batarya reaksiyonu olmak ile beraber ticari anlamda yaygın olarak kullanılanların başlıcaları kurşun asit, nikel metal hidrür, nikel kadmiyum ve lityum iyon batarya teknolojileridir. Primer bataryalara benzer olarak tekrar şarj edilebilir bataryalar da çok farklı kullanım alanlarına sahiptirler. Bu sebeple her bir sekonder batarya alt kimyası kendi içerisinde birçok üretim ve tasarım farklılığına sahiptir. Onlarca farklı tipte tersinir reaksiyona sahip elektrokimyasal hücre olmak ile beraber Kurşun Asit, Nikel Kadmiyum, Nikel Metal Hidrür ve Lityum İyon tipleri hemen hemen dünyada kullanılan şarj edilebilir bataryaların tamamını temsil etmektedirler.

## 1.2 Dünya Batarya Endüstrisine Kısa Bir Bakış

Yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonu vermeye uygun, eşlenik anot katot kimyaları ile farklı batarya teknolojileri geliştirilmiştir. Kurşun asit, Lityum İyon, Nikel Metal hidrür, Nikel Kadmiyum, Alkaline, Sodyum Sülfür ve bunlar gibi batarya kimyaları ile farklı güç ve enerji yoğunluklarında, farklı uygulama alanlarında ve çevrim ömürlerinde bataryalar tasarlanmaktadır. Tüm bu batarya teknolojilerinin temel amacı enerji tüketen sisteme mümkün olan en uzun süre boyunca istenen güç oranı ile içinde barındırdığı enerjiyi verebilmek ve tekrar şarj edildikten sonra bu işlemi en yüksek sayıda tekrarlayabilmektir. Bu amaçla bütün batarya teknolojileri ve onları üreten firmalar birbirleri ile rekabet halinde kendi ürettikleri batarya sistemlerinin özelliklerini geliştirme yarışını içermektedirler.

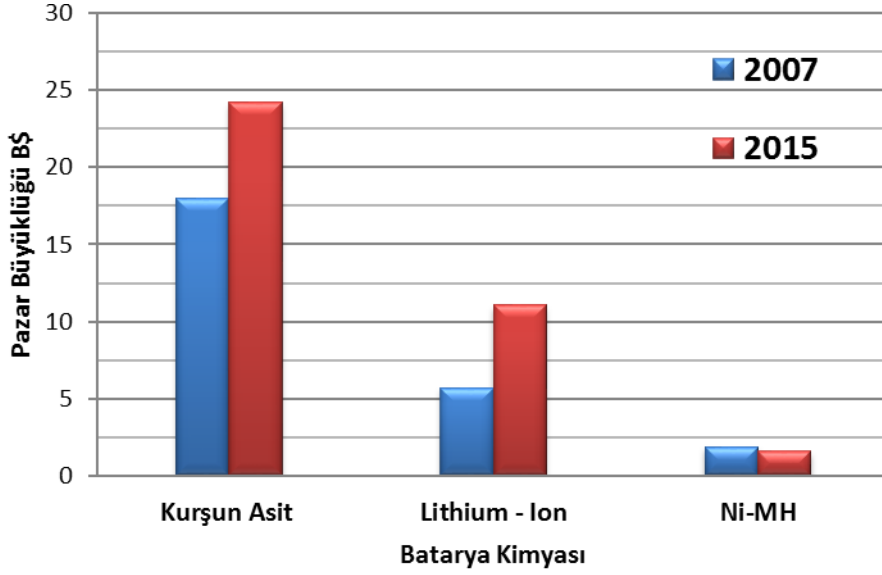
Kullanılmaya başlamasından yüz yıldan fazla bir süre geçmiş olmasına, kendisinden daha yüksek çevrim sayısına, daha fazla enerji ve güç yoğunluğuna erişen teknolojilerin varlığına rağmen elektrokimyasal enerji depolama sistemlerini ekonomik anlamda market büyüklüğü bakımından en yüksek oranla hakim olan batarya teknolojisi hala kurşun asit bataryalardır. Bu gerçeğin temel sebebi birim fiyat başına en çok enerji ve gücün büyük bir fark ile hala bu teknolojiye elde edilebilmesidir. Kurşunun yüksek atom ağırlığına rağmen rahatlıkla bulunabilen bir element olması kurşun asit bataryaların da fiyatını diğer teknolojilere göre daha rekabetçi seviyelerde tutabilmiştir. Kurşun asit bataryalar uzun süredir bilinen ve kullanılan, çok özel bazı uygulamalar dışında enerji yoğunluğu anlamında teknolojik olgunluk dönemine ulaşmış, ancak güç yoğunluğu ve ömür bakımından sürekli gelişmekte olan bir teknolojidir. Li-Ion bataryaların aksine zor şartlarda kullanıma daha elverişli olması kurşun asit bataryaları otomotiv, denizcilik, paletli taşımacılık gibi endüstrilerde avantajlı kılmaktadır. Enerji yoğunluğunun çok önemli olmadığı bazı istasyon gibi sabit uygulamalarda ise uygun üretim maliyetinden dolayı diğer batarya teknolojilerine göre daha fazla tercih edilmektedir fakat enerji yoğunluğunun önemli olduğu her türlü taşınabilir elektronik aletlerde, elektrikli araçlarda, uydu sistemleri ve diğer uzay uygulamaları ile askeri birçok uygulamada Li-Ion bataryalar kurşun asit sistemlere göre daha hafif oldukları için tercih edilmektedirler. Nikel metal hidrür bataryalar ise 80'li yılların sonunda alkaline bataryalar yerine kullanılmaya başlamış Li-Ion bataryaların ekonomik olarak üretilebilir hale gelmesinden itibaren ise hızla pazar payını kaybetmiştir.





**Şekil 1.1** : Şarj edilebilir batarya endüstrisinin kimyalarına göre yüzdesel büyüklükleri.

Ekonomik ölçekte bakıldığında, Şekil 1.1’de görülebileceği üzere dünyada üretilen toplam sekonder batarya hacminin yarıya yakını araçlarda motor ateşleme, ışıklandırma gibi amaçlar için kullanılan, Türkçede starter akü olarak adlandırılmış SLI (starting – lighting – ignition) bataryalardır [1]. Geri kalan batarya satış hacminin de önemli bir bölümü derin deşarja dayanıklı, ana güç kaynağı uygulamalarında kullanılan İngilizce tractionary kelimesinden türetilmiş “traksiyoneryer” ve yedek güç kaynağı ya da şebeke düzenleme gibi uygulamalarda kullanılabilen yine İngilizce “stationary” kelimesinden türetilmiş “stasyoneryer” kurşun asit akülerdir. Bu üç farklı kullanım amacına göre üretilmiş farklı tiplerde ancak hepsi kurşun asit kimyasına dayalı bataryalar dünyadaki toplam batarya tüketiminin üçte ikisini karşılamaktadır. 2012 yılında yayımlanan bir market analizine göre 2015 yılında, sadece otomotiv endüstrisinde kullanılan kurşun asit bataryaların üretici açısından sektör büyüklüğü 15,4 milyar dolar ve son kullanıcı açısından ise bunun iki katına yakın olacağı belirtilmektedir [2].



**Şekil 1.2 :** Sekonder batarya market büyüklükleri.

İnsan sağlığına zararlı elektrot yapılarına ve çok asidik bir elektrolite sahip olmasına rağmen %99 üzerinde [3] geri dönüştürülebilir yapıda olan bu alt bileşenler kurşun asit akülerin rakiplerinde olmayan en önemli avantajlarından bir diğeridir. Bu iki rakipsiz özelliğinden ötürü şarj edilebilir batarya sektörünü kurşun asit aküler Şekil 1.2’de görülebileceği üzere hem ekonomik ölçekte hem de toplam depolanan enerji sığası bakımından hakim teknoloji olmuştur. Tezin geri kalan bölümünde yapılan çalışmalar da bu gerekçeler ile kurşun asit aküler üzerine yoğunlaşacaktır.

### 1.3 Kurşun Asit Bataryalarda Doluluk ve Sağlık Takibinin Önemi

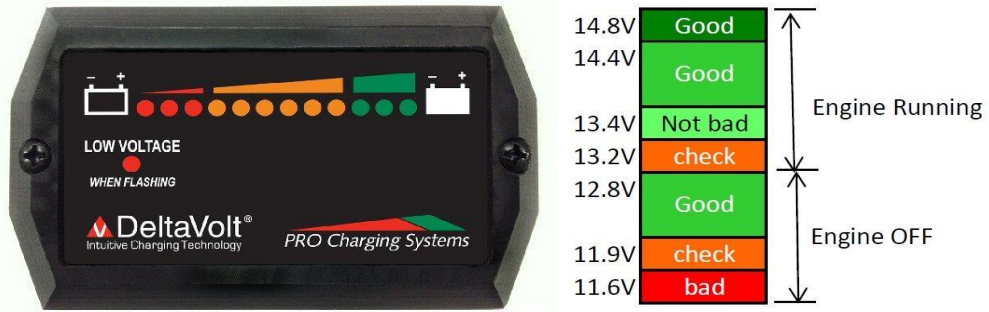
Bataryalar kullanıldığı yere göre değişik önem seviyelerinde birçok kritik görev üstlenmektedirler. Bir otomobilin kontağını çevirdiğimizde aracın çalışıp çalışmayacağı, denizaltının motorlarını çalıştırmadan suyun altından ilerleyebileceği menzil, baz istasyonu alt yapısının elektriğin kesildiği bir doğal afet anında ne kadar süre insanlara hizmet edebileceği ya da bir forkliftin yüklendiği tonlarca yükü depolama alanındaki en üst rafa yerleştirmesi ve yeni yükü almak için geri dönebilmesi bu sistemlerin içerisindeki bataryaların durumuna göre değişiklik göstermektedir.

Bu sebeplerden ötürü bataryaların içerisinde ne kadar kullanılabilir enerji kaldığının takibi önemlidir. Yukarıda verdiğimiz çok farklı durumların örneklerin hepsinin cevabı bataryanın içerisinde kalan enerjinin yani doluluk oranının birer fonksiyonudur.

Doluluk oranı İngilizce “State Of Charge” kelimelerinin baş harflerinden oluşan (SOC) kısaltması ile literatürde adlandırılmaktadır.

Doluluk tahminin yanı sıra bataryanın anlık bir işi yerine getirebilmesi için verebileceği güç ya da bir kesintisiz güç kaynağı sisteminin bekleme anında az enerji tüketmesi için kendiliğinden deşarj oranının düşüklüğü gibi bataryanın yapılış amacını ne ölçüde gerçekleştirebildiğinin takibi de önemlidir. Örneğin aracın marş motorunu devreye sokarak içten yanmalı motoru çalıştırabilecek gücü, bir otomobil bataryasının kısa bir süre boyunca üretebilmesi gerekir. Aksi halde motor çalışmaz. Bataryanın yapılma amacı olan işlevselliği yerine getirebilme oranına da “State of Function” (SOF) adı verilir.

Bataryanın kullanım ömrünün neresinde olduğu ve işlevini sürdürmeye ne kadar daha devam edebileceği bataryanın ömrü “State of Health” (SOH) olarak adlandırılır ve bataryanın kalan ömrünü temsil eder. Bu üç parametreyi yüksek doğruluk ile tahmin edebilmek bataryanın hangi koşulda nasıl davranacağını öngörülmesini sağlayacağı için oldukça önemlidir. Bataryalarda doluluk, işlevsellik ve kalan ömrü izlemek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden ilki bir sonraki bölümde detaylarını da anlatacağımız üzere kurşun asit bataryanın elektrolit molaritesinin batarya doluluğu ile olan bağıntısıdır. Bu bağıntı sonucu elektrolitteki sülfürik asit konsantrasyonu düştükçe bataryanın yüzey gerilim voltajı da düşmektedir.



**Şekil 1.3** : Otomobil bataryası gerilim ölçüm sistemlerine bir örnek [4].

Bu yöntemin bazı temel dezavantajları vardır. Birincisi sistemin şarj veya deşarj anındaki gerilimini ölçerek bir yorum yapmanın mümkün olmamasından ötürü öncelikle bataryanın şarj veya deşarj işlemine ara vermeli dolayısı ile yaptığı işi durdurmalıdır. Bunu takip eden süreçte batarya eğer deşarj işlemi durdurdu ise bataryanın kapasitesine, o anki doluluk oranına, çekilen akımın büyüklüğüne ve ortam sıcaklığına bağlı olarak yüzey gerilim voltajına gelmesi için bir bekleme süresine

ihtiyaç duyacaktır. Bu süreç de tamamlandığında bataryanın hücrelerinde herhangi bir kısa devre, düşük elektrolit seviyesi gibi problemler olmadığı ve ortam sıcaklığının tavsiye edilen kullanım sıcaklığı olduğu gibi bazı temel varsayımlar eşliğinde voltaj izlemesi ile doluluk arasında çok hassas olmayan bir bağıntı kurulabilir.

Bir başka yöntem ise voltaj izleme ile aynı temel mekanizmaya dayanmakta ama tamamen farklı bir metod ile doluluk tahmini yapmaktadır. Kurşun asit bataryalarda kullanılan elektrolit, su ile sülfürik asitin karışımıdır. Özkütlesi  $1,84\text{gr/cm}^3$  olan sülfürik asit ile  $1,00\text{ gr/cm}^3$  olan su,  $1,32\text{ gr/cm}^3$  seviyesine getirilerek plakalara sıvanan aktif madde ile stokiometrik bir hacimde bataryanın her bir hücresine ilave edilir. Kurşun asit akü kimyasındaki reaksiyon gereği deşarj anında sülfürik asit elektrolit içerisinde azaldıkça elektrolitin yoğunluğu da düşmektedir. Tam dolu aküde  $1,32\text{ gr/cm}^3$  civarında olan bu değer, akünün kapasitesinin sonunda  $1,10\text{ gr/cm}^3$  seviyesine kadar düşmektedir. Elektrolitin ölçümü de bir hidrometre vasıtası ile yapılarak doluluk ile elektrolit yoğunluğu arasındaki bu bağıntıdan akünün doluluk tahmini yapılabilmektedir. Şekil 1.4'de görüleceği üzere bu işlevi yerine getirebilen mekanik ve elektronik hidrometre sistemleri bulunmaktadır.



**Şekil 1.4 :** Kurşun asit akü elektrolit yoğunluk ölçüm cihazları [5]

Bu yöntemde de tahmin edileceği üzere ortam sıcaklığı ile yoğunluk arasındaki ters orantı, tahmin hassasiyetini azaltmaktadır. Hassasiyeti daha da düşüren esas önemli olgu ise ölçülen elektrolitin içerisinde sadece sülfürik asit ve su karışımının olduğu varsayımdır. Birçok durumda aktif maddenin de elektrolit içerisine karıştığı ve elektrolit yoğunluğunu arttırarak ölçüme belirsizlik kattığı görülmektedir. Buna ilaveten yeni nesil jel veya cam yününe emdirilmiş immobilize elektrolite sahip kurşun asit akülerde bu sistemi kullanmak da mümkün olamamaktadır.

Endüstride görece yeni kullanılmaya başlayan bir yöntem de iç direnç ölçümüne dayalı test cihazlarıdır. Bu cihazlar, önceden belirlenmiş koşullar altında bataryadan belirli bir akım çekerken voltaj değerlerini okuyarak voltaj düşüşünü çekilen akıma bölmek sureti ile iç direnç hesaplayan sistemlerdir. Bu sistemler iç direnç değişimi üzerinden doluluk, sağlamlık ve fonksiyonellik takibi yapabildiğini belirtmektedirler. Bu yöntem akünün önce yüzey gerilimini ölçmekte daha sonra girilen batarya kapasitesine göre değişen bir akım ile çok kısa süre aküyü deşarj etmekte oluşan voltaj farkını da akıma bölerek iç direnci hesaplamaktadır. Elde edilen direnç değerinin önceden oluşturulan bir taramalı tabloya göre karşılık gelen doluluk ve sağlamlık değerlerini de söyleyebilmektedirler. Bu yöntem ile çalışan örnek cihazlar Şekil 1.5’de gösterilmiştir.



Şekil 1.5 : İç direnç ölçüm cihazları [6],[7].

Bu savlarını gerçekleştirebilmek için batarya hakkında bir çok bilgiye ihtiyaç duymaktadırlar. Bir akünün doluluk oranı elektrolit iletkenliğini değiştirdiği için iç direncini de etkilemektedir. Ancak aynı zamanda akü kullanıldıkça geri döndürülemez kurşun sülfat tabakaları elektrolit içinde birikmekte bu da iç direnç artışına sebep olmaktadır. Dolayısı ile yaşlanmışlık seviyesini bilmediğimiz bir aküde doluluk oranını bu tip sistemlerle belirlemekte zorlaşmaktadırlar. Bu sebep ile teste başlamadan önce bu tür cihazlar kullanıcıdan; hangi aküye bağlandığı, akünün tam şarjlı olup olmadığı, üreticinin verdiği ideal iç direnç seviyesinin ne olduğu gibi bilgileri talep etmektedir.

Bataryaların hayatımızda giderek daha çok ve daha kritik işlemlerde kullanılmaya başlamasından dolayı, doluluk oranının yüksek doğrulukla bilinmesi ve kalan ömrü hakkında fikir sahibi olunmasının önemi de giderek artmaktadır. Mevcut yöntemler belirli seviyelere kadar sonuç vermek ile beraber daha yüksek hassasiyet içeren doluluk ve sağlamlık takibi yapacak metodların arayışı sürekli olarak devam

etmektedir. Özellikle dünyadaki en fazla elektrokimyasal enerji depolama yapılan sektör olan otomotiv endüstrisinde [8] kullanımı hızla artan mikro hibrit araçlar [9] klasik araçlarda frenleme anında israf edilen kinetik enerjiyi geri kazanabilmek için şafta doğrudan ya da kayış ile bağlı alternatör/jeneratör sistemleri üzerinden kinetik enerjiyi elektrik enerjisine oradan da akü vasıtası ile elektrokimyasal enerjiye çevirerek depolamaktadırlar. Anlaşılacağı üzere dönüşen enerjiyi depolayabilmek için, bu şekilde çalışan bir aracın aküsü konvansiyonel araçtaki kurşun asit akü gibi sürekli tam dolu şekilde tutulmamalıdır. Konvansiyonel araçlarda 12V'luk bir akü 14.4V çalışma gerilimi olan bir alternatör ile sürekli tam dolu halde tutulur ve dolayısı ile doluluk oranını takip etmeye hiç gerek kalmaz iken mikro hibrit bir araçta frenleme esnasındaki enerji geri kazanımını en yüksek seviyede tutmak için akünün dinamik şarj kabul (DCA) “dynamic charge acceptance” değerinin maksimum olduğu seviyelerde tutulması öte yandan bu seviyede tutulsa dahi elektrolit içerisinde oluşmuş olan  $PbSO_4$  moleküllerinin birleşip büyük kristal yapılar oluşturarak kalıcı sülfatlaşmaya gitmemesi gerekmektedir. Otomotiv akülerinden beklenen bu yeni özellikleri ve çalışma koşullarını sağlayabilmesi için batarya endüstrisi farklı arayışlar içerisine girmiştir. Bunlardan en çok bilinen ikisi cam yününe absorbe edilmiş sülfürik asit çözeltisi ile çalışan ve “absorbed glass mat” kelimelerinin baş harflerinden oluşan AGM aküler ve standart kurşun asit akülerin elektrot aktif malzemelerine eklenen karbon katkı maddeleri ile yeni nesil düşük iç dirençli ve yüksek gözenekli seperatörler kullanan “enhanced flooded battery” kelimelerinin baş harflerinden oluşan EFB akülerdir [10]-[12] Tezin de temel motivasyonu şu anda elektrokimyasal enerji depolama pazarındaki en büyük enerji depolama teknolojisi olan EFB aküleri farklı alternatif akım, frekans ve genlik değerlerinde testlere tabi tutarak içerisinde gelişmekte olan elektrokimyasal süreçlerin doluluk ve sağlamlık ile ilişkilerini empedans analiz yöntemi ile araştırmaktır. Yöntemin detayları ile ilgili bilgiler tezin ikinci bölümünde kapsamlı olarak paylaşılmıştır.

### **1.5 Tezin Yapısı ve Yapılan Araştırmaların Literatüre Katkısı**

Doktora tezinde farklı doluluk ve yaşlanmışlık durumlarındaki EFB bataryaların empedans spektrumları incelenmiştir. Batarya kimyası özelinde batarya içerisinde gerçekleşen fizikokimyasal süreçler incelenerek, bu süreçlerin bataryanın reel ve imajiner direncine olan etkisi araştırılmış ve empedansın reel ve imajiner bileşenlerinin

frekansa göre değişimi de incelenmiştir. Literatürde kurşun asit bataryalar üzerine günümüze kadar ortaya konan çalışmalar tezin ikinci bölümünde 2.5.2 başlığı altında özetlenmiş ve şu ana kadar oluşturulmuş eşdeğer devre modelleri kullanılarak akü içerisindeki tüm süreçleri rezistif, kapasitif ve indüktif elektrik devre elemanlarına ayrıştırarak incelenmiştir. Ayrıca ince film sistemlerindeki difüzyon süreçlerini incelemek için Bisquert'in ortaya koyduğu devre elemanları ile yeni nesil kurşun asit akülerin yüksek gözenekli elektrot yüzey yapısı açıklanmaya çalışılmış ve oluşturulan devre modeli ile literatürdeki diğer eşdeğer devre modellerine göre deney sonuçlarına uyum daha yüksek hassasiyet ile yakalanabilmiştir.

Test edilen kurşun asit akülerin eşdeğer devre modelleri ile açıklanarak doluluk ve sağlamlık takiplerinin yapılmasına ek olarak henüz literatürde bir uygulamasını göremediğimiz batarya içerisinde bir empedans analizi sırasında oluşan alt harmoniklerin de incelenmesi yapılmış ve bu alt harmoniklerin uygulanan temel frekansa, doluluğa ve sağlamlığa göre değişimleri ilk defa gözlemlenmiştir.

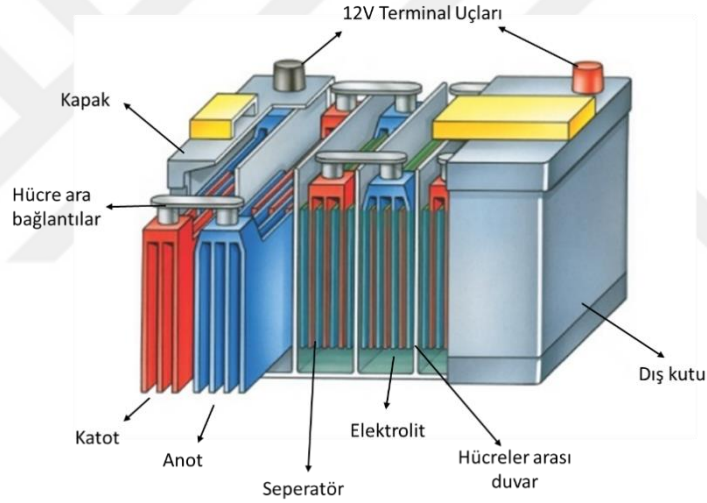
Kurşun asit aküler üzerine yapılan bu iki farklı çalışma iki ayrı bölüm altında toplanarak sonuçları her bir bölüm içerisinde irdelenmiştir.





## 2. TEMEL KAVRAMLAR

Batarya; indirgenme ve yükseltgenme (RedOx) reaksiyonları ile bir potansiyel fark yaratabilen elektrokimyasal yapıların istenilen voltaj ve akım değerlerine göre seri ve/veya paralel bağlantılar ile bir araya getirilmesine verilen genel isimdir. Otomotivde kullanılan 12V değerindeki kurşun asit aküler 6 adet 2V nominal gerilimi olan hücrenin seri bağlanması ile oluşturulmuş Şekil 6'daki gibi bir batarya iken bir denizaltının su altında gitmesini sağlayan aküler 300 adet seri hücrenin iki paralel kol ile birbirine bağlanması ile oluşturulmuş bir batarya grubudur.



Şekil 2.1 : 12V Araç aküsü [13].

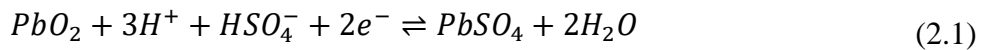
Her ne kadar tezin amacı nihai kullanıcının batarya doluluk ve sağlamlık durumu hakkında bilgi edinmesini sağlamak olsa da öncelikle bu batarya bloklarını oluşturan tek bir kurşun asit hücrenin çalışma prensiplerini kavramak gerektiği düşünülmektedir. Bu sebep ile bu bölümde ileriki bölümlerde empedans analizini yaptığımız kurşun – kurşun oksit – su ve sülfürik asit ortamındaki elektrokimyasal reaksiyonların neler olduğu ve bu sistemin termodinamik sınırları irdelenmiştir. Çalışma sınırlarımızı belirleyen bu termodinamik incelemeden sonra empedans analizinin temel kavramları olan Nyquist ve Bode gösterimleri kısaca anlatılarak eşdeğer devreler ile elektrokimyasal süreçlerin incelenmesine değinilmiş ve basit eşdeğer devre elemanları

ile oluşturulabilecek devrelerin Nyquist ve Bode sonuçlarının elektrokimyasal süreçlere benzerlikleri çeşitli basit devre eleman yapıları üzerinden anlatılmıştır.

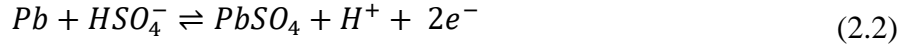
## 2.1 Kurşun Asit Bataryanın Çalışma Prensipleri

Termal enerji çevrimlerinin aksine elektrokimyasal hücrelerde enerji açığa çıkarırken temel çıktı ısı değil batarya kimyasının elverdiği potansiyel fark altındaki elektrik akımıdır. Kurşun asit aküler de diğer elektrokimyasal yapılarda olduğu gibi enerji üretebilmek için barındırdığı yüksek enerji düzeyindeki bileşikler daha düşük enerji düzeyinde yapılara dönüştürebilmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal hücrelerin tamamında, elektrik akımının üretilebilmesi elektronların elektronu veren elektrottan elektronu alan elektrota taşınması ile mümkün olur. Elektronların hücrenin dışında bir elektrottan diğerine taşınabilmesi yani akım verebilmesi için hücrenin içerisinde de iyon geçişini sağlayacak bir iletken "elektrolit"e ihtiyaç duyulur. Elektronların devamlı olarak akışını devam ettirebilmesi ve hücrenin enerji üretebilmesi için iki elektrotta da paralel işleyen biri elektron veren diğeri alan iki reaksiyonun devam etmesi gerekir. Deşarj anında elektron veren elektrot şarj anında da elektron alan hale gelmektedir. Metnin ilerleyen bölümlerinde batarya endüstrisinde kullanıldığı gibi deşarj esnasında elektron veren elektroda katot elektron alan elektroda ise anot denilecektir. Deşarj anında elektron açığa çıkaran ve kabul eden reaksiyonlarda kullanılan maddelere aktif madde denilir ve genelde elektrot üzerinde veya kurşun asit bataryalarda olduğu gibi bir bölümü elektrot üzerinde bir bölümü de elektrolitte bulunabilir. Kurşun asit bataryaların diğer sekonder bataryalardan ayıran en önemli özelliği sülfürik asit-su karışımı elektrolitinin sadece iyon taşıyıcı görevinin olmaması aynı zamanda deşarj anında reaksiyona katılarak tükenmesi ve şarj anında da yeniden oluşmasıdır. Aşağıda verilen anot ve katot reaksiyonlarına bakıldığında her iki reaksiyonun da deşarj anında sülfürik asit tüketerek kurşun sülfat ( $PbSO_4$ ) ve su ( $H_2O$ ) oluşturduğu şarj anında ise kurşun sülfat ve suyun ayrılarak sülfürik aside geri dönüştürüldüğü görülmektedir [14].

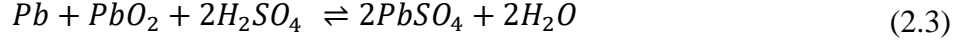
Anot Reaksiyonu:



Katot reaksiyonu:



Her iki reaksiyon toplandığında bulunan net hücre reaksiyonu



Enerji üreteçlerinin tamamında olduğu gibi elektrokimyasal enerji üreteçleri de termodinamik limitler içerisinde enerji üretirler. Termodinamik limitlere en yakın olunan durum enerji üretiminin dolayısı ile hücre içi reaksiyon hızının sıfıra yaklaştığı durumdur. İlerleyen bölümde hücre elektrokimyasını etkileyen parametreler ikiye ayrılarak önce ideal durumu temsil eden termodinamik limitler ardından reaksiyon anında devreye giren diğer koşulları da içeren kinetik limitler incelenmiştir.

## 2.2 Kurşun Asit Batarya Termodinamik Limitleri ve Açık Devre Gerilimi Hesaplanması

Termodinamik limitler ideal durumu temsil eder ve çalışan bir hücrenin ulaşamayacağı ancak hedefleyebileceği teorik üst limitlerin bulunmasını sağlarlar. Termodinamik limitler incelenir iken her türlü iç direnç, kütle transfer limitleri ve diğer bütün kayıplar ihmal edilir. Bu kayıpların gözlemlenemeyeceği durum; reaksiyonun olmadığı dolayısı ile denge halindeki hücredir. İçten yanmalı ya da diğer ısı dönüşümü yapan sistemlerde bu koşullar ulaşılamaz dolayısı ile sadece teorik limitler olarak belirlense de elektrokimyasal sistemler şarj veya deşarj olmadığı anda kendiliğinden deşarj durumu göz ardı edilir ise termodinamik limitlerine oldukça yakın bir koşulda bulunmaktadır. Bu koşuldaki voltajın ölçümü sağlıklı çalışan bir hücrenin doluluk oranı ile doğrudan ilişkilendirilebilmektedir.

Metnin ilerleyen bölümlerinde, hücredeki bileşiklerin sahip oldukları entalpi için “H”, tepkimeye giren ve çıkan ürünlerin entalpi farklarını temsilen “ΔH”, Gibb’s serbest enerjisi farkı için “ΔG”, reaksiyon entropisi için “ΔS”, Kelvin cinsinden sıcaklığı temsilen “T” ve evrensel gaz sabitini olan 8.314 J/K.mol değeri için de “R” sembolü kullanılacaktır.

Reaksiyon sırasında ortaya çıkan Gibb's serbest enerjisi;

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (2.4)$$

ile bulunur ve denge anındaki Hücre Voltajı  $U^o (V)$  ise;

$$U^o = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.5)$$

n: reaksiyona katılan elektron sayısı

F: Faraday sabiti (96485 C/mol), (amper saniye/mol), (26.802 Ah/mol)

Denge anındaki hücre voltajı reaksiyonları kurşun asit kimyasal denklemlerine göre net hücre reaksiyonun Gibb's serbest enerjisi Tablo 1'de normal şartlar altında ölçülmüş değerler dikkate alınarak hesaplanır.

**Çizelge 2.1** : Kurşun asit batarya bileşenleri termodinamik özellikleri. [15]

Malzeme	Enthalpy $\Delta H$ (kJ)	Gibbs $\Delta G$ (kJ)	Entropy (J/ K)	Özgül Isı $C_p$ (J/K)
H <sup>+</sup> (aq)*	0	0	0	0
H <sub>2</sub> O (l)	-285.83	-237.13	69.91	75.29
OH <sup>-</sup> (aq)*	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5
Pb (s)	0	0	64.81	26.44
PbO <sub>2</sub> (s)	-277.4	-217.33	68.6	64.64
PbSO <sub>4</sub> (s)	-920.0	-813.0	148.5	103.2
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)*	-909.27	-744.53	20.1	-293
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)*	-887.34	-755.91	131.8	-84

Çizelge 2.1'deki veriler 3 numaralı denkleme konulduğunda  $\Delta G = -371.11$  kJ/mol bulunur. Her bir molekül başına iki  $e^-$  transferi olduğu için de hücre voltajı 4 numaralı denkleme göre  $U^o = 1.923$  V olarak hesaplanır.

1.923V pratik uygulamalarda çok düşük bir voltaj değeri olarak kabul edilmektedir. Teorik hesabın bu sonucu vermesindeki temel gerekçe, molaritenin gerçek koşullardan çok daha düşük bir değeri ile Gibbs enerjisi hesabının yapılmış olmasındadır. Bir kurşun asit akünün çalışma koşulları normal şartlardan çok farklı olabilmektedir. Bu sebep ile gerçek çalışma voltajlarını hesaplayabilmek için reaksiyona giren çıkan bileşiklerin aktivitelerine, aktiviteler de bu bileşiklerin konsantrasyon ve sıcaklığına bağlı olduğu için bunlar da denkleme eklenerek tekrar hesaplanmalıdır.

Açık devre gerilimi hesaplanır iken termodinamik tablolardaki verilerin geçerli olduğu standart dışı koşullar gözden geçirilmeli ve kurşun asit bataryanın bulunduğu

durumlara uyarlanmalıdır. Bu işleme başlamak için reaksiyonun “ $\Delta H$ ” ve “ $\Delta G$ ” değerlerini hesaplarken reaksiyona giren çıkan her bileşiğin ya da elementin konsantrasyonunun bilinmesi gerekmektedir. Dört numaralı denklemi, bu yeni değişkenleri de dahil ederek tekrar yazdığımızda aşağıdaki denklemi elde etmiş oluruz;

$$\Delta G = \Delta G_s + RT \left( \sum \ln[(a_i)^{j_i}]_{\text{çıkan}} - \sum \ln[(a_i)^{j_i}]_{\text{giren}} \right) \quad (2.6)$$

$a_i$ : reaksiyona dahil olan bileşiklerin aktiviteleri  $i$  (konsantrasyon mol/cm<sup>3</sup>)

$j_i$ : bileşiğin reaksiyondaki stokiometrik katsayısı

$\Delta G_s$ : reaksiyonun anlık olması kabulü ile hesaplanan standart Gibb's Enerjisi

Denklem (6)'da hesaplanan farklı aktivitelerdeki  $\Delta G$  değerleri, açık devre geriliminin hesaplandığı denklem (4)'de tekrar yerine konulduğunda konsantrasyona göre değişen aktivite katsayılarından etkilenen bir açık devre gerilimi denklemi elde etmiş oluruz.

$$U^o = U^s - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{\prod (a_i)^{j_{giren}}}{\prod (a_i)^{j_{çıkan}}} \quad (2.7)$$

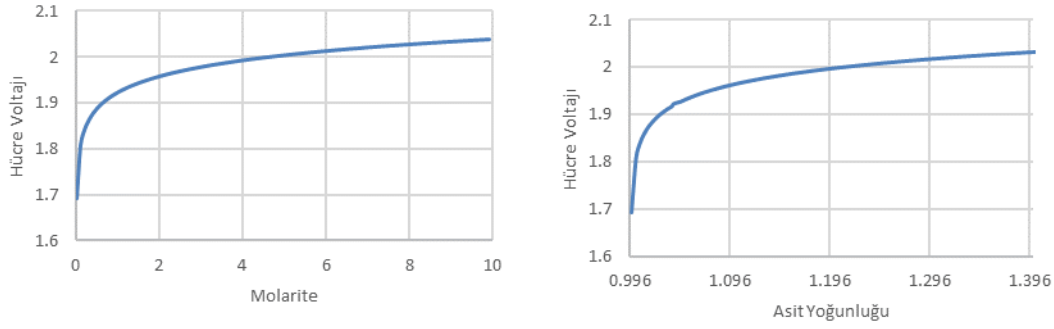
Nernst Denklemi olarak anılan bu bağıntı ile elektrokimyasal bir hücrenin giren ve çıkan bileşenlerinin aktivitelerine göre değişen hücre çalışma voltajı bulunur. Bu durumda kurşun asit elektrokimyasındaki bir hücrenin denge anındaki gerilimi, reaksiyona giren bileşenlere göre şekillendirildiğinde aşağıdaki denkleme ulaşılır.

$$U^o = U^s - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{(a_{PbSO_4})^2 \cdot (a_{H_2O})^2}{(a_{PbO_2}) \cdot (a_{Pb}) \cdot (a_{HSO_4^-})^2 \cdot (a_{H^+})^2} \quad (2.8)$$

Denklemdaki  $PbSO_4$ ,  $PbO_2$  ve  $Pb$  katı fazda olduğundan,  $H_2O$  da çözücü olarak kabul edildiğinden aktiviteleri 1 olarak kabul edilir [16]. Denklemdaki iyonların da sülfürik asidin tam çözünen güçlü bir asit olduğu öngörüsü ile eş davrandığı kabul edilir ve aktiviteleri aşağıdaki şekilde hesaplanır.

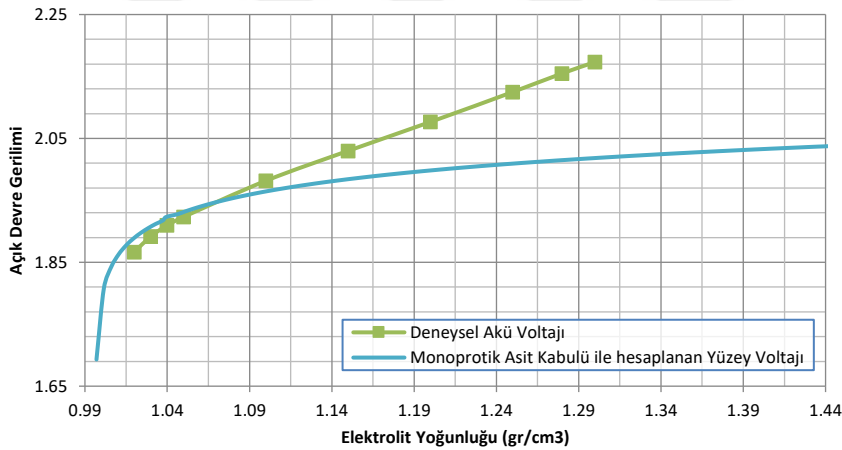
$$a_{HSO_4^-} = \frac{m_{HSO_4^-}}{m^o}, \text{ ve } a_{H^+} = \frac{m_{H^+}}{m^o} \quad (2.9)$$

Burada  $m_{HSO_4^-}$  ve  $m_{H^+}$  iyonların molalitetlerini  $m^o$  ise standart 1 molal konsantrasyonu göstermektedir. Bu kabullenmeler ile denklem düşük asit yoğunluklarından yüksek seviyelere kadar çıkartıldığında aşağıdaki termodinamik çalışma voltajları elde edilir. Bu çalışma voltajı hesaplanır iken elektrolitteki her bir sülfürik asit molekülünün tek bir hidrojen atomu verebildiği monoprotik ayrışma varsayımı dikkate alınmıştır.



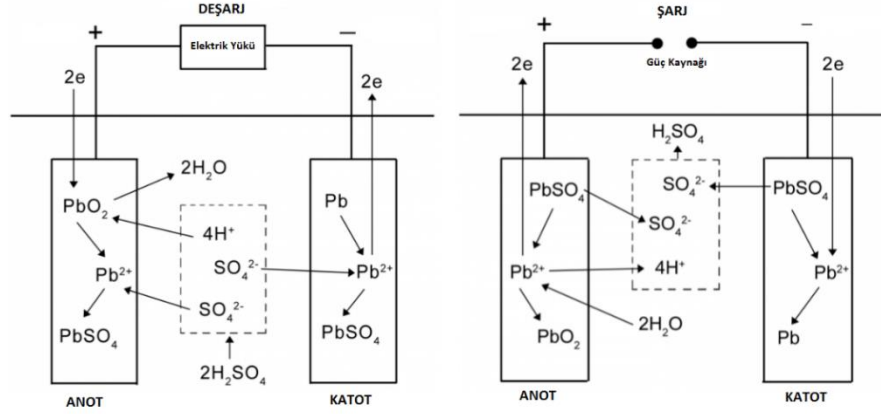
**Şekil 2.2 :** Monoprotik elektrolit ayrışmasına göre molarite ve derişime bağılı açık devre gerilimi.

Düşük asit yoğunluğu seviyeleri için gerçeğe son derece yakın sonuçlar üreten bu denklem asit yoğunluğu yükseldikçe deneysel veriler ile uyumsuzluk göstermektedir. Karşılaştırabilmek için 500Ah kapasitede deşarj edildikçe elektroliti yoğunluğu sürekli ölçülen bir hücrenin deneysel verileri ile monoprotik ayrışma ile çözülmüş asidin teorik voltaj verileri aşağıdaki grafikte verilmiştir.



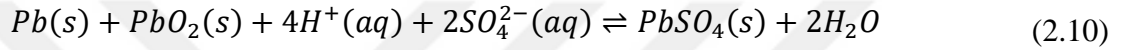
**Şekil 2.3 :** Deneysel veriler ile monoprotik asit yüzey voltajı karşılaştırması.

Deneysel veriler ile modelin bu uyumsuzluğu referansların aksine asidin yüksek konsantrasyonlardaki davranışlarının kabulünde yanlışlık yapıldığını ortaya çıkarmaktadır. Bu sebep ile referansta belirtilen [14] kurşun asit akü reaksiyonu yerine sülfürik asidin diprotik yani tüm olası iyonlarına ve dolayısı ile sülfürik asit molekülü ayrışır iken bir sülfat iki hidrojen iyonu şeklinde ayrıştığı ve bu ayrışan iyonların idealden saparak o derişimdeki aktivite katsayılarına bağımlı davrandığı kabulü ile devam edilecektir.



**Şekil 2.4 :** Kurşun asit akü hücresi şarj ve deşarj reaksiyonları.

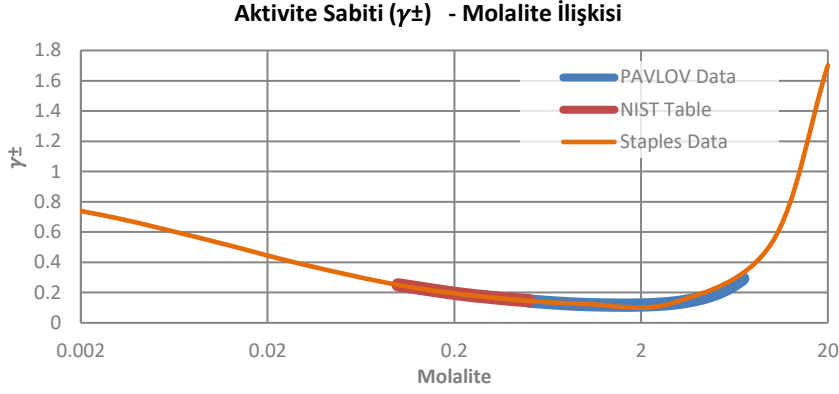
Bu durumda net reaksiyonumuz aynı kalmak ile beraber aşağıdaki şekli alacaktır.



Reaksiyonu bu şekilde yazıldığında Tablo 1'e göre  $\Delta G = -393.9$  kJ/mol olarak hesaplanır ki bu da bize 4 numaralı denkleme göre  $U^0 = 2.04V$  açık devre gerilim değerini verir. Ayrıca bir önceki modeldeki suyun aktivitesinin "1" olduğu kabulünden vazgeçilip çözücülerin aktivitelerinin çözünenin artışıyla beraber azaldığı kabul edilecektir. Bu durumda 8 numaralı denkleme verilen aktiviteler de aşağıdaki hale gelecektir.

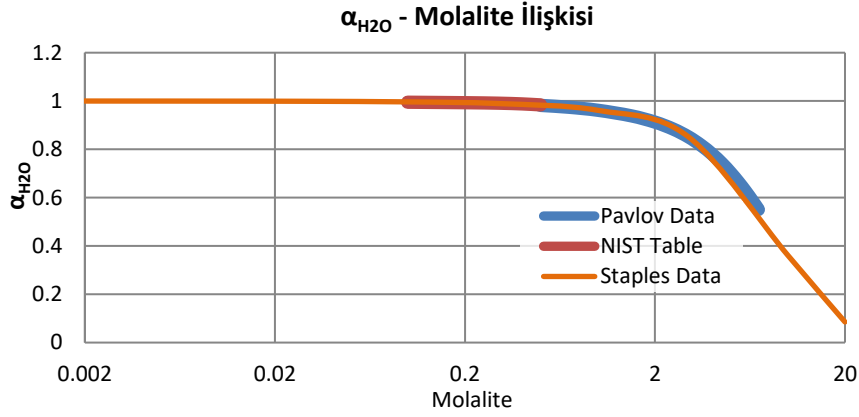
$$a_{SO_4^{2-}} = \frac{\gamma_- m_{SO_4^-}}{m^o}, \text{ ve } a_{H^+} = \frac{2\gamma_+ m_{H^+}}{m^o} \quad (2.11)$$

Suyun yüksek konsantrasyondaki aktivitesi ve sülfürik asit iyonlarının aktivite katsayıları için literatürde 3 farklı kaynağa ulaşılmıştır. Bunlardan ilki termodinamik veri tabanlarında [17] görece düşük yoğunluktaki çözeltiler için, ikincisi Pavlov'un [16] kurşun asit akü çalışma yoğunluklarını kapsayan çalışması ve sonuncusu da Staples'in [18] geniş bir aralığı içeren çalışmasıdır. 3 farklı referansın aktivite ile  $\gamma_{\mp}$  ile molalite değişim verileri aşağıdaki grafikte verilmiştir.



**Şekil 2.5 :** (0,002 – 20) Molal arası aktivite sabiti  $\gamma_{\pm}$  değişimi [15]-[18].

Suyun aktivitesi için de aynı referanslardan su sülfürik asit çözeltisi içerisindeki suyun aktivite / molalite verileri derlendiğinde aşağıdaki grafik elde edilmektedir.



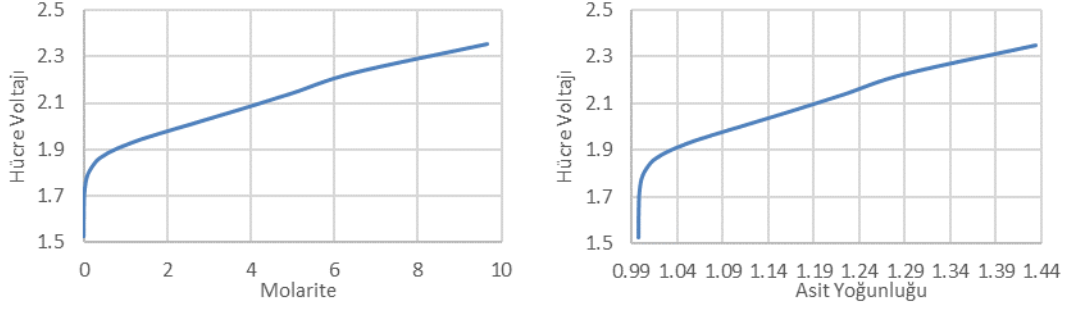
**Şekil 2.6 :** (0,002 – 20) Molal arası  $\alpha_{H_2O}$  değişimi [15]-[18].

Tüm bu güncellemeler ışığında da 7 numaralı Nernst denklemini aşağıdaki şekilde güncellememiz gerekmektedir. Burada  $Pb$  ve  $PbO_2$ 'nin katı fazda olduğu kabulü hala geçerliliğini korumaktadır ancak sadeleştirme de burada bitmektedir, dolayısı ile Diprotik ayrışan bir sülfürik asit molekülü kabulü ve değişken aktiviteli su kabulü ile kurulan bir Nernst denklemi bize aşağıdaki nihai denklemi vermektedir.

$$U^o = U^s - \frac{R.T}{n.F} \ln \frac{(a_{PbSO_4})^2 \cdot (a_{H_2O})^2}{(a_{PbO_2}) \cdot (a_{Pb}) \cdot (a_{H^+})^4 \cdot (a_{SO_4^{2-}})^2} \quad (2.12)$$

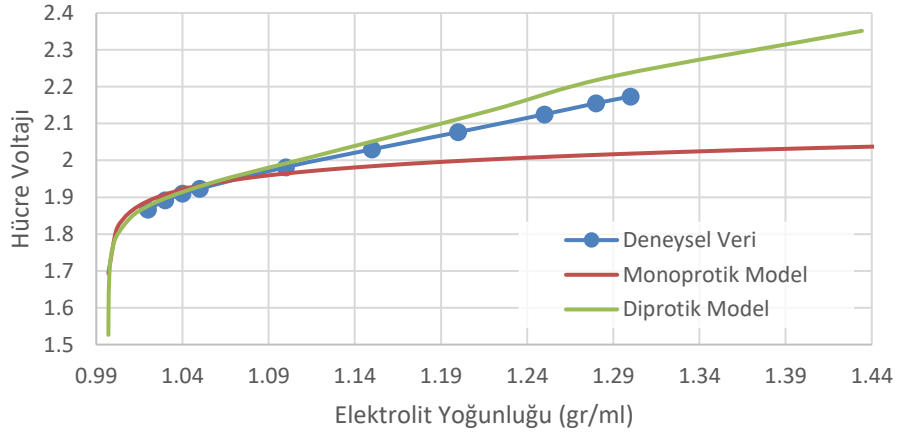
Bu denklemden eriştiğimiz açık devre gerilimine karşı molalite değerleri ve endüstride sıklıkla kullanılan elektrolit yoğunluğuna karşılık gelen açık devre gerilimi grafikleri Şekilde 2.7'de sırasıyla verilmiştir.





**Şekil 2.7 :** Diprotik asit kabulüne göre molarite ve asit yoğunluğuna karşı açık devre gerilimi.

Bu denklem ile elde edilen sonuçlar beklemiş bir akü için ilk modele göre gerçeğe daha yakın değerler vermektedir. Bu nokta, aküde hiçbir iyon transferinin olmadığı voltaj değerine erişmek için ne elektrik ne de kütle transfer limitlerinden etkilenmeyen teorik bir sınırdadır. Deneysel veriler ile monoprotik ve diprotik modelin voltaj / yoğunluk grafikleri karşılaştırmaları aşağıda gösterilmiştir.



**Şekil 2.8 :** Monoprotik ve diprotik asit çözünümü gerilimlerinin teorik hesaplamaları ile deneysel veriler arasındaki sapmalar.

Her iki modelin deneysel veriler ile karşılaştırmasından anlaşılacağı üzere sadece yüzey voltajına bakarak düşük derişimlerde görece doğru bir elektrolit yoğunluğu tahmini yapılabilmektedir. Bu da akü imal edilir iken konulan bileşenlerin stokiometrik oranlarını bildiğimiz takdirde bileşenlerin ne kadarının reaksiyona girdiğini dolayısı ile de kurşun asit bir bataryanın doluluk oranının ne olduğu konusunda bilgi almamıza olanak vermektedir. Buraya kadarki kısımda kurşun asit akülerin doluluk tahmininde kullanılan elektrolit yoğunluğu ölçme veya bekleme anındaki yüzey gerilimi üzerinden doluluk tahmininde bulunma yöntemlerinin temel termodinamik gerekçelerini açıklamış olduk.

Ancak değinilmesi gereken önemli bir nokta, sanayide üretilen kurşun asit batarya anot ve katot yapıları çoğunluk ile saf kurşun ve kurşun oksitten oluşmadığıdır. Bir kurşun asit akünün elektrot bileşenleri akünün tipine – üretim sürecine ve kullanım amacına göre değişebilen alt bileşenlerden oluşabilir. Genelde akü ömrü üzerine pozitif etkisi olan antimon, araba akülerinde ise yüksek CCA değerini vermeyi sağlayan kalsiyum ve kalsiyum kalay alaşımları sıklıkla kullanılır. Kurşun oksit ise tek bir formda değil farklı iletkenlik değerlerine sahip orthorhombic kristal yapısındaki  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> veya tetragonal yapıdaki  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> ve kırmızı kurşun olarak adlandırılan Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formlarında kullanılır.

**Çizelge 2.2 : Örnek bir kurşun asit akü elektrotunda kullanılan hammaddeler [16].**

Element	Alaşımdaki Antimon Yüzesi			Kalsiyum	Kalsiyum-Kalay
	1%	3%	6%		
Alüminyum	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.019	0.018
Arsenik	0.136	0.151	0.169	<0.0003	<0.0005
Bizmut	0.0103	0.0073	0.0046	0.0105	0.010
Kalsiyum	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.111	0.085
Bakır	0.0107	0.053	0.057	0.0003	0.0004
Demir	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0005
Nikel	0.0003	0.0004	0.0004	<0.0002	<0.0002
Selenyum	0.0142	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.0001
Gümüş	0.0018	0.0012	0.0010	0.0017	0.0017
Sülfür	0.0015	0.0037	0.0037	<0.0005	<0.0005
Kalay	0.19	0.165	0.306	<0.001	0.272
Tellürüm	<0.001	<0.001	<0.002	<0.0003	<0.0001
Çinko	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0005	<0.0003

Çizelge 2.2 incelendiğinde antimon dışındaki safsızlıkların toplam miktarının % 0.3 civarında olduğu görülecektir. Hem antimon, kalsiyum ve kalay gibi bileşenlerinin kurşun asit aküye bilinçli olarak eklenmesi hem yukarıdaki tabloda gösterilen safsızlıkların tedarik edilen sülfürik asit ve kurşun içerisindeki varlığı bir kurşun asit akünün çalışma anında ideal voltajından uzaklaşmasına sebebiyet vermektedir. Ayrıca Nernst denklemindeki sıcaklık parametresinin varlığından ötürü de kurşun asit akülerin yüzey gerilimi elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği ortam sıcaklığına da bağlı bulunmaktadır. Buna ilaveten reaksiyon mutlak sıfır hızında olmadığı sürece de reaksiyonun gerçekleştiği yüzey alanı, seperatör gözenekliliği,  $PbSO_4$  kristal büyüklüğü gibi farklı etkenler de gerilimi üzerinde diğer önemli faktörlerdir. Ayrıca

akü bekledikçe asidin stratifikasyonu (katmanlaşması) olarak adlandırılan elektrolit yoğunluğunun sabit olmaması doluluk oranı hakkında tahmin yapmayı güçleştiren bir diğer önemli faktördür.

### 2.3 Kurşun Asit Bataryalarda İç Direnç Ölçümü ile Doluluk ve Sağlık Takibi

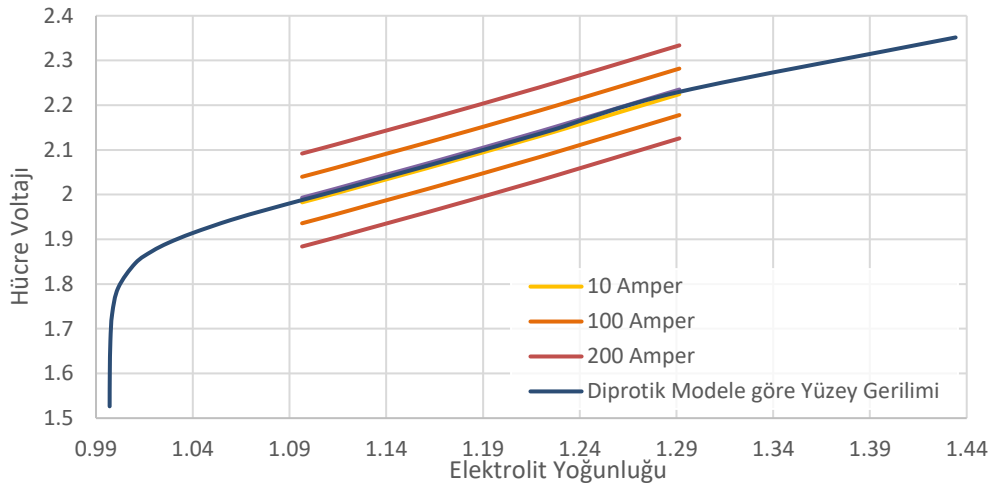
Aküdeki  $H_2SO_4 - H_2O$  karışımı elektrolit, 1 numaralı denklemde görüleceği üzere deşarj yönünde ilerledikçe hem karışım içerisinde bulunan  $H^+$  ve  $SO_4^{2-}$  iyonlarını tüketmekte hem de reaksiyon ileri yönde  $H_2O$  çıkışı verdiği için iyon derişimi akü deşarj oldukça düşmektedir. Bu durum, yüzey voltajını bir önceki bölümde açıklanan sebepler ile azaltmasının yanı sıra elektrolitin iletkenliğini de azaltan bir durumdur. Net reaksiyon 0 olduğu durumda elektrolitin iletkenliği voltajı değiştirmez iken, reaksiyon hızlandıkça yani alınan ya da verilen akım yükseldikçe bu durum fiziken bir iyon transferi gerektireceği için kütle transfer limitleri sürecin işleyişini etkilemektedir. Bu durum ise, voltajı şarj anında idealden daha yukarıya deşarj anında ise daha aşağıya çekecek şekilde değiştirmektedir. Voltajı idealden saptıran bir başka mekanizma ise yine deşarj reaksiyonu çıktısı olan  $PbSO_4$  molekülünün her iki elektrot yüzeyinde de tabakalaşmasıdır. Elektrik iletkenliği hem  $Pb$  hem de  $PbO_2$ 'e göre daha düşük olan bu yapı reaksiyon devam eder iken iyonlar ile  $Pb$  ve  $PbO_2$  aktif maddeleri arasında bariyer oluşturmakta bu durum hem iyonun fiziken reaksiyona girecek aktif maddelere ulaşmasını zorlaştırmakta hem de elektronların akış yönündeki elektriksel direnci arttırmaktadır. Doluluk oranı düşüktüçe azalan iyon konsantrasyonu ve artan  $PbSO_4$  miktarı akünün doluluğu ile iç direnci arasında ters bir bağıntı oluşturmaktadır.

Kurşun asit akülerde de diğer tüm elektrokimyasal sistemlerde olduğu gibi çift yönlü bir elektrokimyasal reaksiyonun tersinir çalışması beklenir. Ancak akü özellikle uzun süre düşük doluluk oranlarında bekletildiğinde oluşan  $PbSO_4$  molekülleri birbirleri ile birleşerek kristal formlar oluşturmaktadırlar. Bu yapılar şarj esnasında çözünemeyip hem kapasite kayıplarına hem de iç direncin artmasına sebep olmaktadır. Bu sebep ile aküler yaşlandıkça geri döndürülemez biçimde oluşabilen bu yapılar iç direnci arttırmaktadırlar. Akünün iç direnci, hem sağlık durumu hem de doluluk durumuna bağlı olduğu için sürekli gözlemlenmesi gereken bir parametredir. Literatürde iç direncin değişimi üzerine birçok çalışma da yayımlanmıştır, [19]. Aküde şarj ve deşarj anlarında ideal voltajdan sapmayı bir iç direnç üzerinden ifade etmek ve bu iç direncin değişimini akünün doluluk ve sağlığına göre gözlemlenmek endüstride yaygın

olarak kullanılan bir yöntemdir. Ulaştığımız teorik açık devre gerilimini EMF olarak gösterip bunun bir iç direnç üzerinden yüke ulaşması durumunda hücrenin voltajı şarj anında artacak deşarj anında düşecek şekilde aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$U^o = EMF \pm I^2R \quad (2.13)$$

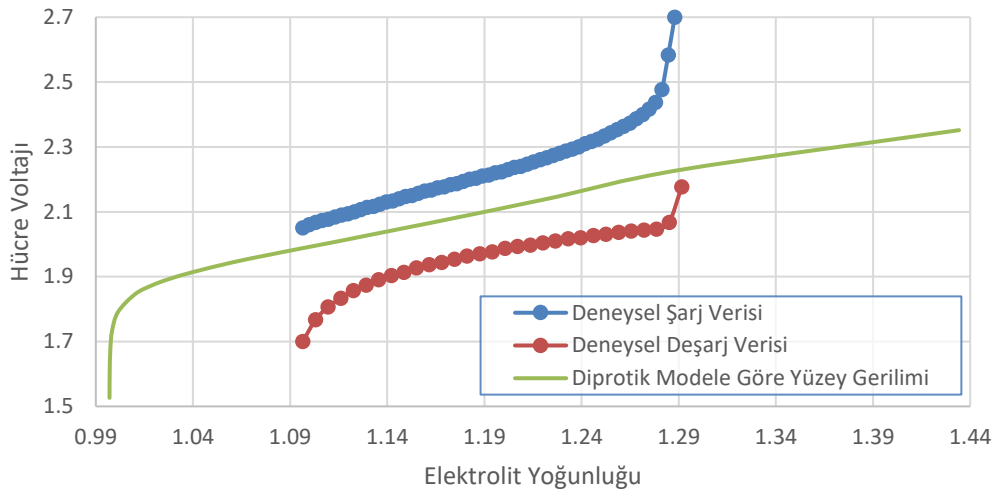
Yukarıdaki denkleme göre elde edilen voltaj örnek olarak seçilen  $0.5m\Omega$  iç dirence sahip bir hücrenin 10 – 100 ve 200 amper değerlerinde şarj ve deşarj anlarında erişebileceği voltaj değerleri olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



**Şekil 2.9 :** Sabit iç direnç üzerinden farklı akımlarda okunması gereken gerilim değerleri.

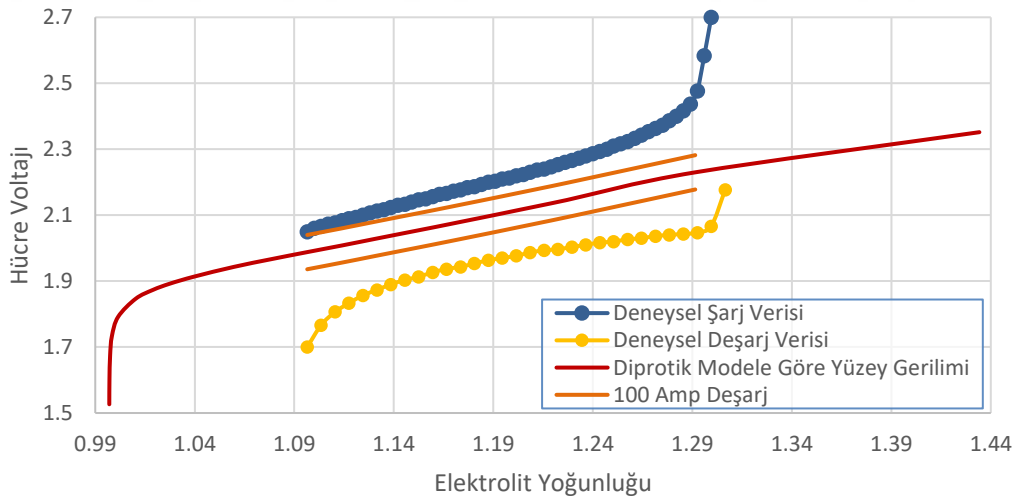
İç direnç ölçümü ile tahmin yapmanın sürükleyebileceği yanlış sonuçları anlatabilmek için tam dolu halde iç direnci yukarıdaki teorik örneğimizde seçtiğimize oldukça yakın  $0.51 - 0.52 m\Omega$  aralığında değişen 3 adet 2V – 500 Ah kapasitesindeki hücrenin 100 amper ile şarjı ve deşarjı  $25^\circ\text{C}$  sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. Bu şarj ve deşarj anında elektrolitin yoğunluğunun hücre içerisinde homojen kalması için hücreye elektrolitin altından hava verilerek [20] elektrolit sürekli karıştırılmıştır. Toplam 5 saat süren deşarj boyunca başlangıçta  $1.29\text{gr/cm}^3$  olarak ölçülen elektrolit değeri deşarj sonunda  $1.10\text{gr/cm}^3$ 'e kadar düşmüştür. Bu deney koşulları altında asit yoğunluğuna karşı okunan gerilim değerlerinin teorik voltaj ile beraber verilmiş hali aşağıda görülmektedir. Bu deneyden de anlaşılacağı üzere akünün kullanımı esnasında okunan voltaj, akünün iç direncinden geçirilen akımın sabit bir iç direnç ile çarpılarak teorik voltaja eklenmesi veya çıkarılması ile bulunmaktadır. Şarj anının sonuna doğru hızla yükselen voltaj deşarj sonunda da hızla düşmektedir. Bu aslında iç direncin hem çekilen akıma göre sabit kalmadığı hem de doluluğa göre değiştiğinin bir kanıtıdır.

Bunun ile beraber Şekil 2.10’da görülemese de akünün iç direnci akü yaşlandıkça da farklı sebeplerden ötürü arttığı bilinmektedir.



**Şekil 2.10** : Sabit akım şarj ve deşarj anlarındaki voltaj grafikleri.

İç direncin akü doluluğu boyunca sabit kaldığı varsayımına göre 500Ah kapasitede, 0.51 mΩ iç dirence sahip bir hücrenin 100 Amper şarj ve deşarj anlarındaki deneysel ve iç direnç ölçümü modeline göre hesaplanan voltaj değerlerinin karşılaştırması Şekil 2.11’de verilmiştir.



**Şekil 2.11** : Teorik, sabit iç direnç ve deneysel voltaj verilerinin karşılaştırması.

Bu sebeplerden ötürü günümüzde sanayide sıklıkla kullanılan açık devre geriliminden ya da elektrolit yoğunluğu üzerinden akü doluluk oranını tahmin etmek genelde yüksek doğruluk oranı ile çalışmayan ancak doğruya yakın sonuçlar üreten yöntemlerdir. Benzer şekilde akünün iç direncinin takibi de çekilen akıma, doluluk oranına, akünün geçmişte maruz kaldığı koşullara (düşük doluluk oranında uzun süre

bekleme, yüksek sıcaklığa maruz bırakılma gibi) bağlı olduğu için tek başına anlam ifade etmemekte ancak akünün aynı koşullardaki kendi geçmişi biliniyor ise yorum yapılmasına olanak vermektedir.

Akünün içerisindeki elektrokimyasal süreçlerin tamamı tek bir direnç üzerinden ifade edilemeyeceğinin anlaşılması üzerine, süreçler birbirinden ayrıştırılarak her biri bir ya da birden çok direnç ile ifade edilmeye çalışılmış iç direnç ile ifade edilemeyen doğrusal olmayan durumlar için diğer basit devre elemanları olan kapasitans ve indüktans da kullanılmaya başlanmıştır. Bu iki devre elemanı da direncin aksine üzerinden geçen akımın frekansına bağlı değerler ürettiği için de bataryaların doğru akım altında değil farklı frekanslardaki alternatif akımlar altında test edilmesi gereksinimi ortaya çıkmıştır. Batarya içerisinde ne ideal bir kapasitans ne de ideal bir indüktans olduğu için de bu devre elemanları çeşitli varsayımlar eşliğinde değiştirilmiş ve sabit faz elemanları kullanılmaya başlanmıştır. Termodinamik limitlere yakın koşullarda çalışabilen bu yöntemler ilk bölümde bahsedilen ve tezin de temel amacı olan empedans analizi yöntemi ile doluluk ve sağlamlık üzerine yapılan çalışmalar aşağıdaki bölümde anlatılmaya başlanmıştır.

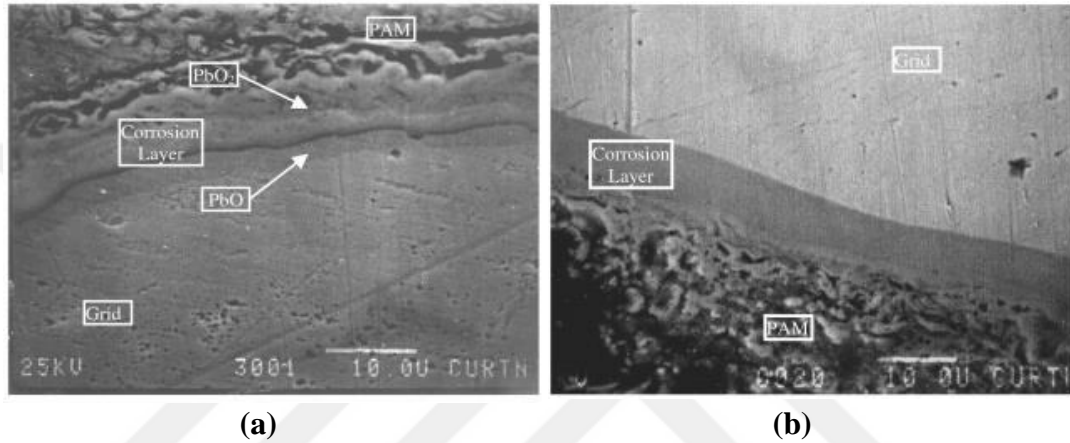
## **2.4 Kurşun Asit Akülerde Şarj, Deşarj ve Bekleme Esnasında Kapasite ve Ömür Kaybına Sebep Olan Fiziko Kimyasal Süreçler**

### **2.4.1 Korozyon**

Kurşun asit bataryalar için korozyon; pozitif ve negatif elektrotları oluşturan kurşun ve kurşun oksit bileşenlerinin deşarj esnasında kurşun sülfatlara dönüşmesini takiben deşarjın derin deşarja doğru devam etmesi halinde sülfürik asidin yeterli aktif madde bulamadığı koşulda reaksiyona devam edebilmek için aktif maddeyi tutan kurşun ızgara ile bileşik yaparak ızgarayı farklı formlardaki kurşun sülfatlara geri döndürülemez biçimde çevirerek deformasyona sebep olmasıdır. Buna ilaveten uzun süre düşük doluluk oranlarında bekletilen kurşun asit akülerde yoğun kurşun sülfat oranları uzun süre plaka üzerinde bekletildiğinde bu sülfat yapısının çözülmesi oldukça güç olmakta bu da farklı bir yıpranma mekanizması olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kurşun sülfatların iletkenliği saf kurşuna ve kurşun okside göre daha düşüktür. Bu sebep ile deşarj olan ve çevresinde sülfat katmanları oluşmaya başlamış bir elektrotun toplam direnci hızla yükselir. Korozyon sonucu oluşan kurşun oksitlerin öz kütlesi

kurşuna göre oldukça düşük olmasından dolayı oluştuğu yerde kendisinin meydana geldiği kurşundan daha fazla yer işgal eder. Bu süreç zarfında elektrot yüzeyinde bazı noktalarda kurşun oksit formları kabarık bir tabaka oluşturarak kurşun ızgara ile çevresindeki aktif madde arasındaki temasın kesilmesine yol açarak aktif madde kaybına sebep olur. Korozyon oluşum süreç modelleri Lander [21] ve Ruetschi [19] tarafından çalışılmıştır. Aktif madde ile elektrot ızgarası arasında oluşan korozyon tabakaları De Marco ve Jones [22] SEM görüntüleri ile gözlemlemiştir. Bu görüntüler aşağıda yer alan Şekil 2.12’de verilmiştir.



**Şekil 2.12 :** Cilalanarak hazırlanmış PAM örneklerinin geri saçılımlı SEM görüntüleri (a) 6 çevrim sonunda (b) 12 çevrim sonunda.

Pozitif plakaların 6 ve 12 çevrim sonundaki SEM görüntülerinde görüldüğü üzere, 6 çevrim sonunda oluşan korozyon katmanı iki ayrı tabakadan oluşmakta, ve De Marco’nun “elektron probe mikroanaliz” sonuçları ile doğruladığı üzere alttaki tabakanın PbO’dan üsttekinin ise PbO<sub>2</sub>’den oluştuğu görülmektedir. 12 çevrim sonunda ise PbO tabakası nerede ise yok olmuş ve tek tabaka PbO<sub>2</sub> kalmıştır.

#### 2.4.2 Asit katmanlaşması (Stratifikasyon)

Stratifikasyon; elektrolit içerisindeki sülfürik asit – su karışımının elektrot yüzeyi boyunca, düşey ekseninde öz kütle farkından ötürü homojenliğini kaybetmesine verilen addır. Sülfürik asit yoğunluğunun sudan fazla olmasından dolayı iyon konsantrasyonu akünün diplerine doğru artar. Elektrolit direnci de konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğundan dolayı elektrot boyunca en tepede yüksek olan iç direncin diplere doğru düşmesine sebep olur. Bu durum elektrot boyunca voltajın homojenliği önünde ciddi bir engeldir. Kurşun asit akünün kapasitesi de tamamen elektrolitteki iyon konsantrasyonu ile orantılı olduğundan elektrotların alt kısımları da yüksek asit

konsantrasyonuna bağlı olarak yüksek reaksiyon hızında ve akım yoğunluğunda daha fazla deşarj olacak, bu da elektrot diplerini ızgaraya kadar giden bir derin deşarja maruz bırakarak plakaların beklenenden daha erken ayrışıp kullanılamaz hale gelmesine sebep olur.

### **2.4.3 Gazlaşma**

Gazlaşma olarak adlandırılan süreç, elektrot yüzeyinde voltajın yükseldiği noktalarda sülfürik asit içerisindeki suyun elektroliz ile ayrılması sonucu hidrojen ve oksijen gazlarına ayrışarak elektrolitten uzaklaşmasıdır. Gazlaşmanın doğal iki sonucu vardır. Bunlardan birincisi elektrolit seviyesinin düşmesi sonucu elektrotların üst bölümlerinin elektrolit ile bağlantısının kesilmesi böylece de işlevsizleşmesidir. İkinci problem suyun eksilmesi sonucu asit konsantrasyonunun yükselmesi ve elektrolite temas eden elektrot bölümünün istenenden daha yüksek oranda derin deşarja maruz kalmasıdır. Dolayısı ile saf su eklenmemesi durumunda gazlaşma süreçleri hem elektrotların üst kısmını işlevsizleştirmekte hem de yüksek yoğunlukta elektrolite maruz kalan elektrotun aşağı kısımlarında korozyona sebep olmaktadır.

### **2.4.4 Sülfatlaşma ve sülfat kristal büyümesi**

Normal bir şarj deşarj sürecinde kurşun asit batarya kimyası bölümünde anlatıldığı gibi deşarj esnasında anottaki Pb ve katottaki PbO<sub>2</sub> elektrolitteki SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> iyonları ile bileşik kurarak PbSO<sub>4</sub> molekülünü oluşturur. İdeal olan, batarya şarj olur iken de bu reaksiyonun tersinin gerekleşmedir. Ancak uzun süre derin deşarj seviyelerinde bekletilen akülerde bu kurşun sülfat yapıları bir araya gelerek daha büyük sülfat kristalleri oluşturabilmektedirler. Olması gerektiği gibi elektrot yüzeyinde değil elektrolit içerisinde yüzen bu kristal formdaki yapılar belirli bir boyuta ulaştıktan sonra çökelmeye başlamaktadırlar. Geri döndürülemez kapasite kaybına yol açan bu durum aynı zamanda şarj etme voltajını etkileyen önemli faktörlerden birisidir. Elektrolit içerisinde çözünmüş kristal iyonlarının hacmi küçüldükçe birim ağırlıktaki PbSO<sub>4</sub> için yüzey alanı artacak bu reaksiyon yüzeyindeki akım yoğunluğunu düşürerek daha düşük bir ek voltaja sebep verecek yani batarya şarj verimi yükselecektir. Elektrolit içerisindeki çözünmüş kristal büyüklüğünün artması da şarj voltajının artmasına sebep olacaktır.



#### **2.4.5 Aktif madde bozunması**

Aktif madde bozunması, kapasite kaybına sebep olan başlıca etmendir. Aktif madde kaybının temel sebebi aktif maddenin elektrot ile gaz çıkışı sırasında ya da genleşme sırasında elektrottan ayrılarak mekanik olarak kontağının kopması sonucu ortaya çıkar. Buna ek olarak geri döndürülemeyen kurşun sülfat kristallerinin oluşumu ve plaka gevşemesi sonucu ızgaradan dökülen aktif madde de aktif madde bozunması tanımına girer. Saf kurşun ile kurşun sülfat arasındaki hacimsel oran 2.40, kurşun oksit ile kurşun sülfat arasındaki oran ise 1.96 mertebesindedir. Deşarj miktarı yükseldikçe elektrot çevresine tutunmuş  $PbSO_4$  kristaller artmakta bu da plaka boyunca mekanik stres yaratarak şekilsel deformasyona sebep olmaktadır. Kurşun asit bataryaların ömrünün deşarj derinliğinden ters orantılı olarak etkilenmesinin temel sebebi budur.

Akünün doluluğu ve sağlamlığı ile değişim gösteren bu temel fiziko-kimyasal süreçler tek bir iç direnç parametresi ile temsil edilememektedir. Akülerin kendilerine uygulanan frekansa bağımlı olarak değişen empedanslar üretmelerinden ötürü de akünün empedans cevabının farklı devre modelleri ile benzeştirilerek birbirinden ayrıştırılabilmesi mümkün olmuştur. Eşdeğer devre modellerindeki elemanlar ise akü içerisindeki bileşenleri temsil edecek şekilde ayrıştırılmış ve anot, katot seperatör, kablolar gibi bileşenlere ayrı ayrı parametreler atanması düşünülmüştür.

#### **2.5 Bataryalarda Empedans Analizi Yöntemi ve Kurşun Asit Akülerin İncelenmesi**

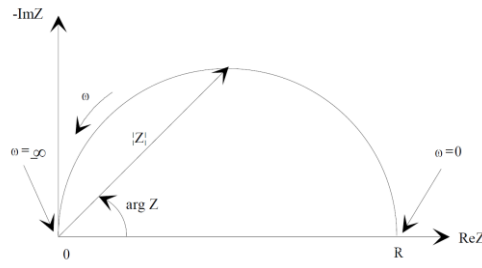
Bataryada gerçekleşen reaksiyonlar ile elektrolit ve elektrotlar arasındaki transferlerinin, ideal elektro motor kuvvet üzerinde yarattığı gerilim farkı tek bir direnç üzerinden gösterilemediği bölüm 2.3'de görülmüştür. İç direnç takibinin yeterli doğrulukta bir potansiyel farkı hesaplayamadığının anlaşılmasından sonra araştırmacılar tüm bu reaksiyon, kütle transfer limitlerini ve reel direnç yaratan süreçleri ayrıştırarak indüktans, kapasitans, gibi çeşitli elektriksel devre bileşenlerini de devreye ekleyerek batarya içerisindeki süreçleri açıklama yoluna gitmişlerdir. Bu bileşenler, frekansa bağımlı değerler ürettikleri ve sadece reel değil imajiner dirençler de yarattıkları için bataryaya doğru akım yerine değişken frekanslarda alternatif akım uygulamışlardır. Burada amaç sadece üretilmiş bir batarya içerisindeki doluluk oranını bulmak veya sağlamlık takibini yapabilmek değil batarya geliştiricilerinin üretimde

kullandıkları farklı malzemelerin ya da üretim süreçlerinin batarya üzerindeki etkilerini görmeyi de kolaylaştırmaktır.

Empedans analizi verilerini yorumlayabilmek için Nyquist ve Bode olarak adlandırılan iki temel veri gösterim yöntemi bulunmaktadır.

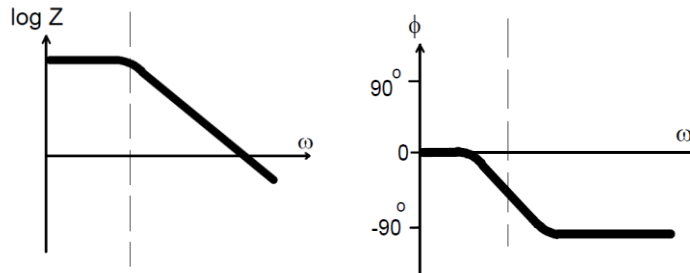
### 2.5.1 Empedans analiz sonuçlarının Nyquist ve Bode diyagramları ile gösterimi

Nyquist gösterimi, empedansın negatif imajiner bileşeninin Y eksenine reel bileşeninin ise X eksenine yerleştirilmesi sonucu ortaya çıkan gösterim türüdür. Farklı frekans değerlerindeki empedansın reel ve imajiner bölümleri ayrı ayrı gösterilir. Gösterim bir frekans aralığındaki empedansın reel ve imajiner bileşenlerinin nasıl değiştiğinin anlaşılması açısından oldukça faydalıdır ancak grafikte belirli bir noktada frekansın ne olduğunun açık olarak görülmemesi gösterimin eksik yönüdür.



Şekil 2.13 : Örnek R-C devresi Nyquist diyagramı.

Bode gösterimi ise iki farklı grafikten oluşur. İlkinde empedansın reel ve imajiner bileşenlerinin vektörel toplamının logaritmasının frekansa göre değişimi gösterilir. İkincisinde ise empedansın oluşturduğu faz kaymasının frekansa göre değişimi gösterilir. Bu gösterimde de reel ve imajiner bölümlerin ayrı gösterilmemesi bir dezavantajdır. Bu sebepten ötürü bu iki gösterim şeklinin beraber kullanılması daha kapsamlı bir bilgi aktarımı sağlar. Logaritmik yatay eksenindeki her iki bode gösterimi de aşağıda Şekil 2.14’de verilmiştir.



Şekil 2.14 : Örnek bir R-C devresinin frekansa karşı empedans ve faz kayması Bode diyagramları.

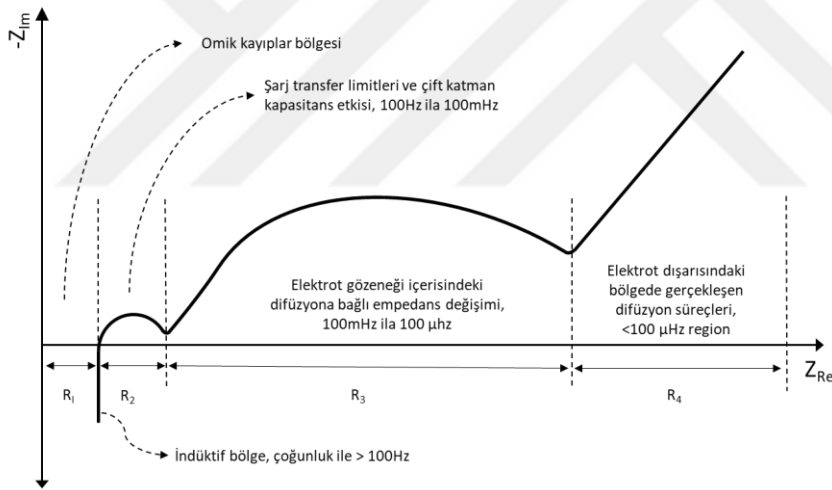
### 2.5.2 Kurşun asit akülerin empedans analiz yöntemi ile incelenmesi

Primer ve sekonder bataryalarda empedans ölçümü ile doluluk oranının tahmin edilebilmesi fikri ilk olarak 1941 yılında Willihnganz tarafından ortaya atılmıştır [20]. Willihnganz'ın amacı faz açısı kayması ve empedansın modülünü ölçerek bunlar ile batarya içerisindeki reaktif ve rezistif bileşenler arasında bir bağlantı kurabilmektir. Bunun için 5mV civarında cevap yaratacak alternatif akım kullanarak ölçümler yapmıştır. Daha ilk batarya empedans analiz denemelerinden itibaren anlaşılmıştır ki, tahribatsız bir şekilde batarya içerisindeki bileşenleri ölçmek anot, katot, elektrolit, seperatör gibi bileşenlerin tamamını mikro hertz seviyelerinden megahertzlere varan bir aralıkta taramayı gerektirmektedir. Bataryada iç bileşenlerin her birinin frekans cevabına etkisi olmasından dolayı tüm bileşenleri kapsayan bir empedans analizi, elde edilen frekans cevabının zor anlaşılmasına ya da anlaşılmasına yol açmıştır. Bunun önüne geçmek için Hejazi gibi araştırmacılar yarı hücre deneyleri üzerinden elektrokimyasal empedans analizi yapmışlar [23] ve bu deneyler sonucunda her bir yarı hücrede gerçekleşen süreçlerin toplam empedansa katkısını görmüş ve bunun yanı sıra hem geri döndürülebilir hem de geri döndürülemez süreçlerin empedans analiz sonuçları üzerindeki etkilerini yorumlayabilmişlerdir.

Kurşun asit aküleri empedans analizine tabi tutarak reel ve imajiner dirençleri ile faz kayma etkisinin frekansa göre incelenmesi literatürde 1970'lerin sonunda Keddam ve Stoyanov [24] ve Gopikanth ve Satyanamara [25] ekipleri tarafından hemen hemen eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. İlk yıllarda alternatif akım amplikatörler ve "lock-in" devreler ile gerçekleştirilen bu çalışmalar teknolojik gelişim ile beraber empedans analizi frekansını otomatik değiştiren donanımların üretilmesi ile hız kazanmıştır. 1979 yılında gerçekleştirilen Gopikanth ve Satyanamara'nın çalışması 7Ah'lik bir hücre üzerinde yapılmıştır. Empedans modülüsü ve faz kaymasını geniş bir frekans aralığında gözlemlemişler ve çıkan sonuçları seri ve paralel direnç ile kapasitörlerden oluşan bir devre üzerinden yorumlamaya çalışmışlardır. Ekibin bulgularına göre, 200Hz üzerindeki frekanslarda hücredeki indüktif bileşenlerin baskın halde geldiği görülmüş ve bunun elektrot gözenekliliği ile bağıntılı olduğu bulunmuştur. Doluluk oranı ile empedans çıktıları arasında bir bağıntı kurabilmek için deneylerin, 100 Hz'den daha düşük frekanslarda olması gerektiği gözlemlenmiştir. Denenen bütün frekans aralığında devre dirençleri ile doluluk oranı

arasındaki bağıntı %20 ila %100 doluluk oranı aralığında oldukça zor anlaşılacak şekilde beraber derin deşarj bölgesinde dirençler ile doluluk oranı arasında bir korelasyonlar görmeye başlamışlardır. Diğer taraftan paralel kapasitif eleman %50 doluluk oranında minimum değerine ulaşmış seri kapasitif eleman ise aynı doluluk oranında maksimum platosuna varmıştır. Çalışmanın sonucu olarak doluluk oranı ile bu devre elemanları arasında o tarih itibari ile güvenilir bir bağıntı bulunamamıştır.

Görece yakın zaman çalışmalarına baktığımızda 1993 yılında Nguyen ve arkadaşları kurşun asit aküler için şarj, deşarj ve bekleme anlarını kapsayan bir model geliştirmişlerdir ve ilk kez doluluk oranını modellerinde dinamik bir parametre olarak tanımlamışlardır [26]. Huet'in [27] çalışmasından uyarlanan Şekil 2.15'de gösterilen grafikte ise yüksek kapasitedeki bir kurşun asit hücrenin frekans cevabı Nyquist diyagramında gösterilmiştir. Burada 100 Hz mertebesinden başlayan deney 1mHz'e kadar devam ettirilmiş ve imajiner ekseninde iki maksimal tepeden oluşan bir grafik elde edilmiştir.

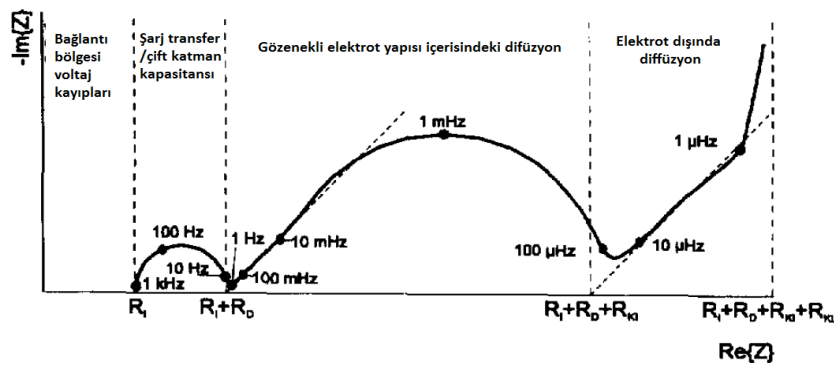


**Şekil 2.15 :** İdealize edilmiş bir kurşun asit bataryanın empedans analiz cevabı [27]

Bu grafikte 100Hz üzerindeki bölge ( $R_{HF}$ ) + imajiner eksene doğru ilerlediği için indüktif bölgeyi temsil etmektedir. Bu bölgede reel direncin oluşmasına sebep olan bağlantı dirençleri, seperatör ve elektrolit dirençleri gibi frekanstan bağımsız yapılardır. İndüktif yapının kaynağı ise hücre geometrisi ve hücre içerisindeki bağlantılar kaynaklı yapılardır. Huet'in yayınından alınan Şekil 2.14'deki grafikte ilk küçük kapasitif yarım daire olan  $R_1$ ,  $0.1 - 100\text{Hz}$  arasındaki bölge elektrot gözenekliliği ile ilgili olup frekans  $0.1\text{Hz}$  altına da düştüğünde iyonların transfer derinliği giderek artacağı için büyük kapasitif yarım daire, genelde reaksiyonun sonuçlanması sonucu oluşan sülfatlaşma ile ilintilidir. Bu reaksiyon da  $\text{Pb}^{2+}$  iyonunun

kütle transferine bağlı olduğu için ikinci kapasitif bölge kütle transfer limitleri ile açıklanmaktadır.

Daha sonra Tenno, tüm şarj-deşarj çevriminin yanı sıra derindeşarj, aşırı şarj gibi durumlara da açıklık getiren daha kapsamlı bir model çalışmasını içeren doktora tezini yayımlamıştır. Bu çalışmadaki model, batarya doluluk oranını elektrot gözenekliliği, asit konsantrasyonu gibi detayları da modele dahil ederek düşük hata payı ile tahmin edebilmektedir [31]. Bataryalarda empedans analizi üzerine çalışan önemli bir başka ekip olan Mauracher ve Karden'in empedans analiz ölçümlerine dayanarak yaptığı bir modelde, bataryanın kutup başlarındaki potansiyel farkı bir "Randles" eşdeğer devresi üzerinden zaman ve akımın fonksiyonu olarak ifade edilebilmiştir [29][29]. Ekibin sonuçlarına göre model küçük kapasiteli akülerde %2 yanılma payı ile batarya doluluk oranı hakkında bilgi verebilmektedir. Ekibin çalışmasından alınan Şekil 2.16'de ise ekip önceki çalışmalara benzer şekilde ilk kapasitif bölgeden önceki yüksek frekans bölgesini rezistif kayıplar olarak değerlendirmiştir. İlk kapasitif bölgede ise şarj transfer dirençleri ve çift katman kapasitansı bileşenlerinden oluştuğunu büyük kapasitif bölgenin ise gözenekli elektrot yapısı içerisindeki difüzyon kaynaklarından dolayı var olduğunu, daha sonraki çok düşük frekansta gözlemlenen lineer artış bölgesinin ise elektrot dışındaki difüzyon süreçlerinden kaynaklandığını belirtmiştir.



Şekil 2.16 : Kurşun asit batarya empedans analiz cevabı [29].

Salkind ve arkadaşlarının güncel bir çalışmasında da orta ve büyük boyuttaki kurşun asit hücrelerin elektrokimyasal empedans analizi sonuçları bulanık mantık metodu ile yorumlanmıştır [30]. Aynı tarihli, Tenno ve arkadaşlarının [28] bir başka çalışmasında; kurşun asit bataryalar için kullanılan empedans analiz yönteminde, batarya içerisindeki çift kapasitif etkiler, elektrokimyasal etkiler her iki elektrot ve elektrolit için hızlı ve yavaş dinamikler olarak ayrı parametreler halinde incelenmiş ve

akım yoğunluğu, voltaj ve sıcaklık parametreleri de denklemlere dâhil edilerek doluluk tahmini ve yaşlanmışlık tahminleri yüksek doğruluk oranları ile yapılmıştır, [31].

Empedans analizi yöntemi sadece kurşun asit batarya araştırmalarında değil farklı batarya kimyalarına da uygulanabilmektedir. Lityum iyon kimyasına dayalı teknolojilere bakılacak olursa bataryayı bir eşdeğer devre modeli cinsinden ifade eden çalışmalarda Liaw ve arkadaşları [32] öncelikle bataryanın eşdeğer devre modelini yapmak üzerine yoğunlaşmış, daha sonra bu bataryalardaki kapasite kaybının sebebini de empedans analizi yöntemine dayandırarak oluşturduğu batarya eşdeğer modeline dayanarak incelemiştir. Lityum iyon bataryalarda son derece yeni bir buluş olan nano boyutta tellerden oluşan anot elektrotları empedans analizi yöntemi ile Ruffo [33] ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda elektrot kinetiği kurşun asit anotlarına göre çok daha karmaşıklaşabilen bu yapının oluşturulan modeller ile açıklanabildiği ancak araştırmacıların deneylerde kullandığı küçük bataryalar için düşük frekanslarda sabit bir ortam sağlayamadığı görülmüştür. Günümüze yaklaştıkça mikro hibrit araçların giderek artan önemi dolayısı ile bu araçlarda kullanılan yeni nesil geliştirilmiş kurşun asit akülerin empedans analizi çalışmaları da literatüre girmeye başlamıştır [49], [50].

### 2.5.3 Basit devre elemanları ile oluşturulan devrelerin frekans cevapları

Empedans; doğru akımdaki voltajın akıma oranı olan basit dirençten farklı olarak, alternatif akım altındaki voltaj akım ilişkisi sonucu bulunan akımın frekansına göre karakteri değişebilen reel ve imajiner dirençlerden oluşmuş faz kaymasını bilgisini de içeren bir karmaşık sayıdır ve  $Z$  ile gösterilir. Elektrokimyasal sistemlerde sistemin empedansını ölçmek için iki farklı yöntem uygulanır ve bunlardan birincisi Galvanostatik yöntem olarak adlandırılan sinüzoidal bir akıma karşılık voltaj cevabı inceleyen yöntemdir.

$$\begin{array}{cc} \text{Kontrol Akımı} & \text{Voltaj Cevabı} \\ I = I_{max} \sin(2\pi ft) & \rightarrow V = V_{max} \sin(2\pi ft + \phi) \end{array}$$

Diğer yöntem ise potansiyostatik yöntem olarak adlandırılan voltajın değiştirildiği ve buna karşı akım değişiminin izlendiği yöntemdir.

$$\begin{array}{cc} \text{Kontrol Voltajı} & \text{Akım Cevabı} \\ V = V_{max} \sin(2\pi ft) & \rightarrow I = I_{max} \sin(2\pi ft - \phi) \end{array}$$

$f$  = frekans,  $\Phi$  = faz açısı,  $t$  = zaman

Her iki durumda da empedansın tanımı:  $Z(f) = \frac{V_{max}}{I_{max}} e^{j\phi}$  olarak hesaplanır

Basit devre elemanları olan rezistans, kapasitans ve indüktansın empedans değerlerine etkisi aşağıdaki tablodaki ilk üç satırda açıklanmıştır. Bu üç bileşene ilaveten eşdeğer devre direncinde gösterilen ve rezistif, kapasitif veya indüktif davranış biçimleri ile ifade edilemeyen difüzyon direnci, sabit fazın kayması gibi durumlar için de Warburg empedansı ve Sabit Faz Elemanı olarak iki ayrı bileşen tanımlanmıştır.

**Çizelge 2.3 : Elektrik elemanların empedansı.**

Bileşen	Admitans	Empedans
Resiztans	$\frac{1}{R}$	$Z = R$
İndüktans	$\frac{1}{j\omega L}$	$Z = j\omega L$
Kapasitör	$j\omega C$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$
W (sonsuz Warburg)	$Y_0\sqrt{j\omega}$	$Z = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
O (Sonlu Warburg)	$Y_0\sqrt{j\omega} \text{Coth}(B\sqrt{j\omega})$	$Z = \frac{\text{Tanh}(B\sqrt{j\omega})}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
Q (Sabit Faz Elemanları)	$Y_0(j\omega)^\alpha$	$Z = \frac{1}{Y_0(j\omega)^\alpha}$

Çizelge 2.3’de görüldüğü üzere bir rezistansın empedans değeri frekanstan bağımsızdır ve hiçbir imajiner bileşen içermemektedir. Sadece reel direnç kısmı ile de faz üzerine bir etkisi yoktur. İndüktansın ise empedansı frekans ile doğru orantılıdır ve indüktörler sadece imajiner empedans bileşenine sahiptirler. Bu sebep ile indüktörden geçen akım voltaja göre -90 derecelik bir faz kaymasına uğrar. Kapasitörün empedans davranışı ise indüktansın tam tersi özellik gösterir ve frekans arttıkça düşen bir imajiner direnç bileşenine sahiptir.

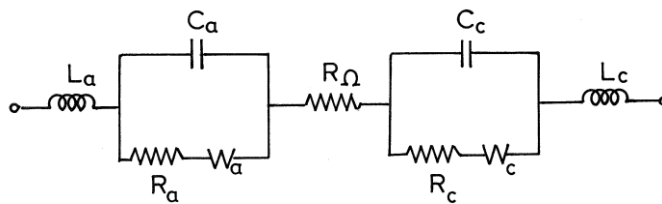
Kurşun asit bataryalarda yapılan empedans analiz deneyleri kurşun asit bataryanın tipine, hücrenin iç direncine, kapasitesine, doluluk oranına ve sağlamlık durumuna göre değişse de Şekil 2.15 ve 2.16’de verildiği gibi formlar izlemektedir. Bu tür empedans analiz cevabı veren yapılar basit devre elemanları ile oluşturulabileceği ve bu elemanlardan oluşturulan bir devrenin kurşun asit aküyü taklit edebileceği fikri ile

kurşun asit aküleri eşdeğer devreler üzerinden izah etme fikri doğmuştur. Eşdeğer devre modeli oluşturur iken amaç, aküdeki fiziko-kimyasal süreçlerin nasıl gerçekleştiğini değerlendirerek gerçekleşen olaya uygun bir devre yapısı oluşturmak daha sonra model içerisinde kullanılan her bir devre bileşeninin alacağı değeri, aküdeki elektrot gözenekliliği, elektrolit yoğunluğu, kullanılan seperatör tipi gibi parametrelerden bilinebilenleri girerek düzenlemektir.

Basit devre elemanlarından oluşturulan devrelerin uygulanan akımın frekansına göre nasıl bir empedans üreteceğine dair hesaplama örnekleri Ek A'de verilmiştir. Çizelge 2.3'de verilen empedans formüllerine göre devredeki bileşenlerin seri ya da paralel konumlarına göre devrenin toplam empedansı hesaplanmış ve geniş bir frekans aralığında devrenin ürettiği toplam empedansın değişimi incelenmiştir. Devrenin empedansının hesaplanarak Nyquist diyagramında gösterilebilmesi için; reel ve imajiner bölümlere ayrılması gerekmektedir. Bode diyagramında gösterebilmek için ise ayrıştırılan bu bölümlerin modülüsü bulunarak frekansa karşı çizdirilir. Fazın frekansa karşı değişimini görebilmek için ise imajiner bölümün reel bölüme oranının ArcTan değerine bakılmıştır.

Tezde kullanılan hem Ek A'deki hem de daha karışık yapıdaki devrelerin empedansları çeşitli yazılımlar ile hesaplanarak elde edilen deneysel verilere göre bileşenlerinin büyüklükleri hesaplanmıştır. Ek A devre modellerine benzer şekilde literatürdeki araştırmalar da kurşun asit bataryalar içerisinde gerçekleşen süreçleri eşdeğer devre modelleri üzerinden açıklamaya çalışmışlardır.

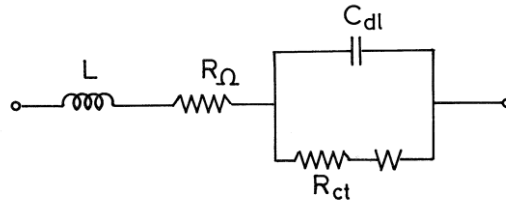
Kurşun asit batarya modellemede en çok kullanılan ve Şekil 2.17'da gösterilen akım toplayıcıları, batarya geometrisini ve elektrolit direncini temsilen rezistif elemanlara, her iki elektrottaki çift katman kapasitansını ayrı ayrı temsilen kapasitif elemanlara, gözenekli elektrot yapısındaki reaksiyonu temsilen de indüktif elemanlara ve elektrolit içerisindeki iyon difüzyonunu temsilen de Warburg elemanına sahip olan modeldir [25],[34].



Şekil 2.17 : Kurşun asit batarya eşdeğer devre modeli 1.



Fark edileceği üzere model iki bölümden oluşmaktadır. Sol taraftaki  $L_a$ ,  $R_a$ ,  $C_a$ ,  $W_a$  anot elektrotundaki bileşenleri sağ taraftaki  $L_c$ ,  $R_c$ ,  $C_c$ ,  $W_c$  ise katot elektrotunun bileşenlerini temsil etmekte ve  $R_\Omega$  ise elektrolit ve diğer frekanstan bağımsız iç direnç bileşenlerini göstermektedir. Anot ve katot için olası tüm bileşenleri içermesinden ötürü Şekil 2.17, idealde gerçekleşen süreçlerin uygun bir gösterimi olsa da pratikte  $L_a$  ve  $L_c$  birbirinden ayrılabilir parametreler değildir. Dolayısı ile tek bir indüktif bileşen negatif empedans bileşenleri için yeterlidir. Anot ve katot bileşenlerinin kapasitif indüktif ve rezistif etkileri genelde birbirlerinden oldukça farklı ölçekte dirler. Empedans analiz cevabı bilinen bir referans elektroda karşı, anot ve katodu ayrı ayrı empedans analizine tabi tutmanın mümkün olmadığı kapalı bir akünün empedans analizinin yapıldığı durumlarda ise çift katman kapasitansı, şarj transfer rezistansı, Warburg empedansı ve elektrotların indüktansları anot ve katot için birer bileşen ile de ifade edilebilir bu durumda Şekil 2.17’da görülen devre Şekil 2.18’deki gibi sadeleştirilebilir [35].



**Şekil 2.18 :** Kurşun asit batarya eşdeğer devre modeli 2.

İndüktansın empedans cevabının frekans ile doğru orantılı artmasından dolayı deneyler eğer kurşun asit bataryalarda olduğu gibi çok düşük frekanslarda birbirinden ayırt edilebilir cevaplar veriyor ise deneyin yapıldığı frekans spektrumunda devredeki indüktans bileşenin sonuca katkısı ihmal edilebilir boyutlara ulaşır ve Şekil 2.18’deki eşdeğer devre modeli daha basitleşir. Tezin ilerleyen bölümlerinde hem burada gösterilen devre modellerindeki parametrelerin doluluk ve sağlamlık ile değişimi incelenecek hem de doluluk ve sağlamlık takibinde daha yüksek başarıma sahip yeni devre modellerinin oluşturulmasına çalışılacaktır.



### 3. EMPEDANS ANALİZ DENEYLERİ VE SONUÇLARIN YORUMLANMASI

Kurşun asit akünün açık devre geriliminin doluluk ile nasıl değişeceğinin teorik altyapısı ikinci bölümde incelenmişti. Akü voltajının bir yük altında nasıl değişeceği ise akünün iç yapısının tek bir direnç ile ifade edildiği durum için anlatılmıştı. Tek bir dirençten oluşan bu eşdeğer devrenin şarj ve deşarj anında yaratacağı gerilim farkları ve deneysel veriler ile bu farklılıkların uyumsuzluğuna da yine aynı bölüm içerisinde değinilmişti. Bu bölümde ise sadece direnç ile ifade edilemeyen dolayısı ile frekansa bağımlı parametrelerin varlığını araştırmak ve davranışlarının frekansa göre değişimini incelemek için geniş bir frekans spektrumunda empedans analiz deney seti tasarlanmış ve uygulanarak sonuçları irdelenmiştir. Deneylerin gerçekleştirildiği empedans analizi ve yaşlandırma sistem düzeneği Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 : Empedans analizi ve batarya yaşlandırma düzeneği.

Empedans deneyleri sırasında imajiner direncin “0” olduğu yani kapasitif elemanlardan gelen negatif imajiner bileşen ile indüktif etkilerden kaynaklı pozitif imajiner bileşenin eşit büyüklükte olduğu “geçiş frekansı” noktası da incelenmiştir.

### 3.1 Gerçekleştirilen Deneyler

#### 3.1.1 Empedans analiz prosedürü;

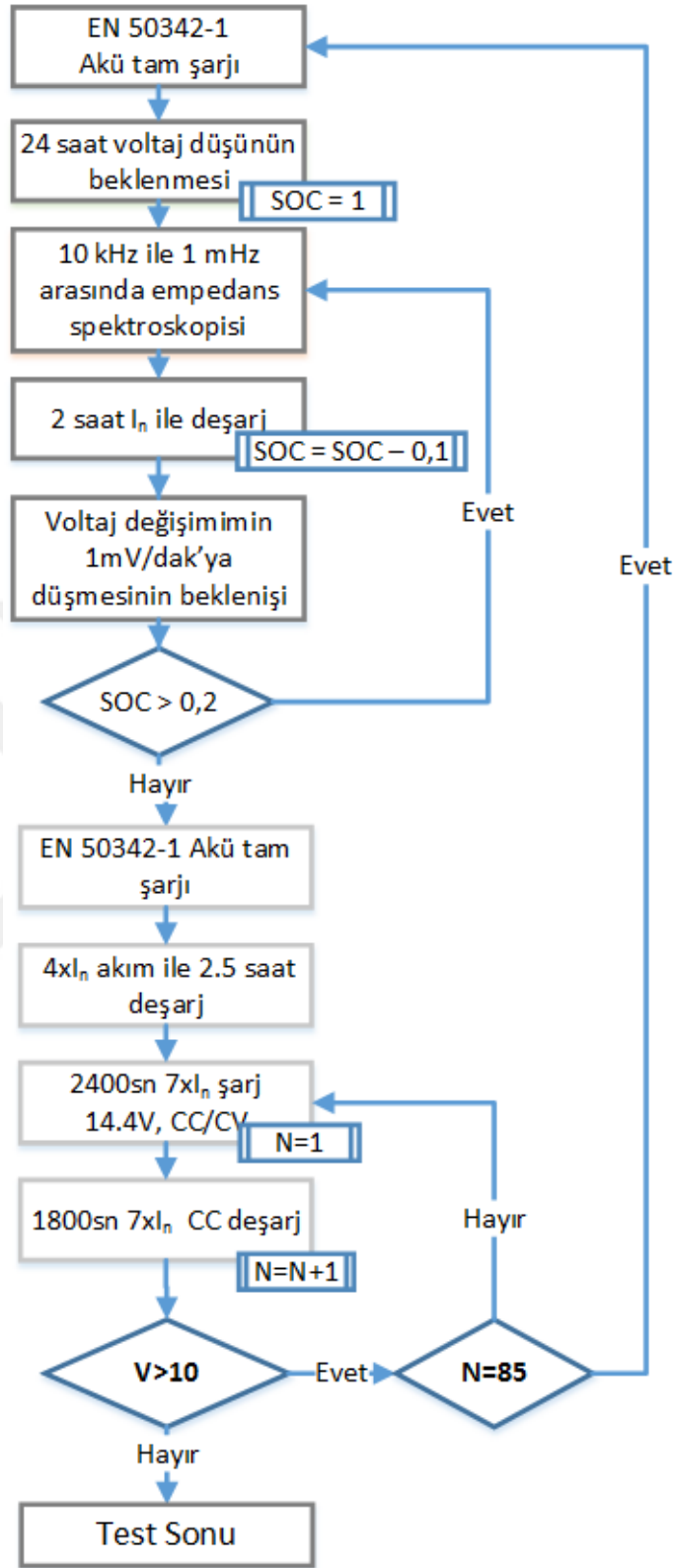
Empedans analiz deneylerinde bir adet 12V ve 60Ah nominal kapasiteye sahip otomotiv uygulamaları için geliştirilmiş kurşun asit “enhanced flooded battery” kullanılmıştır. Aküye empedans analizi deneyi uygulanmadan önce EN 50342-1 CENELEC standardına [36] göre 24 saat sabit akım, sabit voltaj sıralaması ile şarj edilmiş takip eden 24 saat süresince de gerilimin düşümü için akü bekletilmiştir. Empedans analiz deneyleri, yapılan birçok farklı DC-AC akım birleştirme denemelerinden sonra doğru akımın hiç olmadığı tek akım bileşeninin empedans analizi için kullanılan değişken frekanstaki alternatif akım olduğu koşulda yapılması kararlaştırılmıştır. Bu kararın temel gerekçesi düşük frekans bölgesinde akünün doluluk oranını değiştirmemektir. Aküye iletilen alternatif akımın büyüklüğü akünün kapasitesinin 1/100’ü oranındaki amper değeri (600mA) olarak seçilmiştir. Bu akımda frekansın değeri 10kHz’den başlayarak 1 mHz’e kadar düşürülmüştür. Her bir frekans noktasındaki deneysel dalgalanmaları telafi edebilmek için bir frekanstaki deney 3 defa tekrar edilmiş ve bu üç tam tur esnasında ölçülen ortalama empedans değeri alınmıştır. Her bir ondalık frekans diliminde 10 adet veri alınmış dolayısı ile  $10^4$  Hz ile  $10^{-3}$  Hz arasındaki deney boyunca toplam 70 veri kayıt edilmiştir. 1 mHz’e kadar düşen her bir empedans analiz deneyinin süresi 15620 saniye (yaklaşık 4.5 saat) olarak gerçekleşmiştir.

Empedans analizinin ardından akü C/20 kapasitesinin %10’u kadar akım ile deşarj edilerek bir sonraki deneyde olması gereken doluluk oranına getirilmiş ve deşarj işlemini takiben voltaj değişimi 1mV/dakika seviyesine gelmesi beklenmiş sonrasında deneyin bir sonraki aşamasına geçilmiştir. Bu prosedür %20 doluluk oranı seviyesine kadar devam ettirilmiş ve bataryanın tüm doluluk oranlarındaki empedans analiz cevabı elde edilmiştir. Son empedans analiz deneyinden sonra EN 50342-1 standardına göre akü tam şarj edilerek yaşlandırma prosedürüne hazırlanmıştır.

### 3.1.2 Akü yaşlandırma prosedürü;

Farklı yaşlanma süreçleri farklı sonuçlara yol açacağından yaşlandırma sürecinin standartlaştırılması ihtiyacı doğmuştur. Bu konuda tüm dünyada kabul edilmiş CENELEC [25] standartları kullanılmakta olup bu tezde de bu standart esas alınmıştır. Üretim hattından yeni alınan bir akü giderek azalan doluluk oranlarında art arda tekrar eden empedans analiz deneylerinden tabii tutulmuş ve daha sonra, mikro hibrit otomotiv uygulamaları için geliştirilmiş EN 50342-6 [37] standardına göre yaşlandırmaya alınmıştır. Bu standarda göre akü önce toplam kapasitesine göre  $4xI_n$  akım ile %50 doluluk oranına getirilmiş. Bunu takiben akü  $7xI_n$  akım ile %50 ila %67.5 doluluk oranları arasında değişen bir çevrime tabi tutulmuştur. Bu çevrim 85 defa tekrar edilmiş ve bu 85 mikro çevrim bir yaşlandırma birimi olarak kayıt edilmiştir. Her yaşlandırma biriminin tamamlanmasından sonra akü EN 50342-1'e göre tam şarj edilmiş ve %10'luk basamaklar halinde azalan deşarjlarda empedans analizi yapılmıştır. Akü yaşlandırma testlerindeki test bitirme kriteri olarak, standartta belirtildiği üzere deşarj anında voltajın 10V altına düşmesi kabul edilmiştir. Her bir yaşlandırma biriminden sonra empedans analizi 3.1.1'de anlatıldığı şekilde tüm doluluk oranlarında tekrar edilerek aküdeki reel ve imajiner dirençler ile faz kaymasının tüm doluluk ve tüm sağlamlık oranlarındaki değişimi gözlemlenmiştir.

Empedans analizi ve yaşlandırma süreçlerini içeren bu kombine test esnasında akü bir iklimlendirme kabini içerisinde kutup başları dışarıda kalacak şekilde su içerisine daldırılmış ve suyun 25°C'de olması sağlanmıştır. Yapılan deneylerin akış şeması Şekil 3.2'de verilmiş olup 10. yaşlandırma deneyi esnasındaki deşarj aşamasında ani iç direnç yükselmesine bağlı olarak akü voltajı 10V'un altına düştüğü için deney sonlandırılmıştır.

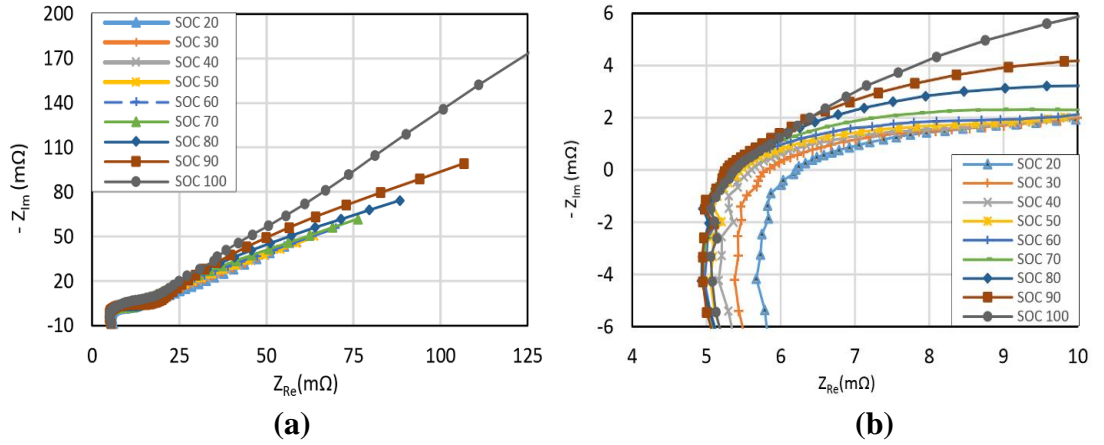


Şekil 3.2 : Farklı doluluk ve sağlamlık değerlerinde empedans analizi gerçekleştirme deney akış şeması.

### 3.2 Empedans Analizi Deney Sonuçları

Yeni ve tam dolu bir akü ile başlayan, 10 tam çevrim ve 850 mikro çevrim sonunda ilgili test standartlarına göre ömrünü tamamlamış hale getirilen akü, yaşlandırma süreci boyunca 90 ayrı sağlık ve doluluk noktasında 10kHz-1mHz arasındaki frekans spektrumunda empedans analiz testlerine tabi tutulmuştur. Toplamda kesintisiz olarak 2800 saat süren bu yaşlandırma ve empedans analiz test süreci sonunda akünün tüm ömrü boyunca toplanan empedans analiz verileri aşağıda verilmiştir.

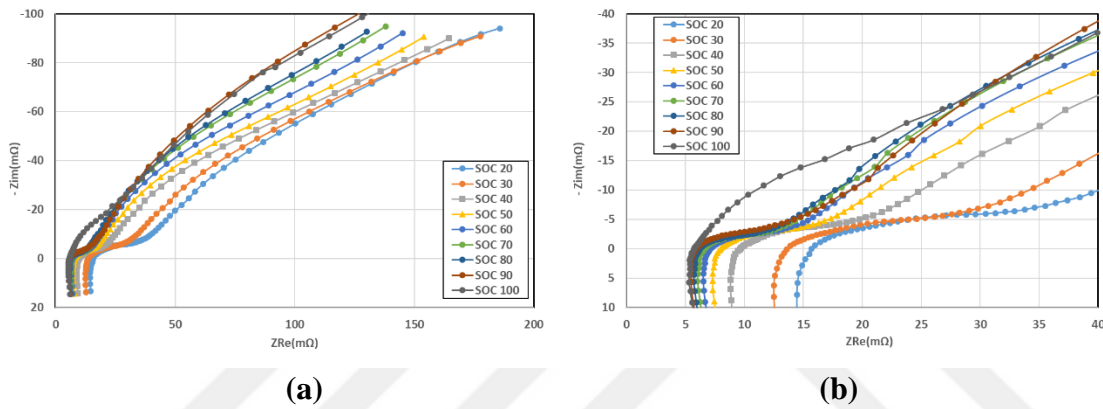
Şekil 3.3, 3.4 ve 3.5’de teste tabi tutulan akünün sırasıyla yeni, ömrünün ortasında ve ömrünün sonundaki 3 farklı sağlık durumunda ve bu sağlık durumlarındaki farklı doluluk oranlarında elde edilen empedans cevapları verilmiştir. Her üç sağlık durumunda da tam dolu haldeki akünün empedans cevabı diğer doluluk oranlarına göre çok daha yüksek reel ve imajiner dirençlerin okunmasına sebep olmuştur. Test standardında bulunan 14.4V’a kadar sabit akım, sonrasında sabit voltajda 24 saat bekletilme kriteri sonucunda tam dolu hale geldiği kabul edilmiştir. Akünün empedans analizi esnasında sinüs dalgasının üst yarısındaki küçük pozitif akımları başlangıçtaki yüksek frekans bölgesinde ani bir gerilim yükselmesine sebep olmaz iken frekans düştükçe ve akım doğru akım karakteristiğine yaklaştıkça aşırı şarja giden akünün voltaj cevabının da hızla yükseldiği gözlemlenmiş dolayısı ile de iç direncinin de hızla yükseldiği görülmüştür.



**Şekil 3.3 :** (a)Yeni bir akünün farklı doluluk oranlarındaki empedans cevabı.  
(b) Yüksek frekans bölgesi detay görünümü.

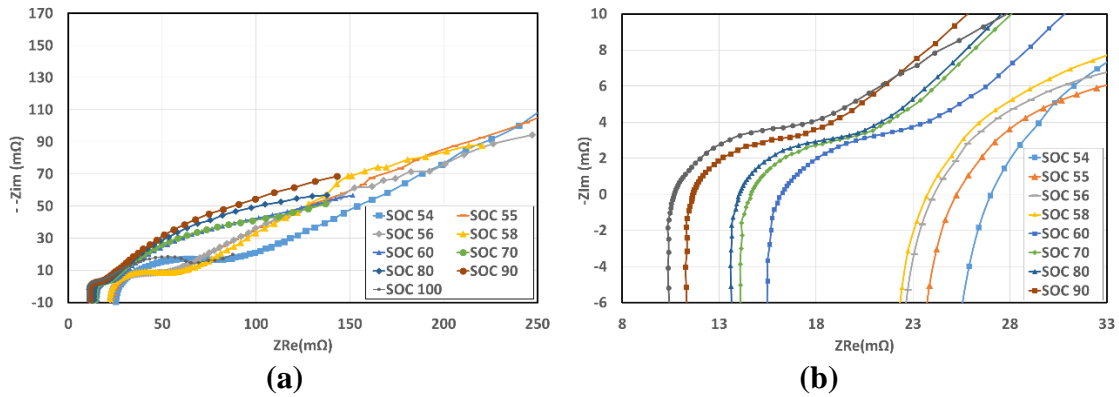
Yeni aküde reel direncin ( $Z_{Re}$ ) doluluk oranı ile değişimi oldukça sınırlı kalmıştır. Tam dolu aküde 5.385mΩ olarak ölçülen  $Z_{Re}$  değeri akünün doluluk oranı %20’ye düşürüldüğünde 6.202mΩ değerine ulaşmıştır. Kapasite değişimindeki %80’lik farka karşılık 1mΩ’dan az olan bir değişim gözlenmiştir. Bu durum sağlıklı durumda

bulunan aküdeki elektrolit konsantrasyonunun düşmesi ile azalan elektrolit iletkenliğinin ve elektrotlarda oluşan kurşuna göre daha az iletken olan kurşun sülfat bileşiğinin doğal bir sonucudur. 5 yaşlandırma birimi yani 425 mikro çevrim ve 5 tam çevrim sonunda elde edilen farklı doluluk oranlarındaki empedans analiz cevapları da Şekil 3.4a ve 3.4b’de verilmiştir. Görüldüğü üzere, %50 yaşlanmış ve tam dolu olan akünün imajiner direncinin  $0\text{m}\Omega$  ölçüldüğü noktadaki reel direnci, yeni bir akünün aynı durumdaki direnci ile oldukça yakın bir değer olan  $6.145\text{m}\Omega$  olarak ölçülmüştür.  $0.76\text{m}\Omega$ ’a denk gelen bu artış %50’lik bir yaşlanmaya karşın sadece %14 civarında bir iç direnç artışı gözlenmiştir.



**Şekil 3.4 :** (a) Yarı ömründeki bir akünün farklı doluluk oranlarındaki empedans cevabı. (b) Yüksek frekans bölgesi detay görünümü.

Yeni ve yarı ömründeki akülerin iç dirençlerindeki değişim oranının doluluk oranı düştükçe arttığı saptanmıştır. Yeni bir akünün %30 doluluk seviyesinde  $5.858\text{m}\Omega$  olan iç direnci yarım ömründe aynı doluluk oranındaki aküde %108’lik bir artış ile  $12.188\text{m}\Omega$ ’a ulaşmıştır.

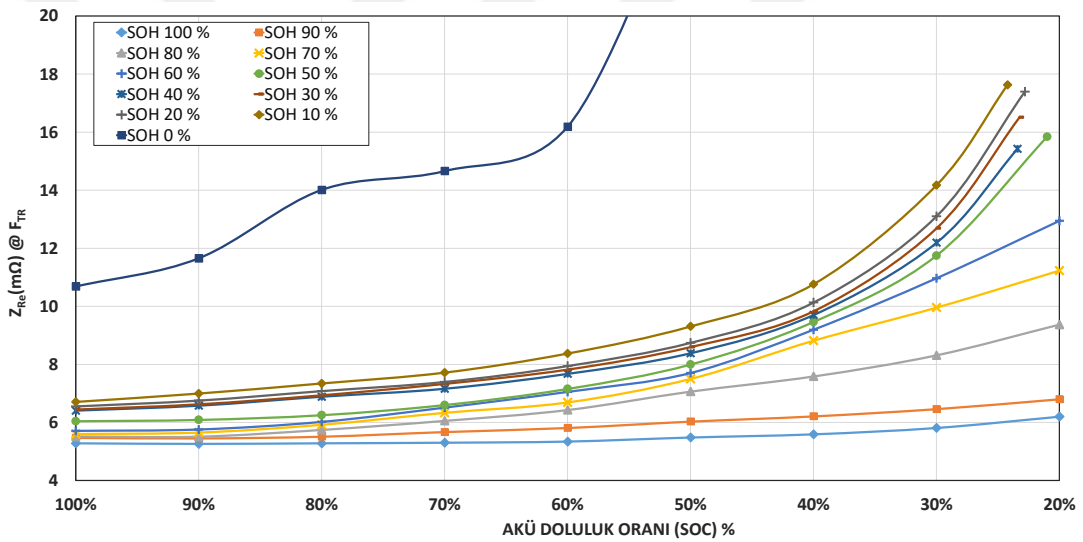


**Şekil 3.5 :** (a) Ömrünü tamamlamış bir akünün farklı doluluk oranlarındaki empedans cevabı. (b) Yüksek frekans bölgesi detay görünümü.



Aküye 5 yaşlandırma birimine karşılık gelen 425 mikro çevrim ve 5 tam şarj-deşarj çevrimi daha uygulanarak yaşlandırmaya devam edilmiş ve akünün ömrü test standartlarına göre bitirilmiştir. Ömrünün sonundaki bu akü tam dolu halde iken iç direnci 10.636 m $\Omega$  olarak ölçülmüştür. Yeni bir akünün tam dolu halinden %97 fazla olan bu değer akünün doluluk oranı düştükçe açılmaya devam etmiştir. Başta kapasite testleri sırasındaki derin deşarja bağlı geri dönülemez sülfatlaşma temelli yaşlanmaya bağlı nedenlerden ötürü akünün şarj durumu son deney grubunda minimum %54 seviyesine kadar düşürülebilmıştır. Bu seviyedeki iç direnç değeri de 26.996 m $\Omega$  olarak kaydedilmiştir.

Tüm bu iç direnç değişimlerinin kontrollü yaşlandırma süreci boyunca değişen sağlamlık ve doluluk oranlarındaki değişimi de aşağıda yer alan Şekil 3.6'da verilmiştir.



**Şekil 3.6 :** Farklı doluluk ve sağlamlık oranlarındaki akünün geçiş frekansındaki iç direnç değişimi.

Görüleceği üzere tam dolu halde ölçülen iç direnç değişimi sürekli artıyor olmak ile beraber artışların miktarı kısıtlıdır. 10 yaşlandırma çevrimi sonunda SOH 10% olarak tanımlanan yaşlandırma deneyini takip eden çevrim testine, bataryanın deşarj anında 10V gerilimi sağlayamaması üzerine örneğin ömrünün sonuna geldiği anlaşılmış ve bataryanın iç dirençlerinin ne olduğunu anlamak üzere SOH 0% olarak adlandırılan ömür sonu testi yapılmıştır. Sadece bu testte bataryadaki bozulmalara bağlı olarak iç direncin kontrolsüz şekilde arttığı görülmüştür. Yeni bir bataryanın %100 ve %30 doluluk oranları arasında iç direncinin sadece %17 artmasına karşın yarı ömründeki akü için bu değer %162 olarak ölçülmüştür.

### 3.3 Empedans Analiz Sonuçlarının Farklı Devre Modelleri ile Yorumlanması

İkinci bölümde verilen literatür araştırmasında detayları ile anlatıldığı üzere empedans analiz verileri bu verileri yorumlayabilecek bir eşdeğer devre modeli ile anlamlı hale gelmektedir. Bu eşdeğer devre modeli batarya içerisindeki elektrokimyasal süreçleri açıklayabilecek devre elemanlarına sahip olmalı aynı zamanda eklenen her bir devre elemanının batarya içerisindeki bir ya da birden çok elektrokimyasal sürece karşılık gelmesi beklenmelidir. Tezin bu bölümünde deneylerde elde edilen veriler literatürde sıklıkla kullanılan üç farklı devre modeli ile yorumlanmıştır. Sıklıkla kullanılan bu üç devre modeline ilaveten, yeni nesil kurşun asit akülerdeki yüksek gözenekli elektrot yapısını daha iyi açıklayabileceği öngörülen, bu elektrotlardaki difüzyon süreçlerini ifade etmesi için iletim elemanlarına sahip yeni bir devre modeli bu tez çalışması kapsamında önerilmiş ve bu modelin deneysel veriler ile uyumu da önceki modeller ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

İlk devre modeli Şekil 3.7a'da gösterilen sadece rezistif, indüktif ve kapasitif devre elemanlarından oluşan ve literatürde de sıklıkla kullanılmış [30],[38] olan bir devre modelidir. Bu tip modellerin en iyi tarafı basit devre elemanlarının doğası gereği kolay ve hızlı hesaplama yapmaya imkân tanınması ve dolayısı ile de düşük bir hesaplama gücüne sahip işlemciler ile de hızlı sonuçlar üretebilmesidir. Öte taraftan bu modeller yüksek frekans bölgesinde doğru sonuçlar üretse de frekans düştükçe R-C paralel devresinin bir elektrotun içerisindeki ideal olmayan birçok davranışı taklit edememesinden ötürü doğruluğu hızla düşmektedir. Bu tipte basit devre elemanlarının yüksek frekans bölgesindeki uyumlarından yola çıkarak doluluk ve sağlamlık tahmini yapabilmek için yapay sinir ağları [38], ya da geçen yükün integralini alan “coulomb counting” gibi metotlar ile doluluk tahmini yaparak parametre kalibrasyonuna ihtiyaç duyan yöntemler ile birlikte kullanılması gerekmektedir. Basit devre elemanlarından oluşan eşdeğer devre modelleri sadece kurşun asit aküleri ifade etmekte kullanılmamakta bunun dışında Li-Ion hücrelerin de empedans analiz cevaplarını yorumlamakta kullanılabilmektedir [39]-[42]. Doluluk ve sağlamlık takibinin yanı sıra basit devre elemanları, yük altında bataryanın termal modellemeleri üzerine yapılan çalışmalarda da kullanılmaktadır [43].

Sınırlı difüzyon aralığında Warburg elemanlarına sahip Randles hücreleri de literatürde kurşun asit akü modellemesinde kullanılmıştır [35]. Şekil 3.7b'de görülen bu eşdeğer devre modeli, frekanstan bağımsız devredeki seperatör, elektrolit direnci

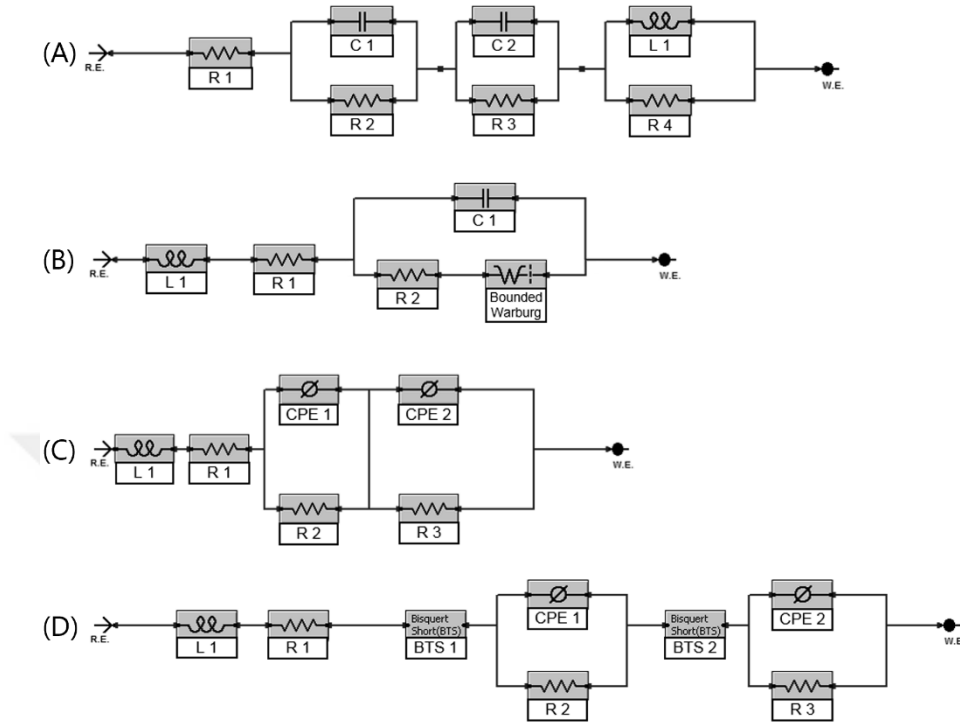
gibi tüm iç dirençleri temsil eden seri bir rezistif eleman (R1) ve test edilen örnek ile empedans analizörü arasındaki kabloların birbiri ile etkileşimi sonucu oluşan imajiner dirençleri temsil etmesi için seri bir indüktans (L1) içermektedir. Batarya içerisinde karşılıklı konumlanmış pozitif ve negatif yüklü elektrotlarının yarattığı çift katman kapasitansı adı verilen etkiyi temsil etmesi için paralel bir kapasitör (C1), elektrot yüzeyindeki yan reaksiyonları temsil etmesi için bir paralel rezistans (R2) ve özellikle düşük frekans bölgesinde baskın hale gelen difüzyon süreçlerini temsil eden bir Warburg (W) elemanı içermektedir.

Üçüncü devre modeli literatürde en çok kullanılan [44],[45] modellerin başında gelmekte olup oldukça yüksek bir başarıma sahip olduğu çeşitli çalışmalarda da gösterilmiştir. Şekil 3.7c’de gösterilen bu modelin tezde önerilen 4. devre modeli ile bir karşılaştırma zemini oluşturması için eklenmesi uygun görülmüştür. Bu modelde, L1 ve R1 devre elemanları yine batarya dışındaki indüktif süreçleri ve batarya içerisi ve dışındaki frekanstan bağımsız süreçleri temsil etmesi için yerleştirilmiştir. Her iki elektrotu ayrı ayrı temsilen konulan paralel R-C devresi yerine ise sızdıran bir kapasitör gibi davranan “constant phase element” (sabit faz elemanı) devresi “ $\phi$ ” CPE 1 ve CPE 2 şeklinde ve yan reaksiyonları temsilen bu faz elemanlarına paralel olarak iç dirençler R2 ve R3 sisteme eklenmiştir. Sabit faz elemanındaki empedansı gösteren denklem (3.1)’de verilen  $\alpha$  katsayısı 1’e yakınsadıkça CPE elemanı saf bir kapasitöre yakınsamakta,  $\alpha$  katsayısı 0’a yakınsadıkça da saf bir rezistör gibi davranmaktadır [34].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(i\omega)^\alpha} \quad (3.2)$$

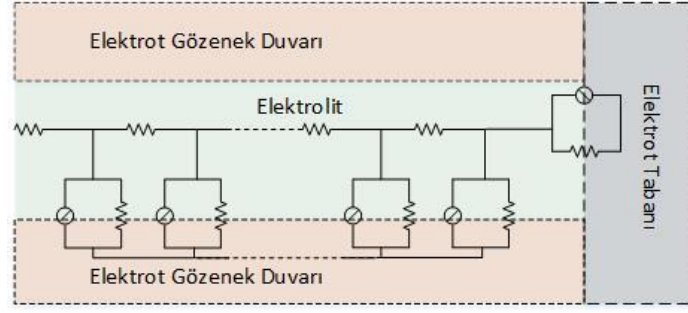
Tezde denenen ilk üç modelde Red-Ox reaksiyonunun gerçekleştiği yüzey bir düzlem olarak kabul edilmiş ve reaksiyon bölgesine gelen iyonların kütle taşınım süreçleri göz ardı edilmiştir. Konvansiyonel kurşun asit akülerdeki çok yoğun elektrolit ortamı ve kalın Pb plakaların üzerine kaplanan düşük gözenekli aktif madde bu kabulün çok da yanlış olmamasını sağlamıştır. Ancak günümüzde karbon katkıları ve aktif madde üretim sürecindeki iyileştirmeler neticesinde modern kurşun asit akü elektrotları eskiye göre daha yüksek gözeneklilik seviyesine sahip hale gelmişlerdir. Bu yüksek gözeneklilik seviyesinin de gözeneklerin derinliklerine doğru iyon taşınım süreci için bir darboğaz oluşturabileceği öngörülmüştür. Tezde deneysel veriler ile uyumu

gözlemlenen ve Şekil 3.2d’de verilen 4. eşdeğer devre modeli de bu kabuller eşliğinde oluşturulmuş ve kurşun asit akülere ilk defa uygulanmıştır.



**Şekil 3.7 :** (a) R-L-C Basit devre elemanlarından oluşan model (b) Warburg devre elemanı geliştirilmiş Randles devresi (c) Sabit faz elemanları ile temsil edilen çift elektrotlu model. (d) İletim hattı ve sabit faz elemanları ile temsil edilmiş önerilen model.

İletim hattı devre elemanı eklenmiş modeldeki temel fikir karbon katkılandırma ile gözenekliliği artırılmış bir kurşun asit aküde gözenek içerisinde reaksiyona girmek için ilerleyen bir iyonun eski kabuldeki gibi elektrot – elektrolit birleşme noktası olan yüzeyde reaksiyonuna girmek yerine önce elektrotun gözenekli yapısı içerisinde ve giderek düşen bir elektrolit konsantrasyonu içerisinde ilerlemesi gerektiği ve bu gözeneğin içerisindeki süreçlerin sonsuz devre elemanından oluşan bir iletim hattı yapısı ile gösterilmesi gerektiğidir. Kabulü yapılan elektrot gözeneğinin sonunun da reaksiyona girebilen dolayısı ile aktif olduğu varsayılan iletim hattının temsili aşağıda Şekil 3.8’de verilmiştir. Bu iletim hattını temsil etmek için fotovoltaik uygulamalar ve kapasitörlerdeki taşınım süreçlerinin modellenmesinde kullanılan [47] bu taşınım devre elemanı, bu tez kapsamında kurşun asit akülerde de kullanılarak daha önce literatürde yer almış konvansiyonel metotlara göre başarısı karşılaştırılmıştır.



**Şekil 3.8 :** Değişken elektrolit yoğunluğu içerisindeki difüzyonu temsil eden iletim hattı devre modeli.

Deneysel verilerin bir model ile uyumu gözetilmeden önce Kramer-Kronig (KK) analiz yöntemi ile veri setinin ne derece sağlıklı olduğu ve deneysel bir hata barındırmadığı kontrol edilmiştir. Reel ve imajiner verileri 3.2 ve 3.3 denklemlerine göre birbirini ile karşılaştıran KK analizi yönteminde empedans verisi başarı ile takip edilebiliyor ise verinin lineer, stabil ve iç tutarlılığa sahip olduğu dolayısı ile deneysel hatalardan muaf olduğu kabul edilmektedir [51].

$$Z_{Im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{Re}(x) - Z_{Re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.2)$$

$$Z_{Re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{Im}(x) - \omega Z_{Im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3.3)$$

Bu aşamanın ardından devre eleman parametreleri simplex algoritması kullanan bir yazılım ile Chi-Square ( $\chi^2$ ) değerini minimum yapacak şekilde 3.4 ve 3.5 denklemlerine göre sürekli iterasyonlara tabi tutularak hesaplanmıştır.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{70} w_i [(Z_{re(veri)} - Z_{re(model)})^2 + (Z_{im(veri)} - Z_{im(model)})^2] \quad (3.4)$$

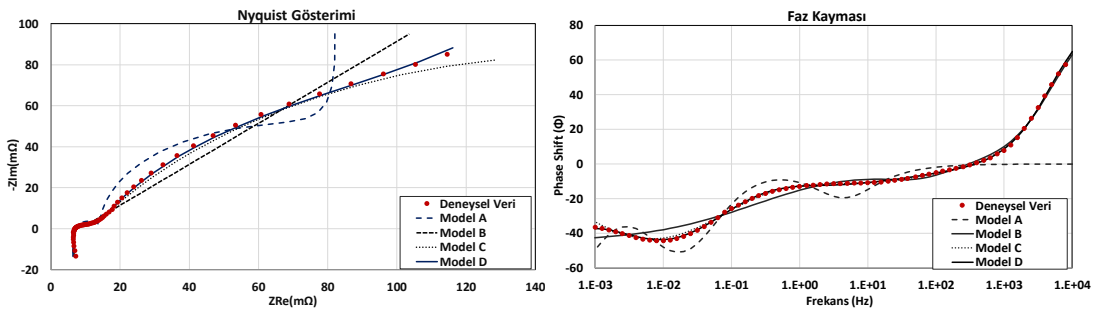
$w_i$  değeri ise reel ve imajiner empedansların vektörel toplamının tersi olarak alınmıştır.

$$w_i = \frac{1}{\sqrt{(Z_{re(veri)})^2 + (Z_{im(model)})^2}} \quad (3.5)$$

### 3.4 Deneysel Sonuçların İncelenmesi

Empedans analiz deneylerinden elde edilen sonuçlar, Şekil 3.7’de verilen eşdeğer devre modellerinin aynı frekans için üretilebildiği veriler ile 3.4 ve 3.5 denklemlerine göre karşılaştırılmıştır. Gerçekleştirilen bir veri-model uyumu gösterimi Şekil 3.9’da verilmiştir. Grafikte %80 doluluk oranında ve ömrünün ise son %20’sindeki bir akünün verilerinin 10kHz’de pozitif imajiner dirence sahip bölgeden başlayan ve frekans düştükçe reel direncin pozitif yönde, imajiner direncin de negatif yönde büyüyen cevapları gözlenmiştir. Bu veriler ile uyumu gözlemlenen ilk eşdeğer devre eleman grubu olan Model A yüksek frekans bölgesindeki kabul edilebilir uyumuna rağmen, frekans düştükçe paralel R-C devresinin temel kavramlar bölümünde anlatılan yapısından dolayı bir yarım daire oluşturmaya çalışmış ve 100Hz’in altına inildikçe giderek artan bir hata payı ile modele uyum sergileyebilmiştir. Warburg elemanı ile difüzyon parametresi eklenen ve Randles devresi olarak adlandırılan Model B ise görece daha iyi uyum sergileyerek 1 Hz’e kadar veriler ile uyumu kabul edilebilir seviyelerde gerçekleşmiş ancak frekans düştükçe bu modeldeki sapmalar da giderek yükselmiştir.

Sabit faz elemanları ile oluşturulmuş 3. devre modelinde ise çok düşük frekanslara kadar veriler ile uyum gözlenmiştir. Literatürde sıklık ile kullanılan bu model tezde gerçekleştirilen deney sonuçları ile de diğer iki modele kıyasla daha yüksek uyum göstermiş sadece en düşük frekans bölgesi olan 1mHz civarında bir sapmanın başladığı gözlenmiştir. Literatürde daha önce kullanılmış bu üç modele karşın tez çalışmasında önerilen ve difüzyon süreçlerini yoğun gözenekli elektrot yapısını dikkate alarak düşük frekanslarda da yüksek uyum potansiyeli barındıran 4 numaralı eşdeğer devre modeli Model D ise öncül modellere göre tüm frekans aralığında daha yüksek doğruluk oranı ile deneysel verileri en iyi şekilde temsil edebildiği görülmüştür.



**Şekil 3.9 :** %80 SOC ve %20 SOH durumdaki akü için Nyquist ve Bode gösterimleri üzerinden deneysel veriler ile farklı modellerin uyumları.

Modellerin veriler ile uyumunu sadece görsel olarak değil nicelik olarak da karşılaştırabilmek için tüm eğri boyunca “Chi-Square” değerleri 3.4 ve 3.5 denklemlerine göre hesaplanmıştır. Her devre modeli için hesaplanan hata değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Her model için minimum  $\chi^2$  değerinde her bir frekans için ayrı ayrı hesaplanan reel ve imajiner empedans değerleri ile faz kayması değerinin gerçek deney verisi ile farkı ise MAPE “ortalama mutlak yüzdesel hata” analizi ile incelenmiştir. Ölçülen reel ve imajiner empedanslar ile faz kayması parametrelerinin ortalama hata değerleri ise sırası ile aşağıda verilen 3.6, 3.7 ve 3.8 denklemler ile hesaplanmıştır.

$$\text{MAPE}(Z_{Re}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Z_{re(veri)} - Z_{re(model)}|}{|Z_{re(veri)}|} \quad (3.6)$$

$$\text{MAPE}(Z_{Im}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Z_{im(veri)} - Z_{im(model)}|}{|Z_{im(veri)}|} \quad (3.7)$$

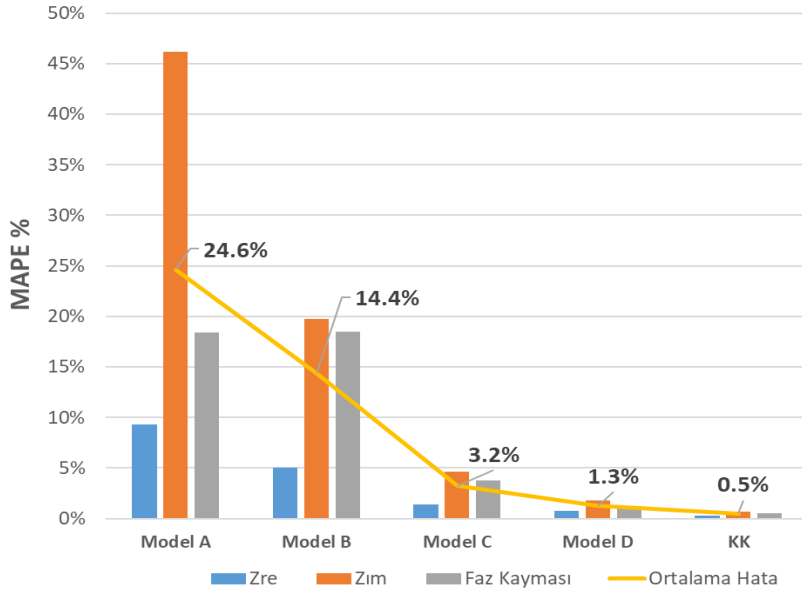
$$\text{MAPE}(\Phi) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|\Phi_{veri} - \Phi_{model}|}{|\Phi_{veri}|} \quad (3.8)$$

Şekil 3.9’da verilen %80 SOC ve %20 SOH oranlarındaki empedans analiz verisinin bu veriye uygulanan dört eşdeğer devre modeli ve verilerin Kramers Kronig test sonuçları ile ortalama mutlak yüzdesel hata payları aşağıda Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1 :**  $\chi^2$  Değerleri ve modellerin hata oranları (80% SOC, 20% SOH örneği).

	$\chi^2$	MAPE Z <sub>Re</sub>	MAPE Z <sub>Im</sub>	MAPE $\Phi$	MAPE Ortalama
Model A	$6.7 \times 10^{-2}$	9.29%	46.21%	18.42%	24.6%
Model B	$5.4 \times 10^{-3}$	5.01%	19.75%	18.44%	14.4%
Model C	$5.5 \times 10^{-4}$	1.38%	4.60%	3.73%	3.2%
Model D	$1.8 \times 10^{-4}$	0.77%	1.78%	1.24%	1.3%
Kramers Kronig	$3.1 \times 10^{-5}$	0.27%	0.68%	0.53%	0.5%

Şekil 3.10'da ise Çizelge 3.1'deki veriler grafik olarak verilmiştir. Hem MAPE değerleri ortalaması hem de  $\chi^2$  değerleri dikkate alındığında Model D'nin Model C'ye göre veri ile uyumunun daha yüksek başarımda olduğu açıkça görülmektedir.



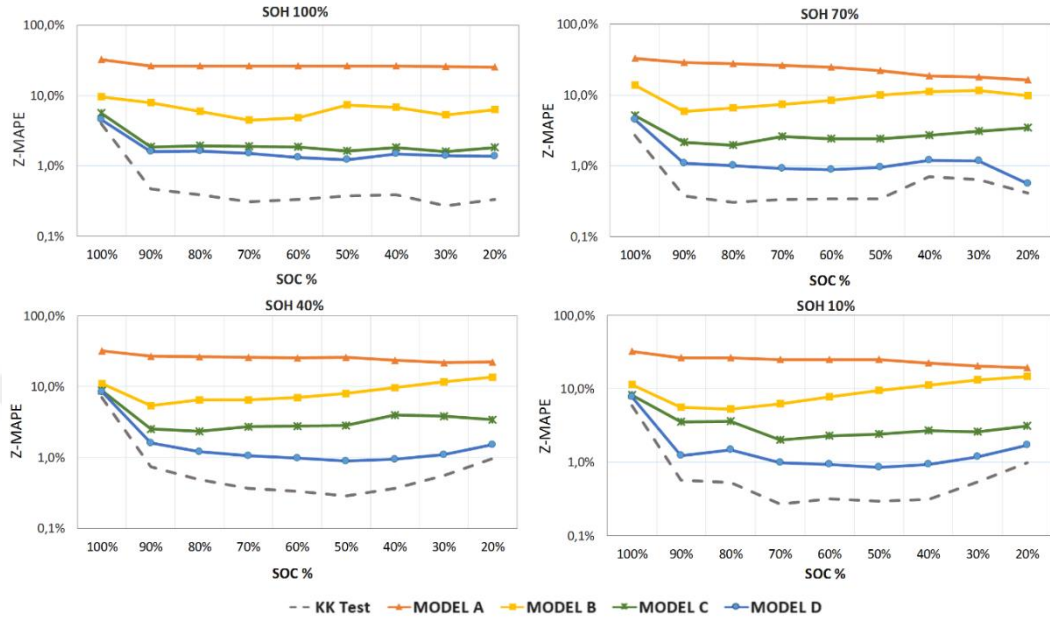
**Şekil 3.10 :** Dört farklı eşdeğer devre modelinin farklı sağlamlık ve doluluk oranlarındaki akülerde empedans analizi ile uyumu.

Bu deneysel veri ve model uyum analizi süreci, Şekil 3.1'de verilen algoritmaya göre yaşlandırılan aküdeki tüm doluluk ve sağlamlık oranlarındaki empedans analiz verilerinde tekrarlanarak modeller ile verilerin bir akünün tüm olası doluluk ve sağlamlık durumları için gözlenmiştir. Uygulanan dört modelde de tüm sağlamlık oranları için %100 dolu haldeki aküde diğer doluluk oranlarına göre daha düşük bir tahmin oranı görülmüştür. Bunun temel sebebi ise tam dolu akünün empedans analizi sırasında uygulanan düşük pozitif akımlara dahi yüksek voltaj cevabı üretmesi ve bunun sonucu olarak da özellikle düşük frekans bölgesinde hızla yükselen empedanslara ulaşılması olmuştur. KK test sonuçlarında da yükselmeye yol açan bu durum sadece empedans analizi üzerinden bir tahmin yapmayı güçleştirmektedir, öte yandan voltaj seviyesinden ötürü akünün tam dolu olduğunu söylemek görece kolaydır. Akünün bir miktar deşarjını takiben ise hem KK verileri hızla düşmekte hem de modellerin tamamının uyumu hızla yükselmektedir. Tüm yaşlanmışlık oranlarında uygulanan bu süreç 4 farklı yaşlanmışlık durumu olan %100, %70, %40 ve %10 değerlerindeki tüm doluluk oranları için Şekil 3.11'de verilmiştir.

Görülmektedir ki; Model A hiçbir doluluk oranında %15'in altında bir hata payı ile verilere uyum sağlayamamış ve Model B ise %10 mertebelerinde kalmıştır.



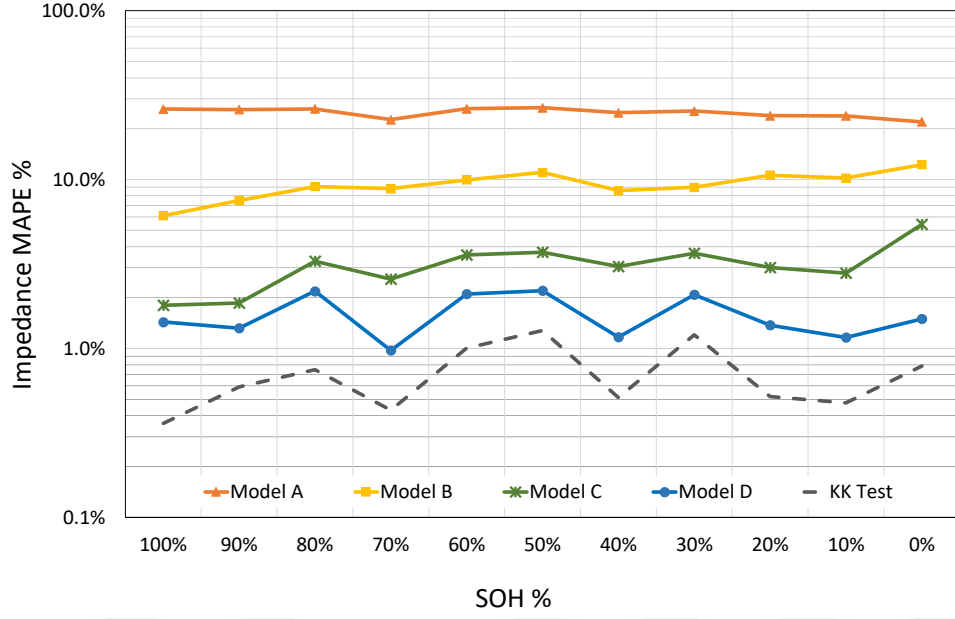
Literatürde en çok kullanılan Model C ise ortalama %2.7 hata payı ile verilere uyum sağlayabilmiştir. İletim hattına sahip ve kurşun asit akülerde de kullanılması bu tez kapsamında önerilen Model D ise tüm veri seti boyunca ortalama %1.3'lik hata payı ile kullanılan 4 model arasında deneysel veriler ile uyumu en yüksek model olmuştur.



Şekil 3.11 : (a) SOH 100% (b) SOH 70% (c) SOH 40% (d) SOH 10%.

Tez kapsamında önerilen ve kurşun asit akülerde ilk defa kullanılan iyon iletim hattına sahip 4. Model olan Model D ise akünün yaşlanmasına bağlı süreçlere de uyum sağlayarak deneysel veriler ile uyumdaki hata payını %1.3 mertebesine kadar indirmiş ve literatürde kullanılan diğer modellere göre bir avantaj sağlamıştır.

Tüm bu gözlemler ışığında, önerilen modelin hata payını her zaman %1 ila %1.4 aralığında tutabilmesine karşın diğer modellerin akü SOH değeri düştükçe hata paylarının arttığı görülmektedir. Önerilen modelin marjinal faydası yeni akülerde görece daha az olsa da yaşlanmış bir aküde kendisinden sonra en doğru tahmin yapabilen modelin yarısı mertebesinde hata payı ile tahmin yapabilmesi iletim hattına sahip devre modellerinin başarı oranının diğer modellere göre daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 3.12'de ise sağlamlık durumuna göre o sağlamlık seviyesindeki tüm doluluk oranlarının ortalama MAPE değerlerini içeren durum verilmiştir. Tüm deney setini özetleyen bu grafikten de anlaşılacağı üzere iletim hattı elemanlarına sahip devre modelinin, akünün ömrü boyunca yapılabilecek tüm empedans analiz tahminlerinde diğer devre modellerine göre göreceli bir üstünlüğü bulunmaktadır.

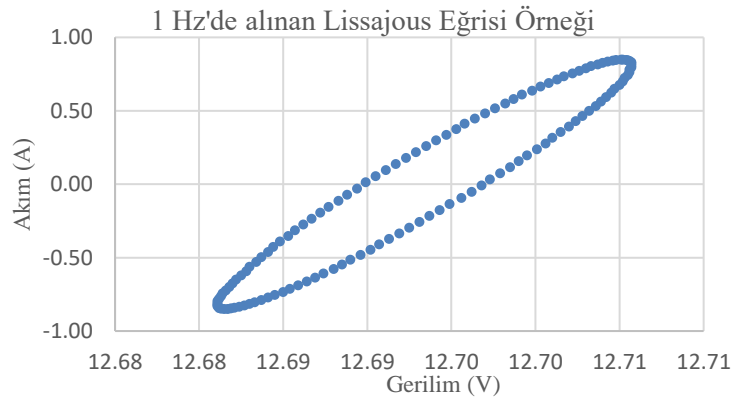


Şekil. 3.12 : Farklı devre modellerinin ortalama MAPE değerlerinin sağlamlığa göre değişimi.

#### 4. BATARYALARDA ALT HARMONİKLERİN İNCELENMESİ

Empedans analiz deneyleri esnasında kullanılan galvano statik yöntem gereği, test örneğine gönderilen sinyale akım kontrolü uygulanmış ve bunun yarattığı voltaj cevabı izlenmiştir. Deneylerin yapıldığı frekans aralığı olan 10kHz – 1mHz bandında, frekans her onda birine düşüşünde 10 farklı frekansta sinyal gönderilmiş (10 point per decade) ve 104Hz 10-3Hz arasında toplam 70 farklı frekansta akım sinyaline karşı voltaj cevabı izlenmiştir. Her frekansta 128 farklı akım değerinden oluşan bir sinüs dalgası yaratılmakta ve her bir frekanstaki sinyal örneğe 3 defa art arda yollanarak uygulanan akım ve elde edilen voltaj cevabının ortalamaları kayıt altına alınmaktadır. Her bir nokta için uygulanan akım ve izlenen voltaj arasındaki bağıntılar takip edilerek 3 adet sonuç elde edilmektedir. Bunlar faz kayması  $\Phi$ , reel direnç ( $Z_{Re}$ ) ve imajiner direnç ( $Z_{Im}$ ) değerleridir. Empedans analizi deneyleri esnasında yapılan tüm gözlemler her bir frekans için toplanan bu 3 değer üzerinden hesaplanmıştır.

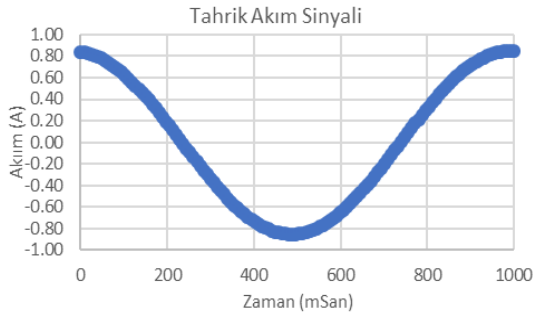
Tezin bu bölümünde, standart empedans analizörlerinde kayıt altına alınmayan her frekans için akım sinyali ve voltaj cevabını oluşturan 128 farklı noktadan oluşan Lissajous eğrisi kayıt altına alınmıştır. Şekil 4.1’de 1 Hz sinyali için örnek olarak verilen Lissajous eğrisini oluşturan akım/voltaj değişimi gösterilmiştir. Lissajous verilerin kayıt altına alınmasındaki amaç, bu eğriyi zamana karşı iki farklı grafiğe ayrıştırarak akım/zaman ile voltaj/zaman arasındaki bağıntıları incelemek ve eğer değişiyor ise bu bağıntıların doluluk ve sağlamlık ile olan etkileşimini gözlemlemektir.



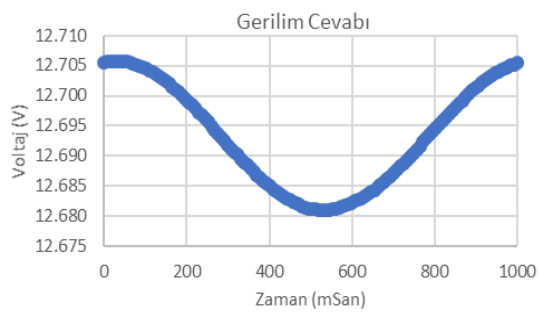
Şekil 4.1 : 1 Hz lissajous eğri örneği.

Empedans analizörünün yazılımına İnci Akü Ar-Ge ekibinden Dr. Burak Ülgüt'ün desteği ile eklenen bir kod vasıtası ile her bir frekansı oluşturan noktalar kayıt altına alınabilmektedir. Galvano statik yöntem için gözlemlenen Lissajous grafiği, bileşenlerine ayrıldığında her bir frekans için 128 noktadan oluşan bir kontrol akım ve bir voltaj cevap sinüs eğrisi elde edilmektedir. Şekil 4.1'de örnek olarak 1Hz sinyali için gösterilmiş bu eğri maksimum akım değerinden başlayarak dip akım seviyesinden geçmekte ve doğası gereği 1000ms içerisinde tekrar başlangıç noktasına gelmektedir.

İdeal deney düzeneğinin teorik olarak tam sinüs akımı ürettiğini varsayarsak, buna karşın okuduğumuz voltaj cevabının da aynı şekilde ideal sinüs olacağı bir durum bizi frekanstan hiç etkilenmeyen saf dirençlerden oluşan bileşenlere sahip bir örnek üzerinde çalıştığımızı söyler. Tezin bir önceki bölümünde irdelendiği üzere akünün içerisinde barındırdığı kapasitif ve indüktif bir çok bileşenden ötürü örneğe ideal sinüs akımı uygulanırsa dahi okunan voltaj cevabının ideal sinüs olamayacağı tahmin edilmektedir. Şekil 4.1'de verilen örnek Lissajous grafiğinin zamana karşı akım ve voltaj eğrilerine ayrıştırılmış hali aşağıda Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'de verilmiştir.



**Şekil 4.2 :** 1 Hz akım sinyalinin zamana karşı değişimi.



**Şekil 4.3 :** 1 Hz voltaj cevabının zamana karşı değişimi.

Tezin bu bölümünde, hem ideal bir sinüs olduğu kabul edilen Şekil 4.2'deki akım sinyalinin ideale ne kadar yaklaştığı hem de ideal sinüs olmadığı öngörülen Şekil 4.3'deki voltaj cevabının idealden sapma oranı araştırılacak ve elde edilen değerlerin batarya doluluk ile sağlamlık değerleri açısından bir farklılaşma yaratıp yaratmadığı incelenecektir.

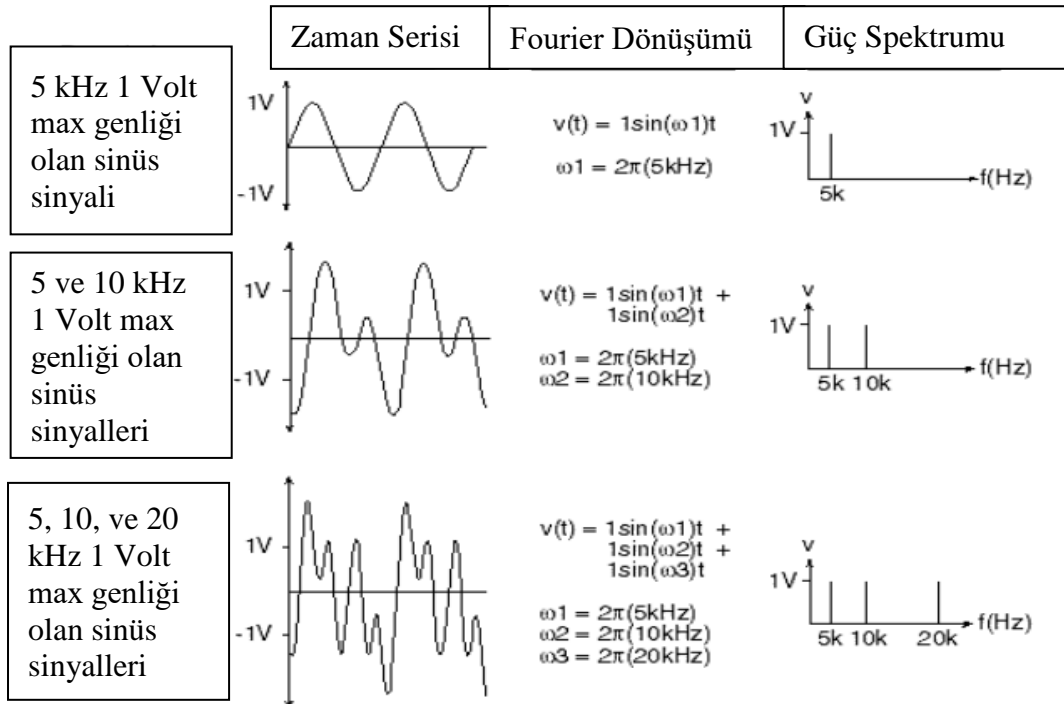
#### 4.1 Tahrik Akımı Ve Voltaj Cevabının Fourier Dönüşümü ile Alt Harmoniklerine Ayırıştırılması

Empedans analizi esnasında elde edilen Lissajous eğrisi zamana karşı tahrik akımı ve voltaj cevabı olarak iki ayrı sinyale ayrıldıktan sonra her iki sinyalin de saf bir sinüs sinyalinden mi oluştuğu yoksa içerisinde başka alt frekansların da var olup olmadığını anlamak için elde edilen veri setine Fourier dönüşümü yapılmış ve zamandan bağımsız hale getirilmiştir. Veri setindeki zaman eksenini frekansa dönüştürmek üzere Matlab® yazılımı aracılığı ile 4.1 ve 4.2 denkleminde görülen Fourier dönüşümü deneysel verilere uygulanmıştır.

$$X(k) = \sum_{j=1}^N x(j) \omega_N^{(j-1)(k-1)} \quad (4.1)$$

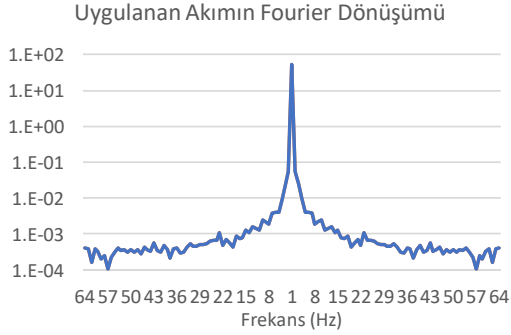
$$\omega_N = e^{(-2\pi i)/N} \quad (4.2)$$

Tek ve üst üste bindirilmiş çoklu frekanslar için uygulanan Fourier dönüşümünün, örnek cevapları ve farklı frekans bileşenlerinin ayrıştırılması Şekil 4.4'de örnek olarak paylaşılmıştır.

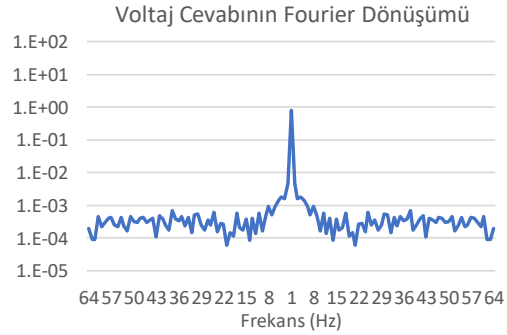


Şekil 4.4 : Örnek işaretler ve Fourier dönüşümü sonrası spektrum görünüşleri.

Benzer dönüşüm Şekil 4.2 ve 4.3’de gösterilen akım ve voltaj grafiklerine uygulandığında Şekil 4.5 ve 4.6’da sırası ile akım ve voltaj Fourier dönüşüm cevapları görülmektedir.



**Şekil 4.5 :** Uygulanan akım için Fourier dönüşüm sonucu.



**Şekil 4.6 :** Voltaj cevabı için Fourier dönüşüm sonucu.

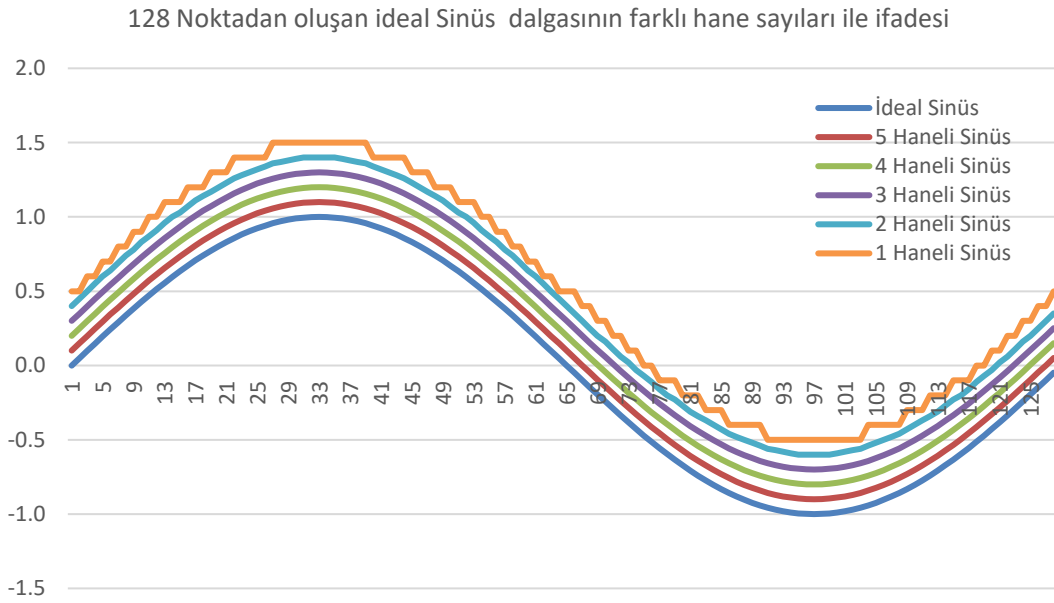
Fourier dönüşümü sonucu elde edilen her iki grafikte, en yüksek sinyal gücü uygulanan frekansın kendisinden elde edilmiştir. Ancak grafiklerin düşey eksen incelendiğinde, uygulanan akımın temel frekans gücünün diğer frekanslaraki toplam gücüne oranı ile voltaj cevabın temel frekans gücünün diğer frekanslardaki toplam güce oranı arasında oldukça yüksek bir fark olduğu görülmektedir. Ek B’de 1 Hz sinyali için tamamı verilen ham deney sonuçları, Fourier dönüşümleri ile elde edilen temel frekans ve alt harmoniklerin genliklerinin oranları verilmiş ve sonuçların özeti Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

**Çizelge 4.1 :** Akım ve voltaj alt harmoniklerinin genliklerinin temel frekans genliğine oranları.

	Tahrik Akımı	Voltaj Cevabı
1 Hz frekans genliğinin tüm frekansların toplam genliğine oranı	%99.75	%95.45
1 Hz frekans genliğinin ilk alt frekansa oranı	1012.5	171.5
1 Hz frekans genliğinin diğer tüm frekansların genlik toplamına oranı	403.3	27.1

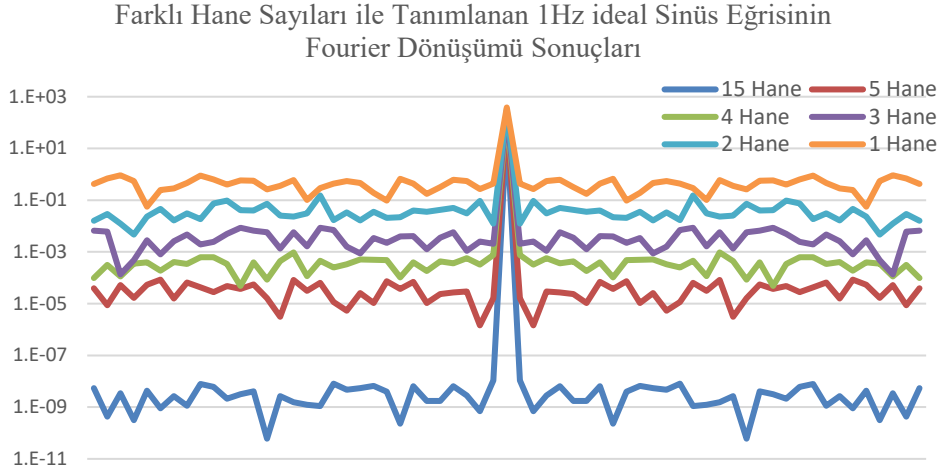
Çizelge 4.1’de gösterildiği üzere, deneylerde kullanılan empedans analiz sistemi, ürettiği toplam gücün %99.75’ini uygulanan frekansta verebilmekte sadece %0.25’ini alt frekanslar olarak iletmektedir. Burada belirtilmelidir ki, elde edilen voltaj verisi 7 hane olarak yani 12V bir aküde 10  $\mu$ V hassasiyet ile akım sinyali ise 10 nanoamper hassasiyet ile kayıt altına alınmaktadır. Dolayısı ile voltaj değeri için toplamda 7 haneli

virgülden sonrası için ise 5 haneli, akım değeri için ise virgülden sonra 8 haneli bir veri setine Fourier dönüşümü yapılmıştır. Fourier dönüşümünde akım ve voltaj değerleri için oluşan alt harmoniklerin ne kadarının hane sınırlamasından oluştuğu ne kadarının gerçekten sistemin sinyal üretme doğruluğundaki sapmadan kaynaklandığını anlayabilmek için 128 noktadan oluşan ideal bir sinüs dalgasını virgülden sonra farklı hane sayıları ile temsil eden 6 veri seti oluşturulmuştur. Grafik gösterimini kolaylaştırmak için keskinliği arttırılan her bir hane veri seti değeri 0.1 arttırılarak Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



**Şekil 4.7 :** 128’er noktadan oluşan ve gerilim çözünürlüğü için farklı hane sayılarındaki 5 farklı sinüs eğrisinin karşılaştırması.

Üretilen sinüs eğrilerine Fourier dönüşümü yapıldığında görülmüştür ki, virgülden sonra tek bir hane ile ifade edilen yani ölçülen değerin onda biri hassasiyet ile toplanan bir örnek, ideal bir sinüsten üretilmiş dahi olsa alt harmonikleri toplam gücü tüm gücün %28’ine erişebilmektedir. Farklı hane sayıları ile ifade edilen ideal sinüs dalgalarına Fourier dönüşümü yapmaktan ötürü elde edilen alt harmonik genliklerinin değişimi Şekil 4.8’de gösterildiği üzere değişmektedir. Kullanılan yazılımın üst limiti olan virgülden sonra 15 hane ile ifade edilebilen sinüs dalgası Fourier dönüşümünde ideal sinüs olarak kabul edilmiştir.



**Şekil 4.8 :** Alt harmonik genliklerinin okunan sinyalin keskinliğine göre değişimi.

Toplam sinyal genliğinin iletilmek istenen sinyale oranının hane sayısına göre değişimi ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2 :** İletilen 1 Hz sinyalinin genliğinin iletilen toplam güce oranı.

Toplam Sinyal Gücünün 1Hz Sinyal Gücüne Oranı	
İdeal Sinüs	100.000%
5 Haneli Sinüs	99.997%
4 Haneli Sinüs	99.967%
3 Haneli Sinüs	99.689%
2 Haneli Sinüs	96.685%
1 Haneli Sinüs	72.263%

Farklı hane sayıları ile ifade edilen aynı ideal sinüs dalgasının Fourier dönüşümü sonuçlarından görüldüğü üzere, virgülden sonra 5 haneli bir voltaj okuması yapılabiliyor ise, okuma keskinliğinden kaynaklanan alt frekansların gücü toplam gücün sadece %0.03’ü kadar olabilmektedir. Dolayısı ile voltaj cevabında alt frekans saçılımının göz ardı edilebilecek kadar küçük bir bölümü  $10 \mu V$ ’luk ölçüm hassasiyetinden gelmekte, geri kalanı gerçekten alt harmoniklerin varlığından kaynaklı olduğu öngörülmektedir.

#### 4.2 Kurşun Asit Akülerde Alt Harmonik Deneyleri

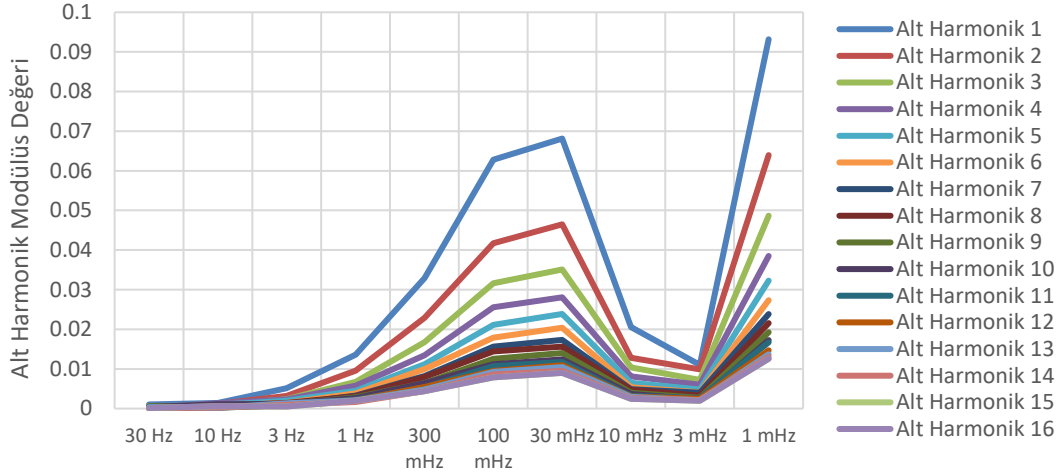
Tezin bir önceki bölümündeki empedans analiz deneyleri sırasında oluşturulan yaşlandırma sürecinde, empedans analiz deneyleri yapılır iken eşzamanlı olarak



Lissajous eğrileri sürekli kayıt altına alınmıştır. Dolayısı ile empedans ölçümü sırasında kurşun asit aküler için oluşturulan doluluk ve yaşlandırma prosedürü, alt harmonik doluluk ve yaşlandırma deney prosedürü ile aynıdır. Ek B’de bir tanesinin örnek olarak gösterildiği her bir voltaj ve akım frekansı için 128 noktadan oluşan eğri her bir EIS deneyindeki 70 farklı frekans için toplanmıştır. 11 farklı sağlamlık ve 9 farklı doluluk oranı için bu deneyler tekrarlanmış ve toplamda 1.77 milyon veriden oluşan bir veri setinin yorumlanması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Bataryalarda alt harmonik çalışmalarına ait bir literatür çalışması ile karşılaşılmadığı için, hangi alt frekansın izlenmesi gerektiği ya da hangi frekans bölgesine yoğunlaşılması gerektiğine dair bir fikir olmadan çalışmalara çok geniş bir spektrum üzerinden başlanmıştır. İncelenen verilerde ilk gözlenen olgu, 40 Hz üzerinde örneğe uygulanan sinyal verilerinin tek bir sinüs periyodunun ardışık noktaları olarak toplanmadığı olmuştur. Bunun yerine, 128 noktadan oluşan veri seti birden daha uzun periyodtaki bir sinyalin farklı noktalarından toplanarak işlenmektedir. Bu sebep ile 128 noktadan oluşan sinüs birden fazla periyodu temsil ettiği için oluşan alt harmoniklerde de çok fazla dalgalanma gözlenmiş ve yorum yapmak imkansız hale gelmiştir. Bu sebep ile Fourier dönüşümü 40Hz altındaki veriler için dikkate alınmış ve 1 mHz’e kadar olan tüm veriler incelenmiştir. Sonuç olarak 10 kHz – 40 Hz arasındaki frekans bölgesinde bulunan ilk 20 frekans tezin bu bölümünde değerlendirmeye alınmamıştır. Deneysel veriler MATLAB® yazılımında Fourier dönüşümüne tabi tutulmuş daha sonra gönderilen her bir veri için elde edilen reel ve imajiner bileşenlerin vektörel toplamı alınmıştır. Elde edilen veri setindeki ilk değer Fourier uygulanan tüm verinin toplam büyüklüğü, ikinci değer gönderilen sinyalin gücü ve diğerleri de sırası ile takip eden alt harmoniklerin gücüdür. Teknik bir gerekçeden ziyade daha iyi bir görsel elde etmek için, veri setinde gönderilen frekansın gücü periodogramda ortada olacak şekilde simetrik hale getirilmiştir. İlk olarak gönderilen frekansın gücünün dışında kalan alt harmoniklerinin genlik dağılımı frekansa karşı incelenmiş ve beklendiği gibi en yüksek genlikteki ikinci frekansın ilk alt harmonik, üçüncünün ise ikinci alt harmonik olduğu ve sıralamanın bu şekilde devam ettiği gözlenmiştir.

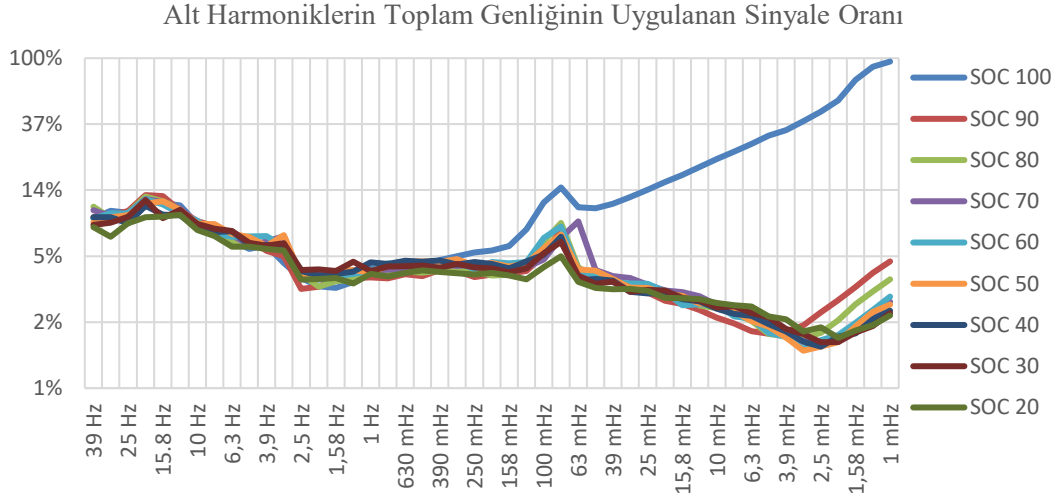
### Alt Harmoniklerin Değişen Frekanslardaki Güçleri



**Şekil 4.9 :** Uygulanan frekansa göre alt harmonik genliklerinin dağılımı.

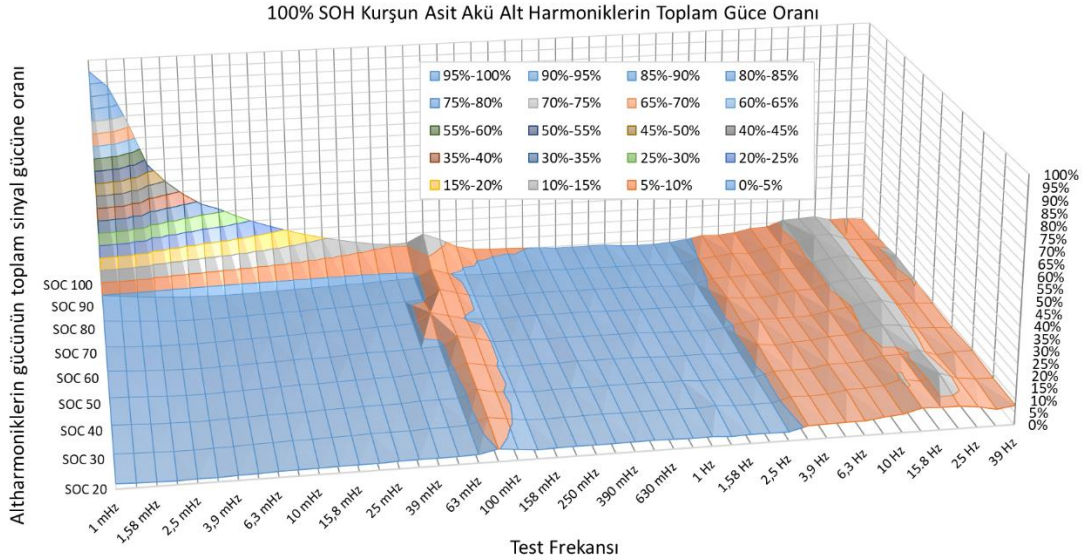
Yapılan bu ilk deney öncesi öngörülen durum; uygulanan temel akım frekansı düştükçe bataryanın şarj ya da deşarj olmaya başlayacağı bunun da sistemi lineer durumdan çıkartarak alt harmoniklerin güçlenmesini sağlayacağı idi. Deney sonucu elde edilen verilerde görülen durum da tahmin edildiği üzere frekans düştükçe alt harmonikler güçlenmiş ve bu güçlenme 1 Hz civarından başlarayarak 100mHz ile 30mHz arasında tepe noktasına ulaşmıştır. Beklenmeyen durum ise 30 mHz'den sonra alt harmoniklerin gücünün azalması ve 3 mHz civarında bir yerel minimum yaptıktan sonra frekans 1 mHz'e doğru düştükçe tekrar güçlenmesi olmuştur. Alt harmonik eğrilerinin bu değişimi Şekil 4.9'de gösterilmiştir.

Alt harmoniklerin güçlendiği frekans aralığını daha iyi gözlemleyebilmek için ön denemelerde 3 olan PPD değeri 10'a çıkartılarak tam dolu ve yeni bir akü için deney tekrar edilmiştir. Tüm deneyler boyunca alt harmoniklerin genlik sıralaması hiç değişmemiş ve ilk harmonik ikinciden, ikinci de üçüncüden daha güçlü şekilde harmonik genlikleri sıralanmıştır. Bu sıralama bozulmadığı için alt harmoniklerin genliklerini tek tek incelemek yerine toplam alt harmonik genliğinin uygulanan tüm sinyalin genliğine olan oranı tezin devamında dikkate alınmıştır.



**Şekil 4.10 :** Tam dolu ve yeni bir aküde alt harmoniklerin toplam genliğinin ana sinyalin genliğine oranı.

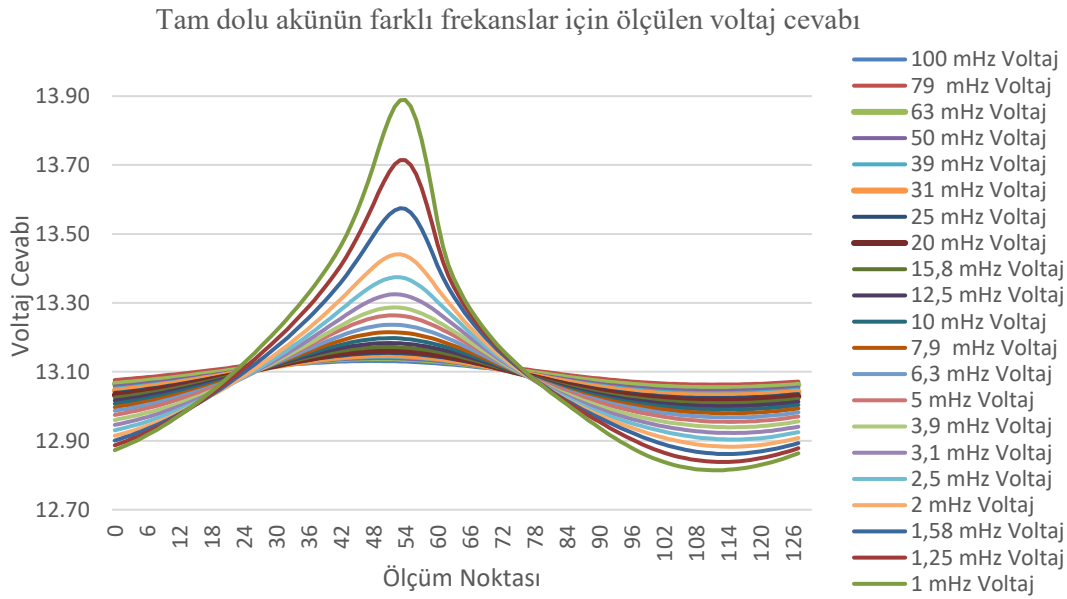
Tezin 3. bölümündekine benzer şekilde, akünün tam dolu olduğu durumda düşük frekanslardaki alternatif akımların doğru akım karakteristiğine yaklaşmasından dolayı akü gerilimi çok yükselmiş, bu da sistemin lineer olmayan yapısını dolayısı ile alt harmoniklerinin gücünü çok arttırmıştır. Şekil 4.10'da gösterilen bu durum alt harmonik genliklerinin aynı düşey eksene sığabilmesi için eksen logaritmik olarak gösterilmiştir. Üst üste binmiş birçok doluluk oranının alt harmonik cevaplarını topluca görebilmek üzere aynı grafik 3 boyutlu olarak Şekil 4.11'de verilmiştir.



**Şekil 4.11 :** Yeni bir akünün farklı doluluk oranlarındaki alt harmonik genliklerinin toplam güce oranının frekansa göre değişimleri.

Akünün tam dolu olduğu durumda, frekans düştükçe alt harmonik genliklerin aşırı artışı diğer doluluk seviyelerindeki değişimleri görmeyi güçleştirmektedir. Bunun

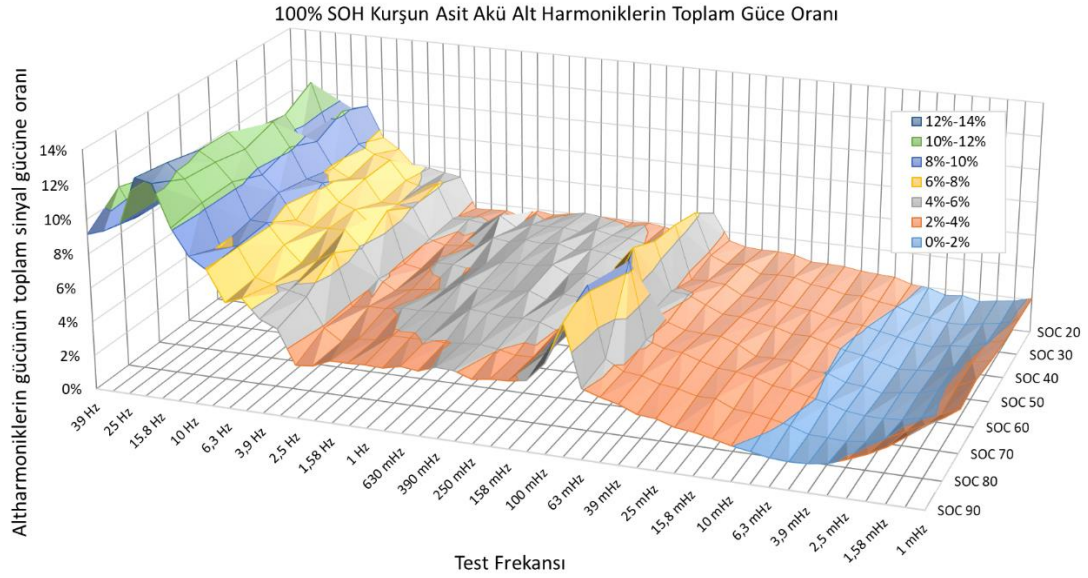
temel sebebini incelemek için farklı frekansların birer tam sinüs periyodu yolladığı sürede batarya voltajının nasıl değiştiği incelenmiştir. Bu incelemenin sonucu Şekil 4.12’de verilmiştir. Görülmektedir ki; tam dolu bir aküde empedans analiz frekansı düştükçe pozitif akım bölgesinde aşırı şarj durumuna sürüklenmekte ve bu da ideal sinüs olarak gönderilen akıma idealden oldukça sapan bir voltaj cevabı alınmasına sebep olmaktadır. Bu durum Şekil 4.11’da gösterilen tam dolu akünün alt harmoniklerinin diğer doluluk oranlarına göre çok daha yüksek olmasını da açıklamaktadır.



**Şekil 4.12 :** Tam dolu akünün farklı frekanslardaki empedans analiz sinyaline ürettiği voltaj cevabı.

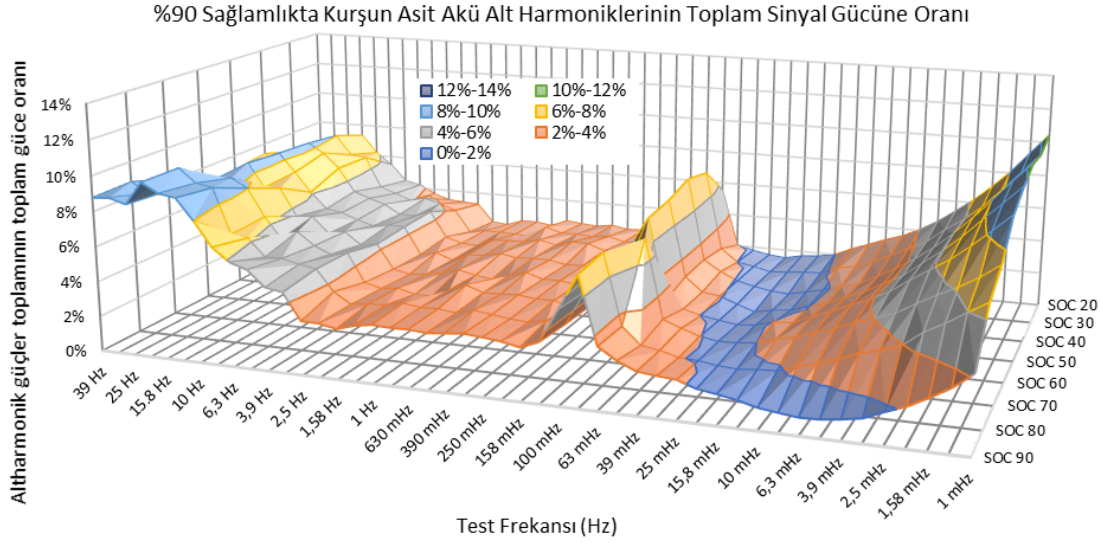
Akünün aşırı şarja gittiği tam doluluk anındaki cevaplar çıkartılarak hazırlanan Şekil 4.13’den görüleceği üzere, alt harmonikler toplamının tüm frekans genliklerinin toplamına oranı alt harmoniklerin tam bir sinüs periyodu olarak toplanabilmeye başladığı 40Hz civarından itibaren tüm doluluk oranlarında %10-%12 aralığında bir frekans saçılımı göstermiştir. Bu oran giderek azalmış ve 2.5Hz mertebesinde %2-%4 aralığına kadar düşmüştür. Bu aşamada hafif bir artış görülmeye başlanmış ancak 80 mHz civarında ani bir artış ile yerel bir tepe noktasına ulaştıktan sonra tekrar düşüşe geçerek alt harmoniklerin en düşük olduğu ve toplam sinyal gücünün %2’sinden daha az ölçümlenebildiği bir minimum değere ulaştığı görülmüştür. Yeni bir akünün yaşlanmaya bağlı kapasite kayıpları henüz gerçekleşmediğinden ötürü %20 doluluk oranında dahi, düşük frekanstaki AC akımın negatif bölgesinin aküyü aşırı deşarja

sürüklediği ve lineerliğini bozmadığı ve yeni ama boş bir aküde dahi düşük frekanslarda alt harmoniklerin son derece zayıf kalmaya devam ettiği görülmüştür.



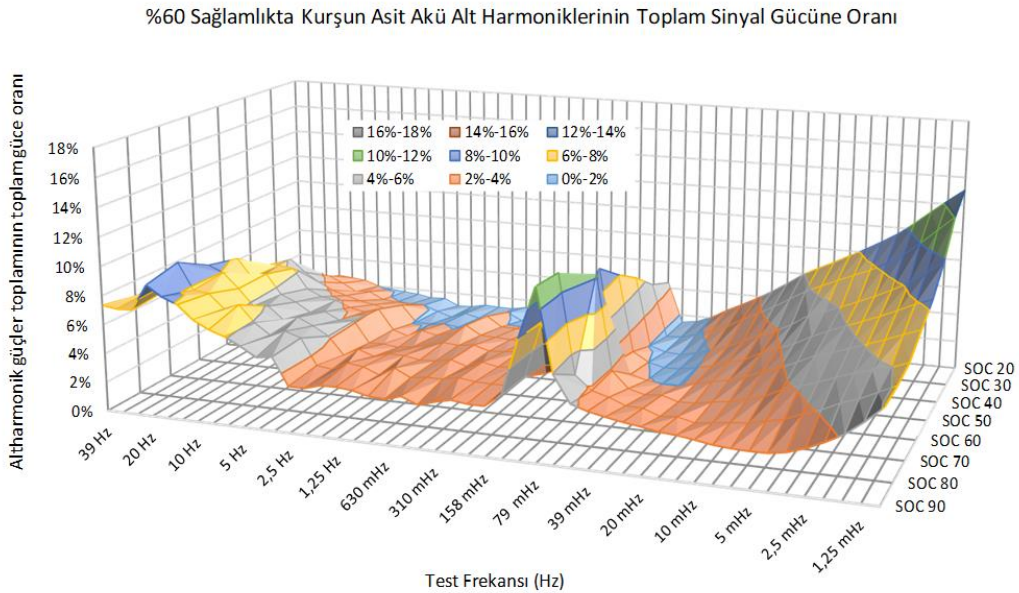
**Şekil 4.13 :** Yeni bir akünün alt harmonik genlikler toplamının doluluğa göre değişimi.

Aynı akü 85 mikro çevrim boyunca yaşlandırıldıktan sonra elde edilen alt harmonik analiz sonuçları Şekil 4.14’de verilmiştir. Yeni aküye benzer şekilde, 40Hz’de %8-%10 bandında başlayan alt harmonik güçler toplamı 2.5Hz’e kadar düşmeye devam etmiş ve 80mHz civarında bir yerel maksimum noktasına ulaştıktan sonra %2’nin altına düşmüştür. Yeni akü ile %90 SOH seviyesindeki akünün arasındaki temel farklılık ise düşük frekanslarda doluluk oranı düşmeye başladıkça artış gösteren alt harmoniklerin gözlenmesi olmuştur. Tam dolu aküde yaşanan düşük frekanstaki aşırı şarja sürüklenme durumuna benzer olarak, düşük doluluk ve düşük frekanslarda da akü aşırı deşarja sürüklenmeye başlamakta bu da alt harmoniklerin güçlenmesine yol açmaktadır.



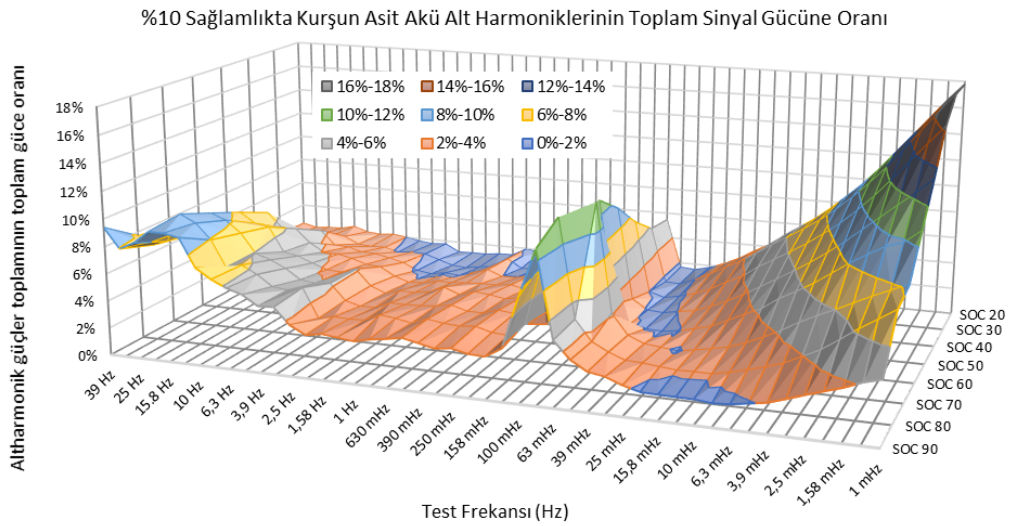
**Şekil 4.14 :** 90% SOH akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi.

Aküyü %60 sağlamlık durumuna getirmek için tezin 3. bölümünde anlatılan yaşlandırma prosedürü uygulanmış ve Şekil 4.15’de gösterilen grafik elde edilmiştir. Alt harmoniklerin düşük doluluk oranı ve frekanslardaki güçlenişi devam etmekte olup 80mHz civarında görülen lokal minimum değerinin ise güçlenerek %6-8 bandından %10-%12 aralığına çıktığı gözlenmiştir. Düşük frekans düşük doluluk oranı bölgesinde ise elde edilen en yüksek alt harmonik toplam genlik oranı %12-%14 seviyesine yükselmiştir.



**Şekil 4.15 :** %60 SOH akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi.

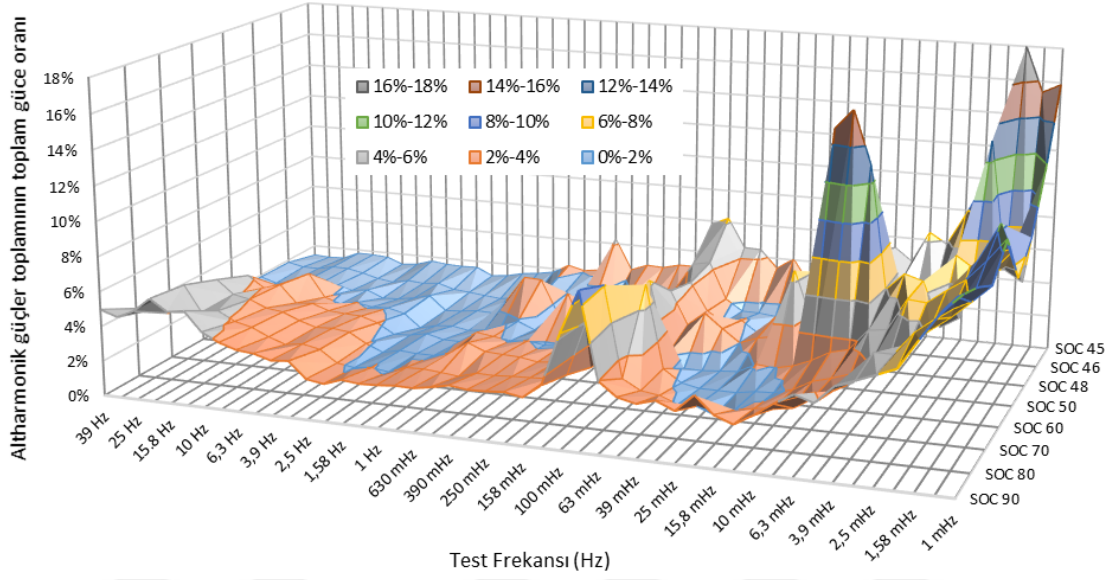
Yaşlandırma süreci devam ettirilerek 10 tam ünite boyunca 85'er mikro çevrim yaptırılmış akünün alt harmonikleri Şekil 4.16'de gösterildiği üzere incelendiğinde, yüksek frekans bölgesindeki alt harmoniklerin %8 - %10 bandındaki saçılımında bir değişim gözlenmemiş olup giderek düşen bu alt harmonik genlikleri 80mHz'de geçmişte yaptığı lokal tepe değere tekrar ulaşarak sonrasında hızla düşüşü tekrar etmiştir. Ancak geçmişte %80 SOC seviyesinden sonra azalmaya başlayan lokal tepe noktası akü yaşlandıkça %60 SOC seviyelerine kadar azalmadan bu tepe değerleri koruyabilmiştir. Azalan frekans ve doluluk oranı yönündeki alt harmonik artışı ise formunu değiştirmedeği ancak oransal olarak %12-%14 bandından %16-%18 bandına arttığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.16 :** %10 SOH akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi.

Yaşlandırma çevrimi bir ünite daha devam ettirmeye çalışılmış ancak giderek ısınan batarya deney esnasında deney sonlandırma kriteri olan voltaj alt limitinin altına düştüğü için deney durdurulmuştur. Deney durdurulduktan sonra akü ilgili standartlara göre tam dolu hale getirilmiş ve sonrasında yapılan alt harmonik analizinin sonuçları ise Şekil 4.17'da verilmiştir. Ömrünün sonundaki akünün yaşlanmış aküden gözlemlenen ilk temel farkı yüksek frekanslardaki alt harmoniklerin tüm doluluk oranları için çok daha düşük olduğudur. Bu durum diğer sağlamlık ve doluluk oranlarında gördüğümüz 80mHz civarına kadar devam etmekte ancak buradaki yerel tepe noktasının alt harmonik genlik oranı önceki deneylere göre düşüş gösterdiği gözlemlenmektedir.

#### Ömrünün Sonundaki Kurşun Asit Akü Alt Harmoniklerinin Toplam Sinyal Gücüne Oranı



**Şekil 4.17 :** Ömrünün sonundaki akünün alt harmonik genliklerinin doluluğa göre değişimi.

Yaşlandırma çevrimleri esnasında su banyosu içerisinde yer almasına rağmen, aşırı ısındığı gözlemlenen ve son yaşlandırma ünitesi çevrimi tamamlayamamış akü Şekil 3.6'da verilen iç direnç gözlemlerinden de anlaşılacağı üzere muhtemelen geri döndürülemez sülfatlaşmaya bağlı iç direnç artışı ve buna bağlı ısınma sonucu plakalarının bozunmaya başlaması ile ömrünü tamamlamıştır. 6 hücreden oluşan bu akü sisteminin ideal durumda her bir hücresinin eşit yaşlanması gerekse de, hücrelerden bir ya da bir kaçının diğerlerine göre daha yüksek oranda bozulduğu tahmin edilmektedir ancak kapalı bir sistem olan EFB aküler her bir hücreden ayrı ayrı ölçüm yapılmasına imkan vermemekte dolayısı ile kaç numaralı hücrenin ilk bozulduğu bataryayı parçalamadan anlayılamamaktadır.

Alt harmonik analizi konusunda yapılabilecek daha bir çok çalışma olmak ile beraber yapılan deneylerden elde edilen ilk bulgular batarya alt harmoniklerinin tam dolu aküde yorum yapmaya elverişli sonuçlar üretmediği yönündedir. Bununla beraber akü 80 mHz civarında alt harmoniklerdeki güçlü artış tüm sağlamlık ve doluluk oranlarında gözlemlenmiş ve bu artışın batarya yaşlandıkça daha düşük doluluk oranlarına doğru ilerlediği gözlenmiştir. Son olarak tüm doluluk ve sağlamlık oranları için, düşük frekanslarda akünün alt harmonikleri giderek güçlenmekte ve doluluk ya da sağlamlık değerlerinden bir tanesinin bilinmesi ile öteki hakkında yorum yapabilmenin önü açılmaktadır.



## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, yeni nesil mikro hibrit araçlarda kullanılan geliştirilmiş kurşun asit akülerin farklı doluluk ve sağlamlık oranlarındaki empedans analizleri yapılmıştır. Yüksek miktarda marş basabilen, rejeneratif frenleme enerjisi ile hızlı şarj olabilen ve içten yanmalı motor ve ona bağlı alternatör dursa da tüm araç elektrik aksamını besleyebilen bu geliştirilmiş kurşun asit akülerin empedans analiz cevaplarının doluluk ve sağlamlık ile nasıl değiştiği takip edilmiştir. Empedans analiz verilerini yorumlamak için batarya içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal süreçleri taklit edebilen eşdeğer devre modelleri yöntemi seçilmiştir.

Öncelikle literatürde kurşun asit aküleri yorumlamak için oluşturulmuş eşdeğer devre modellerinin günümüze kadar olan gelişimine değinildikten sonra geçmişte kurşun asit aküleri açıklamak için kullanılmış üç adet devre modelinin tezde elde edilen empedans analiz sonuçları ile ne oranda örtüştüğü incelenmiş ve incelenen modellerin empedans analiz sonuçları ile uyumluluğu birbirleri ile de karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmayı takiben, yeni nesil kurşun asit akülerdeki karbon katkılılandırmadan dolayı oluşan yüksek gözenekli elektrot yapısını daha iyi ifade edebilmek için, deneyler ile daha yüksek uyum gösterebilen eşdeğer devre tasarımı araştırmalarına başlanmış ve bu araştırmalar sonucunda elektrot-elektrolit arayüzündeki yüksek gözenekli yapı içerisinde değişken elektrolit konsantrasyonu içerisindeki iyon transferini ifade edebilmek için geçmişte fotovoltaiik hücreler gibi ince film yüzeyleri açıklamakta kullanılan iletim devre elemanlarından yararlanılmaya karar verilmiştir. Kurşun asit aküler için yeni bir öneri olan bu iletim hattı devre yapısı literatürde daha önce kullanılan ve elektrotları tanımlayan ZARC devresi öncesine yerleştirilmiştir. Bu yerleşimdeki temel amaç elektrolit içerisinde ilerleyen iyonun elektrot yüzeyinde reaksiyona girmeden önce aşması gereken difüzyon sürecini temsil edebilmektir. Devre modelinde yapılan bu değişiklik, tüm doluluk oranları için geçmiş devre modelleri ile ulaşılabilen en düşük model ile veri arasındaki hata oranı olan MAPE değerini %3,2'den %1,3 seviyesine kadar düşürebilmiş ve bu düşüş değişen sağlamlık seviyelerinin tamamında daha yüksek bir devre modeli başarısı yakalanmasını

sağlamıştır. Deneysel veriler toplanır iken sistemdeki nedenselliği ölçen Kramers-Kronig metoduna göre de bulunabilecek teorik olarak en düşük hata payı %0,5 olarak hesaplanmıştır.

İletim hattı elemanına sahip devre modelinin gerçek faydalarını daha iyi yorumlayabilmek için mikro hibrit bir araç üzerinde kurşun asit bataryanın NYCC (New York City Cycle) veya benzeri bir çevrim testine tabii tutulması ve bu test esnasında değişken akımlara bataryanın verdiği voltaj cevapları kayıt altına alınması tezin devamı niteliğinde bir çalışma olabilme potansiyeline sahiptir. Elde edilecek bu deneysel akım ve voltaj verisi, tezin ikinci bölümünde anlatılan açık devre gerilimi hesaplama yöntemi ile ideal bir voltaj kaynağına seri bağlı eşdeğer devre modelleri üzerinde simüle edilmeli ve zaman boyutunda da akım voltaj ilişkisinin tutarlılığı ile önerilen iletim hatlı devre modelinin uyumu sorgulanmalıdır.

Tezin ikinci bölümünde, empedans analizi esnasında uygulanan akıma karşı elde edilen gerilimi gösteren Lissajous eğrileri kayıt altına alınmıştır. Lissajous eğrisindeki akım ve voltaj bilgileri de uygulanan frekansa göre her iki veri setine de zaman boyutu eklenerek ayrıştırılmıştır. Elde edilen voltaj-zaman ve akım-zaman sinüzoidal eğrilere Fourier dönüşümü yapılarak temel frekans genliği ve alt harmoniklerde bulunan diğer frekansların genlikleri incelenmiştir. Görülmüştür ki, galvanostatik sinyal uygulayan deney düzeneğinde temel frekansın genliği uygulanan tüm frekansların toplam genliğine oranı %99.75 seviyesinde yani ideal bir sinüs eğrisine oldukça yakın iken, elde edilen voltaj cevabındaki aynı oran %98 ila % 82 arasında ölçülmekte ve bu değer doluluk ve sağlamlık durumuna göre değişmektedir. Böyle bir çalışma bataryalar özelinde ilk defa yapılmış olup alt harmoniklerin geliştirilmiş kurşun asit bataryalarda 80 mHz civarında bir yerel tepe değerine ulaştığı ve bu tepe değerinin akünün yaşlanmışlığı arttıkça büyüdüğü görülmüştür. Buna ilaveten test frekansı düşürüldükçe alt harmoniklerin düşen doluluk oranlarında giderek güçlendiği görülmüştür. Dolayısı ile eğer doluluk oranı biliniyor ise alt harmoniklerin değişimi üzerinden batarya yaşlanmışlık seviyesi hakkında yorumda bulunulabileceği öngörülmektedir. Benzer şekilde eğer yaşlanmışlık oranı biliniyor ise de doluluk oranının alt harmoniklerin genliğinin toplam sinyal genliğine oranı ile tahmin edilebileceği görülmektedir. Bataryalarda alt harmonik analizi çok yeni bir alan olup literatürde bu konuda çalışma yok denecek miktardadır. İlerleyen süreçlerde tezde altyapısı kurulan ve deneyleri tamamlanan alt harmonik çalışmaları farklı boyut ve tiplerdeki kurşun asit hücre

bazında denenecek ve oluşan alt harmonik tepelerinin akü kapasitesine, elektrotlar arasında değişen mesafelere, farklı tiplerdeki seperatörlere bağlı değişimleri incelenecektir. Bu çalışmaların derleneceği bir uluslar arası yayının çalışmalarına da başlanmıştır.

Son olarak ortaya konulan alt harmonik analiz yöntemi sadece kurşun asit bataryalarda değil tüm batarya sistemlerinde ve kapasitör yapılarına uygulanabilecek bir yöntemdir. Kurşun asit aküler üzerine yoğunlaşılın çalışmalar bitirildiğinde başta lityum iyon hücreler olmak üzere diğer elektrokimyasal yapıların da alt harmonikleri incelenmeye başlanması planlanmaktadır.





## KAYNAKÇA

- [1] **Global Industry Analysts, Inc.** (2016) Automotive Lead Acid Batteries – A Global Strategic Business Report,
- [2] **Jung, J., Zhang, L. & Zhang, J.** (2016). Lead-Acid Battery Technologies Fundamentals, Materials and Applications, Taylor&Francis
- [3] **Linden, D., Reddy, T.** (2010). Handbook of Batteries 3<sup>th</sup> edition, Chapter 23 McGraw Hill Professional
- [4] **Url 4** <<http://www.dualpro.com/product/battery-fuel-gauge/>>, erişim tarihi 18.03.2018
- [5] **Url 5** <<https://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/dmatm-35-portable-density-meter/>>, erişim tarihi 18.03.2018
- [6] **Url 6** <[https://www.hioki.com/en/products/detail/?product\\_key=6382](https://www.hioki.com/en/products/detail/?product_key=6382)>, erişim tarihi 18.03.2018
- [7] **Url 7** <<https://www.inciaku.com/inci-aku-ariza-tespit-cihaziiis-battery-tester-clm>>, erişim tarihi 18.03.2018
- [8] **ICCT** (2014) EU CO<sub>2</sub> Emission Standards for Passenger Cars and Light Commercial Vehicles. Erişim: 12 Mart, 2018, [http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate\\_EU-95gram\\_jan2014.pdf](http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCTupdate_EU-95gram_jan2014.pdf) (son erişim 12 Mart 2018).
- [9] **Navigant Research** (2013) Global Market Analysis and Forecast Report on Stop-Start Vehicles, Erişim: 12 Mart, 2018, <https://www.navigantresearch.com/newsroom/sales-of-stop-start-vehicles-will-surpass-55-million-units-annually-by-2022> (son erişim 12 Mart 2018).
- [10] **YUASA AGM&EFB Automotive Batteries Explanation**, Erişim: 12 Mart, 2018 <https://www.yuasa.co.uk/info/technical/agm-efb-explained/#efb>
- [11] **VARTA EFB Technology Explanation**, Erişim: 12 Mart, 2018 <https://www.varta-automotive.com/en-gb/technology/efb-battery-technology>
- [12] **BOSCH EFB Technology Explanation**, Erişim: 12 Mart, 2018, [http://za.bosch-automotive.com/en\\_GB/parts\\_and\\_accessories\\_2/service\\_parts\\_1/batteries\\_4/batterietechnologien\\_1/efb/efb\\_1](http://za.bosch-automotive.com/en_GB/parts_and_accessories_2/service_parts_1/batteries_4/batterietechnologien_1/efb/efb_1)
- [13] **Url 13** <<https://www.howitworksdaily.com/inside-car-batteries/>>, erişim tarihi 18.03.2018
- [14] **Lead Acid Battery**, Wikipedia. Erişim: 12 Mart, 2018, [https://en.wikipedia.org/wiki/Lead-acid\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Lead-acid_battery)
- [15] **Gurvich, L. V., Veyts, I. & Alcock, C. B.** (1994) Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances Fourth Edition, CRC Press

- [16] **Pavlov, D.** (2011) *Lead-Acid Batteries: Science and Technology, A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on the Product*, 2<sup>nd</sup> edition, Chapter 2 Fundamentals of Lead-Acid Battery, Elsevier Science
- [17] **Zeleznik F.J.** (1991) Thermodynamic Properties of the Aqueous Sulfuric Acid System to 350 K, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20, 1157
- [18] **Staples, B. R.** (1981); *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1981, 10, 779–797.
- [19] **Ruetschi, P.** (2004). Aging mechanisms and service life of lead–acid batteries, *Journal of Power Sources* 127, 33-44
- [20] **Willihnganz, E.** (1941). A Bridge for Measuring Storage Battery Resistance, *Journal of Electrochemical Society*, 79 253-258
- [21] **Lander, J.** (1958). Silver, Cobalt, and Positive-Grid Corrosion in the Lead-Acid Battery, *J. Electrochem. Soc.* 105, 289-292
- [22] **De Marco, R., Jones, J.** (2000). Changes in positive lead/acid battery plates during charge/discharge cycling, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30: 77-83
- [23] **Hejabi, M.** (2006). Modeling of kinetic behavior of the lead dioxide electrode in a lead–acid battery by means of electrochemical impedance spectroscopy *Journal of Power Sources*, 158, 944-948
- [24] **Keddam, M., Stoyanov, Z. & Takenouti, H.** (1977). Impedance measurement on Pb/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 7, 539-544
- [25] **Gopikanth, M.L., Sathyanarayana, S.** (1979). Impedance parameters and the state-of-charge. II. Lead-acid battery. *Journal of Applied Electrochemistry*, 9, 369–379.
- [26] **Nyugen, T.V., White, R.E.** (1993). A mathematical model of a hermetically sealed lead-acid cell. *Electrochimica Acta*, 38, 935-945
- [27] **Huet, F.** (1998) A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 70, 59-69
- [28] **Tenno, A., Tenno, R. & Suntio, T.** (2004) A method for battery impedance analysis. *Journal of Electrochemical Society*, 151, 806–824.
- [29] **Mauracher, P., Karden, E.** (1997) Dynamic modeling of lead/acid batteries using impedance spectroscopy for parameter identification. *Journal of Power Sources*, 67, 69–84.
- [30] **Salkind, A.J., Singh, P. & Cannone, A., Atwater, T., Wang, X. & Reisner, D.** (2003) Impedance modeling of intermediate size lead–acid batteries. *Journal of Power Sources*, 116, 174–184.
- [31] **Tenno, A.** (2004) *Modelling and Evaluation of Valve Regulated Lead-Acid Batteries*, Helsinki University of Technology, Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology

- [32] **Liaw B.R., Nagasubramanian, G., Jungst R.G. & Doughty D.H.** (2004) Modeling of lithium ion cells - A simple equivalent-circuit model approach, *Solid State Ionics*, 175, 835-839
- [33] **Ruffo, R., Hong, S.S., Chan, C.K., Huggings, R.A. & Yi, C.** (2009). Impedance Analysis of Silicon Nanowire Lithium Ion Battery Anodes, *J. Phys. Chem. C*, 113 (26), 11390–11398
- [34] **Hughes, M., Barton, R. T., Karunathilaka, S. & Hampson, N.** (1986) The estimation of the residual capacity of sealed lead-acid cells using the impedance technique. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16, 555-564
- [35] **White, C., Deveau, J. & Swan, L.G.** (2016) Evolution of internal resistance during formation of flooded lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, 327, 160–170.
- [36] **CENELEC** (2006) European Committee for Electrochemical Standardization. *Lead-Acid Starter Batteries—Part 1: General Requirements and Methods of Test*; Standard BS EN 50342-1; CEN: Brussels, Belgium.
- [37] **CENELEC** (2015) European Committee for Electrochemical Standardization. *Lead-Acid Starter Batteries—Part 6: Batteries for Micro-Cycle Applications*; Standard BS EN 50342-6; CEN: Brussels, Belgium.
- [38] **Monfared, N.A., Gharib, N., Moqtaderi, H., Hejabi, M., Amiri, M., Torabi, F. & Mosahebi, A.** (2006). Prediction of state-of-charge effects on lead-acid battery characteristics using neural network parameter modifier. *Journal of Power Sources*, 158, 932–935.
- [39] **Gao, Z., Chin, C.S. & Woo, W.L.** (2015) Lithium-ion battery modeling and validation for the smart power system. In *Proceedings of the IEEE International Conference on Computer, Communications, and Control Technology (I4CT)*, Kuching, Malaysia, 21–23 April 2015; pp. 269–274.
- [40] **Safwat, I.M., Li, W. & Wu, X.** (2017). A novel methodology for estimating state-of-charge of Li-Ion batteries using advanced parameters estimation. *Energies*, 10, 1751, doi:10.3390/en10111751.
- [41] **Jung, S., Jeong, H.** (2017). Extended kalman filter-based state of charge and state of power estimation algorithm for unmanned aerial vehicle Li-Po battery packs. *Energies*, 10, 1237, doi:10.3390/en10081237.
- [42] **Jia, J., Lin, P., Chin, C.S., Toh, W.D., Gao, Z., Lyu, H., Cham, Y.T. & Mesbahi, E.** (2015). Multirate strong tracking extended kalman filter and its implementation on lithium Iron Phosphate (LiFePO<sub>4</sub>) battery system. In *Proceedings of the 11th IEEE International Conference on Power Electronics and Drive Systems (PEDS)*, Sydney, Australia, 9–12 June 2015; pp. 640–645.
- [43] **Gao, Z., Chin, C.S., Woo, W.L. & Jia, J.** (2017). Integrated equivalent circuit and thermal model for simulation of temperature-dependent LiFePO<sub>4</sub> battery in actual embedded application. *Energies*, 10, 85, doi:10.3390/en10010085.

- [44] **Blanke, H., Bohlen, O., Buller, S., Doncker, R.W., Fricke, B., Hammouche, A., Linzen, D., Thele, M. & Sauer, D.U.** (2005). Impedance measurements on lead–acid batteries for state-of-charge, state-of-health and cranking capability prognosis in electric and hybrid electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 144, 418–425.
- [45] **Zhu, W.H., Zhu, Y., Bruce, J. & Tatarchuk, B.J.** (2011). A simplified equivalent circuit model for simulation of Pb–acid batteries at load for energy storage application. *Energy Conversion and Management*, 52, 2794–2799.
- [46] **Zou, C., Hu, X., Dey, S., Zhang, L. & Tang, X.** (2017). Nonlinear fractional-order estimator with guaranteed robustness and stability for Lithium-Ion batteries. *IEEE Trans. Ind. Electron.* 2017, PP, 1,
- [47] **Bisquert, J.** (2000) Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 4185–4192.
- [48] **Aksakal, C. & Sisman, A.** (2018) On the Compatibility of Electric Equivalent Circuit Models for Enhanced Flooded Lead Acid Batteries Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Energies*, 11(1), 118
- [49] **Börgera, A., Ebnerb, E., Callesa, S., Budde, H., Dominik, M. & Kowale, J.** (2017). Impedance spectra of enhanced flooded batteries for micro-hybrid applications, *Journal of Energy Storage*, 13, 457-462
- [50] **Tran, N., Khan, A.B. & Choi, W.** (2017). State of charge and state of health estimation of AGM VRLA batteries by employing a dual extended kalman filter and an ARX model for online parameter estimation. *Energies*, 10, 137, doi:10.3390/en10010137.
- [51] **Boukamp, B.A.** (1995) A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1885–1894.



## **EKLER**

**EK A : Basit Devre Elemanlarının Empedans Hesaplamaları**

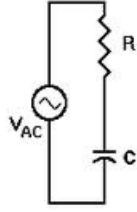
**EK B : Örnek Alt Harmonik Analizi Deney Sonuçları**





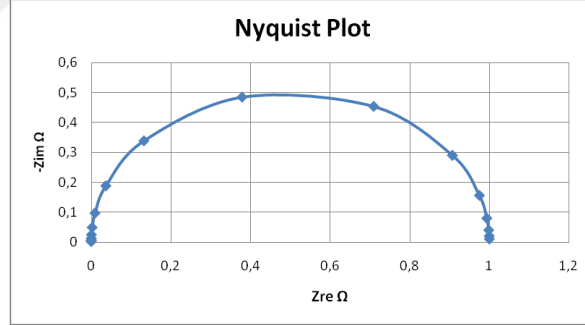
## EK A: Basit Devre Elemanlarının Empedans Hesaplamaları

### R-C Seri Devresi

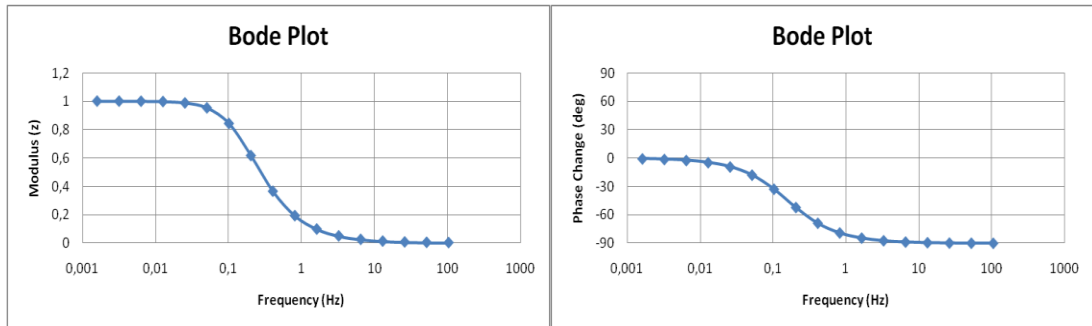


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
R	R	1Ω
C	$1/jC\omega$	1F
$Z_{toplam}$	$R + \frac{1}{jC\omega}$	

Burada  $Z_{toplam}$  devrenin basitliğinden dolayı zaten reel ve imajiner bölümleri karışmamış olarak bulunduğundan R ye karşı  $1/jC\omega$  nin frekansa göre değişimi Nyquist diyagramını verecektir. Hesaplama kolaylığı açısından  $R=1\Omega$  ve  $C=1F$  alınmıştır.

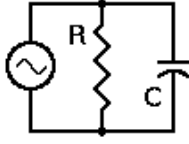


Şekil A.1 : R-C Seri Devre Nyquist Diyagramı



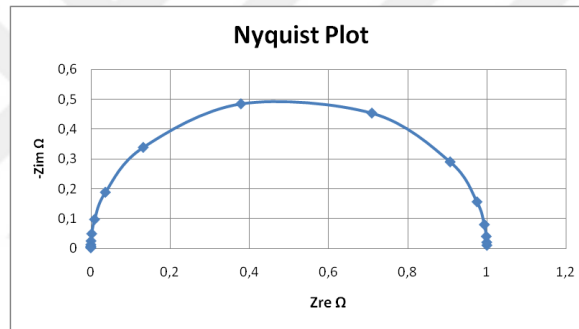
Şekil A.2 : R-C Seri Devre Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## R-C Paralel Devresi

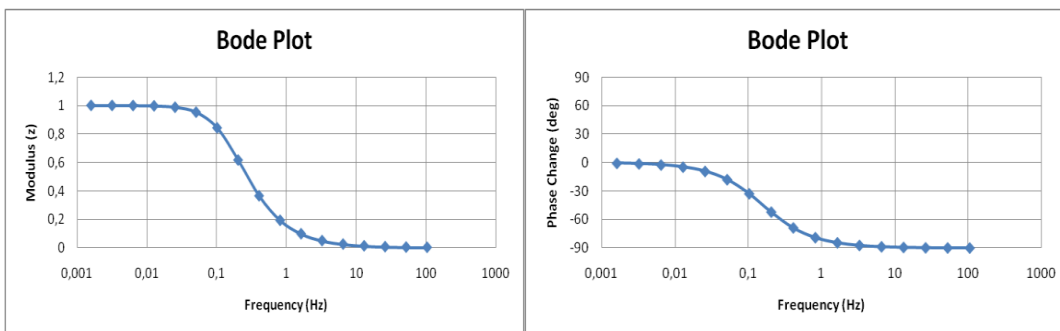


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
R	R	1Ω
C	$1/jCw$	1F
$Z_{toplam}$	$\frac{R}{1 + jRCw}$	

Fark edileceği üzere bu devredeki toplam empedansın reel ve imajiner bileşenlerini çıkarmak için  $Z_{toplam}$  değerindeki paydayı  $j^2$ 'nin -1 olmasında faydalanıp kendisi ile çarparak bileşenlerine ayrılabilir. Bir önceki örnekte olduğu gibi gösterimde kolaylık bakımından  $R=1\Omega$  ve  $C=1F$  alınmıştır.

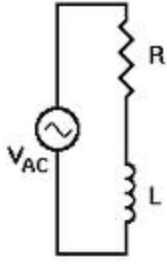


Şekil A.3 : R-C Paralel Devresi Nyquist Diyagramı



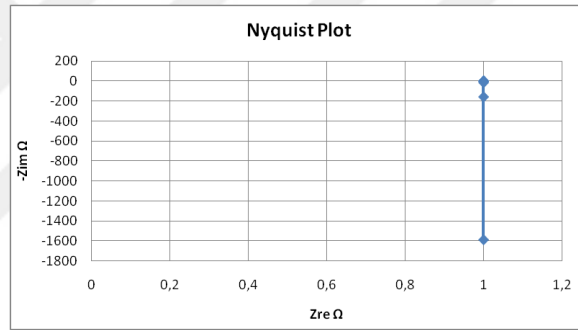
Şekil A.4 : R-C Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## R-L Seri Devresi

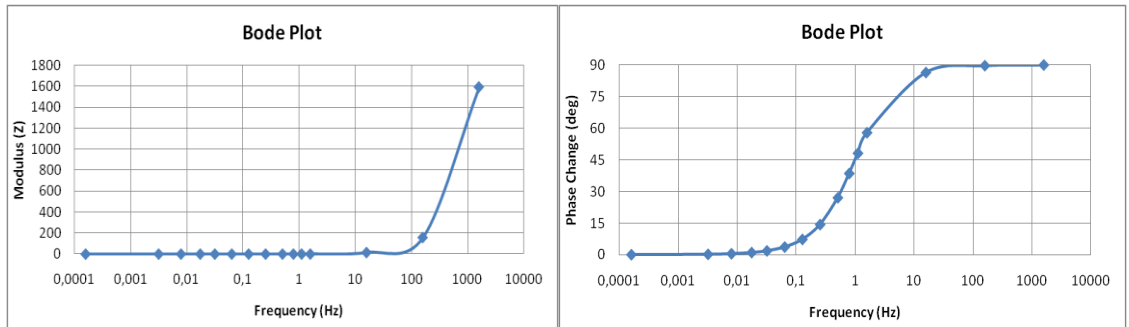


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
R	R	1Ω
L	$j\omega L$	1H
$Z_{\text{toplam}}$	$R + j\omega L$	

Bu devrede de reel bileşen  $R=1\Omega$  , imajiner bileşen indüktans ise  $L=1H$  alınmış ve aşağıdaki Nyquist ve Bode diyagramları elde edilmiştir. Denklemdaki reel ve imajiner bileşenler zaten ayırık olduğundan ek bir işlem yapmaya gerek yoktur.

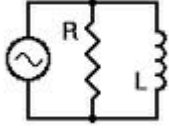


Şekil A.5 : R-L Seri Devresi Nyquist Diyagramı



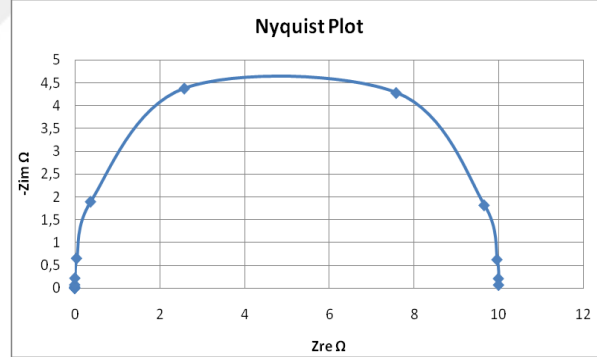
Şekil A.6 : R-L Seri Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## R-L Paralel Devresi

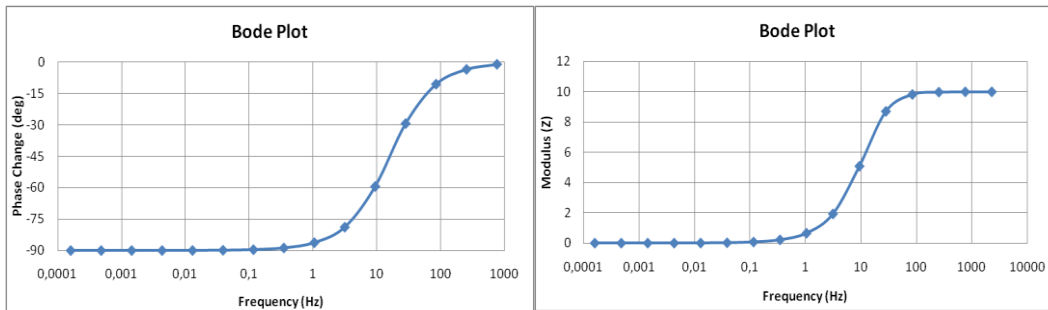


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
$R$	$R$	$1\Omega$
$L$	$j\omega L$	$1H$
$Z_{toplam}$	$\frac{j\omega LR}{j\omega L + R}$	

- $Z_t = \frac{j\omega LR}{j\omega L + R}$  bölümlere ayırmak için pay ve payda, paydanın eşleniği ile çarpılır.
- $Z_t = \frac{j\omega LR}{j\omega L + R} \times \frac{j\omega L - R}{j\omega L - R} = \frac{j^2 \omega^2 L^2 R - j\omega LR^2}{j^2 \omega^2 L^2 - R^2}$  buradan da  $j^2 = -1$  eşitliği gereği reel ve imajiner bölümler aşağıdaki gibi bulunur;
- $Z_{re} = \frac{\omega^2 L^2 R}{\omega^2 L^2 - R^2}$ ,  $Z_{im} = \frac{j\omega LR^2}{\omega^2 L^2 - R^2}$  bu bileşenlere göre de Nyquist ve Bode diyagramları aşağıdaki gibi oluşmuştur.

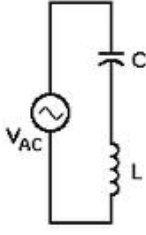


Şekil A.7 : R-L Paralel Devresi Nyquist Diyagramı



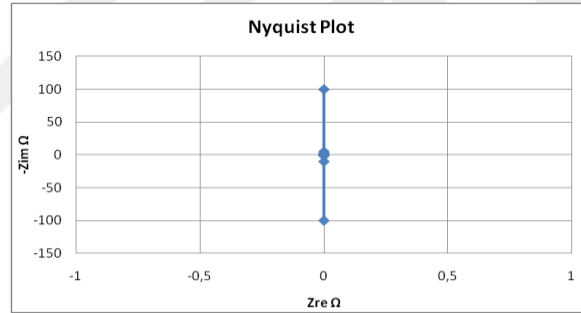
Şekil A.8 : R-L Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## L-C Seri Devresi

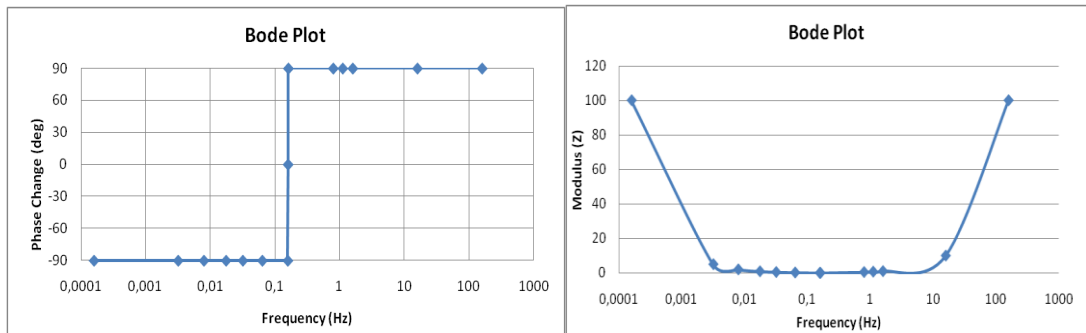


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
$C$	$1/jCw$	1F
$L$	$jwL$	1H
$Z_{toplam}$	$\frac{1 - w^2CL}{jCw}$	

L-C seri devresinde reel bir direnç olmadığı için devrenin empedansı imajiner ekseninde gözlemlenir. Kapasitörün empedansının frekans ile ters orantılı indüktans empedansının ise doğru orantılı olmasından dolayı kapasitör ve indüktansa verilen değerlere göre bu devre belirli frekanslarda çok düşük empedans verecektir. Reel direnç olmadığı için de kapasitörün empedansının baskın olduğu düşük frekansta devre  $-90$  fazda olacak ve aniden indüktansın baskın olacağı  $+90$  derecelik faza geçecektir.

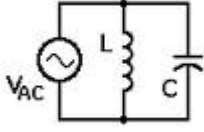


Şekil A.9 : L-C Seri Devresi Nyquist Diyagramı



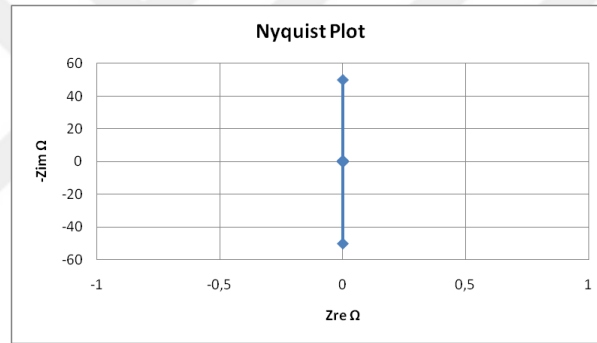
Şekil A.10 : L-C Seri Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## L-C Paralel Devresi

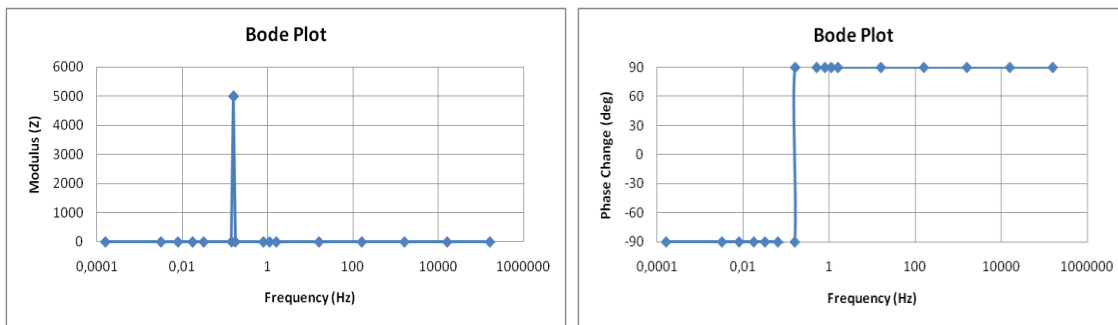


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
$C$	$1/jC\omega$	1F
$L$	$j\omega L$	1H
$Z_{toplama}$	$\frac{j\omega L}{1 - \omega^2 LC}$	

Diğer devrelerdeki gibi paydayı imajiner kısımdan kurtarmak için gerekli işlemler yapılır. Burada seri L-C devrenin tersine devrenin tüm frekans spektrumunda modülüsü rezonans noktası hariç 0'dır. Faz ise frekansın düşük olduğu yerde kapasitörün etkisi ile -90 derece daha sonra frekans arttıkça indüktansın artan etkisi ile +90 derece olur.



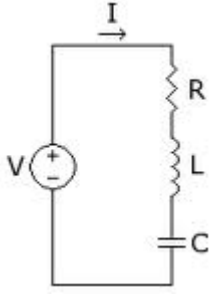
Şekil A.11 : L-C Paralel Devresi Nyquist Diyagramı



Şekil A.12 : L-C Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

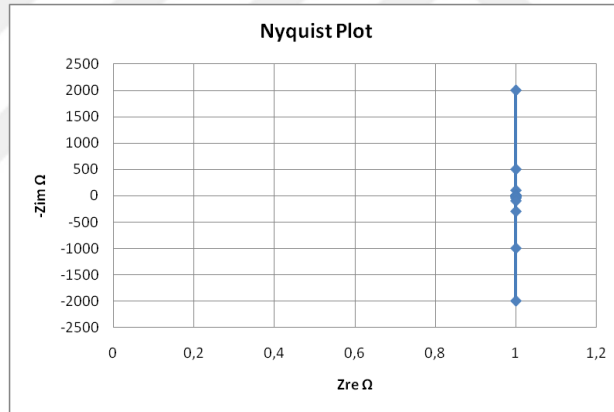


## R-L-C Seri Devresi

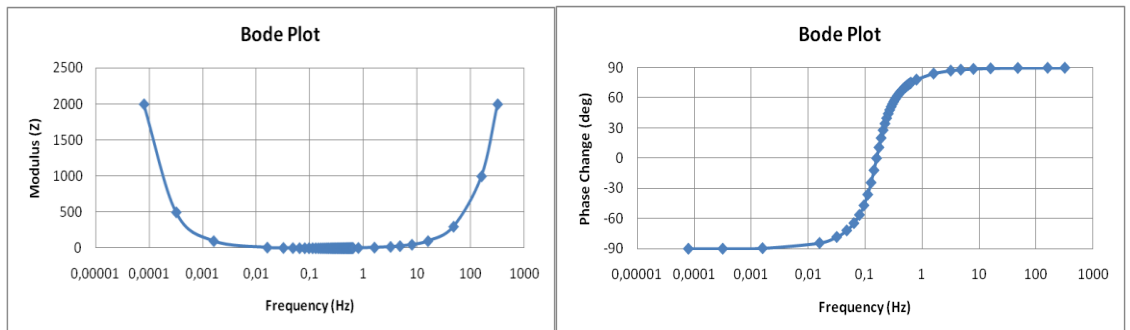


Eleman	Empedans	Eleman Değeri
$R$	$R$	$1\Omega$
$C$	$1/jCw$	$1F$
$L$	$jwL$	$1H$
$Z_{toplama}$	$Z_T = R + \frac{1 - w^2 LC}{jCw}$	

Seri L-C Devresinden farklı olarak burada bir reel direnç olduğundan devrenin modülüsü 0'a hiç bir zaman inmez ve faz değişimi de aniden değil rezistansın büyüdükçe daha yumuşak hale gelen bir şekilde değişir. Aşağıdaki diyagramlar hesaplanırken  $R=1\Omega$ ,  $C=1F$  ve  $L=1H$  değerleri kullanılmıştır. Seri R-L devresine ek olarak reel direnç de devreye eklenerek benzer çözüm bulunur.

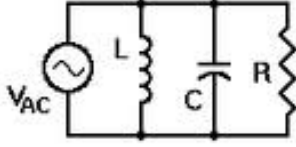


Şekil A.13 : R-L-C Seri Devresi Nyquist Diyagramı



Şekil A.14 : Seri R-L-C Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## R-L-C Paralel Devresi



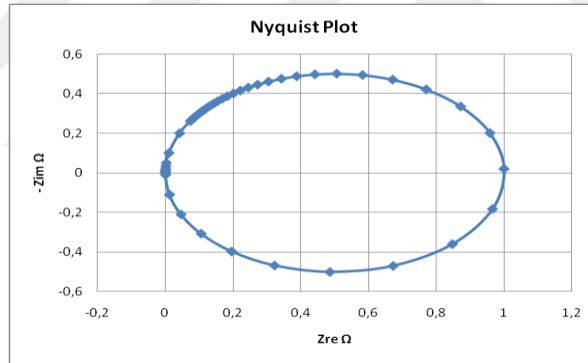
Eleman	Empedans	Eleman Değeri
$R$	$R$	$1\Omega$
$C$	$1/jCw$	$1F$
$L$	$jwL$	$1H$
$Z_{toplama}$	$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{R} + \frac{1}{jwL} + jwC$	

Tablodaki ifadeden devrenin empedansı  $Z_T = \frac{jwLR}{R-w^2RLC+jwl}$  olarak bulunur. Buradan da denklem Mathematica yardımı ile reel ve imajiner bileşenlerine ayrıldığında

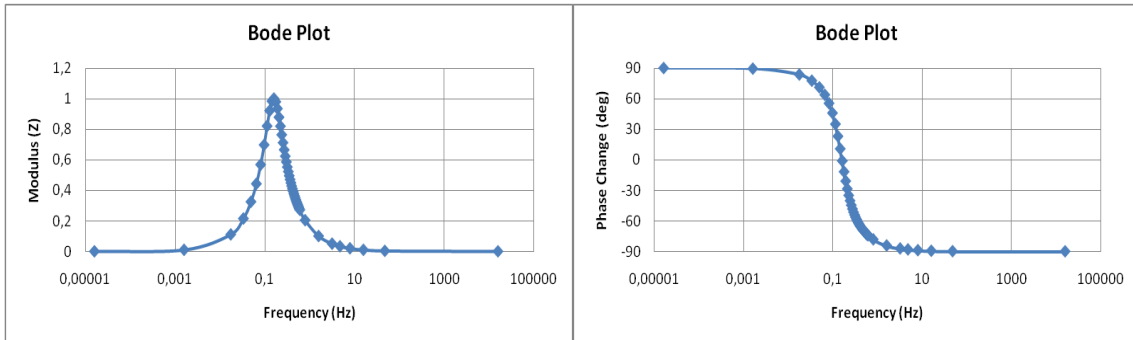
$$Z_{Re} = \frac{L^2Rw^2}{L^2w^2 + (R - CLRw^2)^2}$$

$$Z_{im} = j\left(\frac{LR^2w}{L^2w^2 + (R - CLRw^2)^2} - \frac{CL^2R^2w^3}{L^2w^2 + (R - CLRw^2)^2}\right)$$

olarak hesaplanır ve devrenin Nyquist ile Bode diyagramları aşağıdaki şekilde elde edilir.



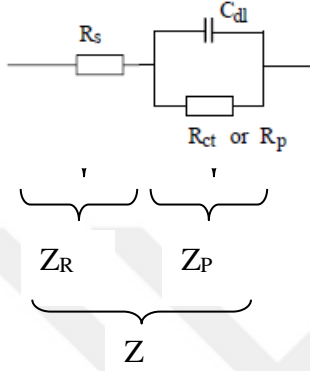
Şekil A.15 : R-L-C Paralel Devresi Nyquist Diyagramı



Şekil A.16 : R-L-C Paralel Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

## Seri R Paralel R-C Devresi (Randles Devresi)

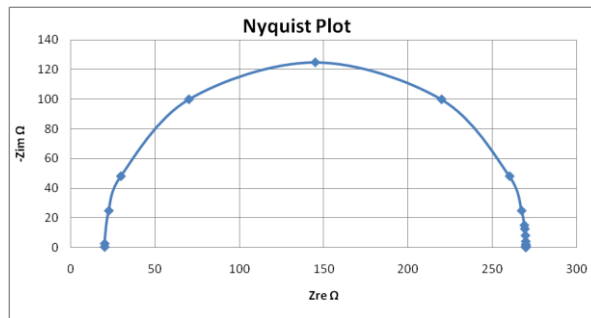
Basit eşdeğer devrelerden bir elektrokimyasal gerçeklik ile benzeşen en basit devre Randles devresidir. Bu devrede  $R_s$  ile gösterilen solüsyon direnci,  $C_{dl}$  ile gösterilen çift katman kapasitansı ve  $R_{ct}$  ile gösterilen bir şarj transfer rezistansından oluşmaktadır. Daha karmaşık modellere geçiş yapman için Randles devresi genelde bir başlangıç modeli olarak kullanılmaktadır.



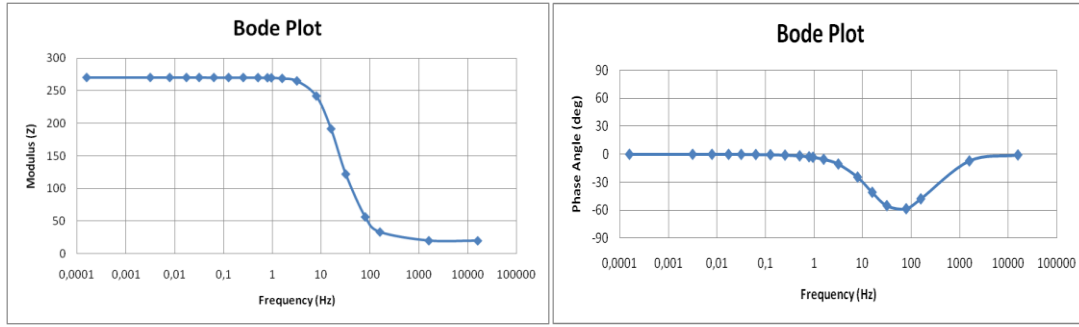
Eleman	Empedans	Eleman Değeri
$R_s$	$R_s$	$20\Omega$
$C_{dl}$	$1/jCw$	$40 \times 10^{-6} F$
$R_{ct}$	$R_{ct}$	$250 \Omega$

- 1)  $Z_t = ZR_s + ZP$
- 2)  $ZR_s = R_s$
- 3)  $\frac{1}{Z_p} = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{\frac{1}{jCw}}$
- 4)  $Z_t = R_s + \frac{R_{ct}}{1+jwCR_{ct}}$
- 5)  $Z_t = R_s + \frac{R_{ct}}{1+jwCR_{ct}} \times \frac{1-jwCR_{ct}}{1-jwCR_{ct}}$
- 6)  $Z_t = R_s + \frac{R_{ct}-jwCR_{ct}^2}{1-j^2C^2w^2R_{ct}^2}$
- 7)  $Z_t = R_s + \frac{R_{ct}}{1+C^2w^2R_{ct}^2} + \frac{-jwCR_{ct}^2}{1+C^2w^2R_{ct}^2}$

Burada denklemleri reel ve imajiner kısımlarına ayırmak için  $R_s$  zaten reel ve ayrı olduğu için çıkartıp kalan kısmı eşleniği ile çarpmak gerekmektedir. Denklem  $j^2$ 'nin -1 olmasından faydalanarak reel ve imajiner köklere ayrıştırılır. Denklem ilk iki elemanı reel sonuncusu da imajinerdir. Bu sefer devrenin gerçek bir olayı simüle edilmesi bakımından devre eleman değerlerine  $R_s=20\Omega$ ,  $R_{ct}=250\Omega$  ve  $C_{dl}=40 \times 10^{-6} F$  gibi olması muhtemel rakamlar verilmiştir. Bu değerlere göre de aşağıdaki Nyquist ve Bode diyagramları oluşturulmuştur.



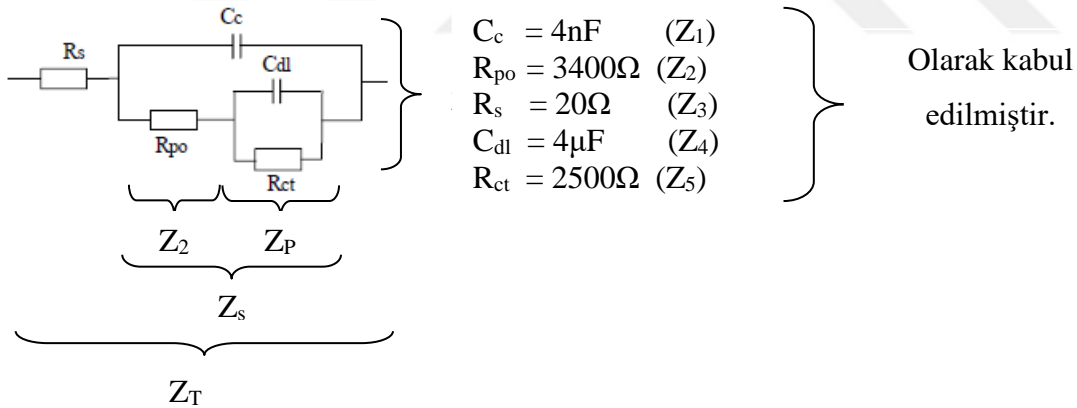
Şekil A.17 : Randles Devresi Nyquist Diyagramı



Şekil A.18 : Randles Devresi Modülüs ve Faz Bode Diyagramları

### Elektrot Kaplama Eşdeğer Devresi

Randles devresinin biraz daha karmaşığı olan içerisinde kaçak olan bir elektrot kaplama devresi örnek çözümü aşağıdaki gibidir. Bu devrede de gerçek hayatta olan bir kimyasal fenomen simüle edildiği için devre eleman değerleri gerçeğe yakın alınmıştır. Burada  $R_s$  solüsyon direncini,  $C_c$  kaplama kapasitansını,  $R_{po}$  kaplama gözenek direncini,  $C_{dl}$  çift katman kapasitansını ve  $R_{ct}$ 'de şarj transfer rezistansını göstermektedir.



$$1) Z_T = Z_F + Z_3$$

$$2) \frac{1}{Z_p} = \frac{1}{Z_5} + \frac{1}{Z_4}$$

$$3) Z_s = Z_2 + Z_p$$

$$4) \frac{1}{Z_F} = \frac{1}{Z_s} + \frac{1}{Z_1}$$

Bu sıralamaya göre kapasitör ve direnç elemanları için empedans değerlerini yerine koyduğumuzda denklemin son hali

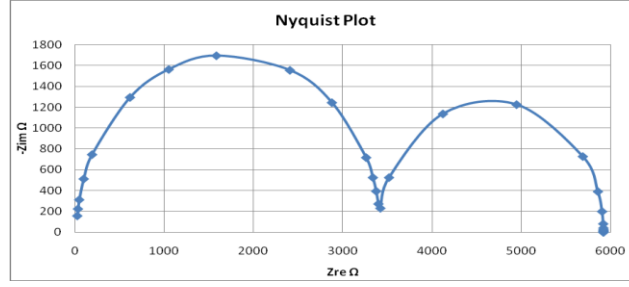
$$5) \quad Z_T = R_S + \frac{R_{po} + \frac{R_c}{1+j\omega C_d R_c}}{1+i\omega C_c(R_{po} + \frac{R_c}{1+j\omega C_d R_c})}$$

olarak bulunur. Denklemim reel ve imajiner bileşenleri elde hesaplamak hata yapma olasılığı yüksek bir iş olduğu için hesaplamalarda bundan sonra Mathematica programından faydalanılmış ve denklemin reel ve imajiner kökleri aşağıdaki gibi bulunmuştur.

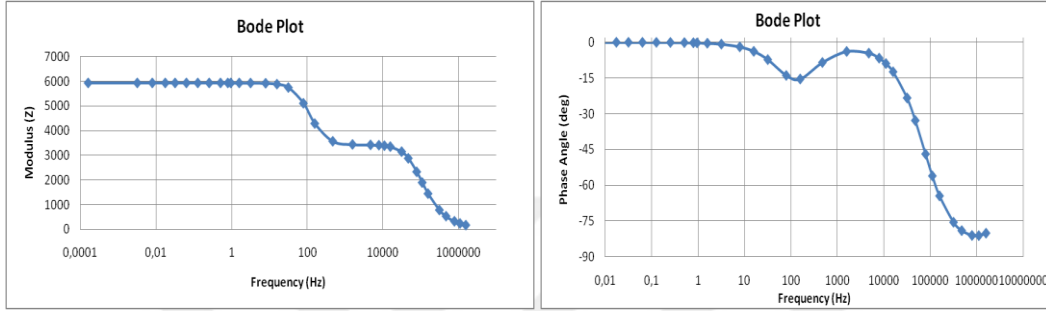
$$Z_{Re} = R_s + \frac{R_p}{C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2} + \frac{R_c}{(1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2)(C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2)}$$

$$Z_{im} = i \left( - \frac{C_c R_p^2 \omega}{C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2} - \frac{C_c R_c^2 \omega}{(1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2)^2 (C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2)} - \frac{C_c C_d^2 R_c^4 \omega^3}{(1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2)^2 (C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2)} - \frac{C_d R_c^2 \omega}{(1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2)(C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2)} - \frac{2 C_c R_c R_p \omega}{(1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2)(C_c^2 \omega^2 (R_p + \frac{R_c}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2 + (1 + \frac{C_c C_d R_c^2 \omega^2}{1 + C_d^2 R_c^2 \omega^2})^2)} \right)$$

Bulunan bu reel ve imajiner bileşenlere göre de denklemin Nyquist ve Bode diyagramları aşağıdaki şekilde oluşmuştur. Nyquist diyagramında ikinci çevrimin kapanması için MHz seviyelerine kadar bileşenlerin hesaplanması gerekmektedir.



Şekil A.19 : Elektrod Kaplama Eşdeğer Devresi Nyquist Diyagramı



Şekil A.20 : Elektrod Kaplama Eşdeğer Devresi Faz ve Modülüs Bode Diyagramları

## EK B: Galvanostatik Yöntem ile üretilen 1 Hz akımı ve Voltaj cevabı

**Çizelge B.1 : 1 Hz'de Üretilen Deneysel Veriler ve Fourier Dönüşümü**

Zaman	Ölçüm Noktası	Voltaj (V)	Akım (A)	Fourier İmajiner Voltaj	Fourier Reel Voltaj	Fourier İmajiner Akım	Fourier Reel Akım	Akım Modülüsü	Voltaj Modülüsü
0.000	0	12.7055	0.841753	0.0000	-0.0002	0.0000	0.0004	0.0004	0.0002
7.874	1	12.7056	0.836278	-0.0001	0.0000	0.0000	0.0004	0.0004	0.0001
15.748	2	12.7057	0.828700	-0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0002	0.0001
23.622	3	12.7057	0.819170	0.0004	-0.0002	0.0003	0.0002	0.0004	0.0005
31.496	4	12.7057	0.807664	0.0001	-0.0002	0.0001	0.0003	0.0003	0.0002
39.370	5	12.7057	0.794173	-0.0003	0.0000	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003
47.244	6	12.7056	0.778770	0.0002	-0.0003	0.0001	0.0002	0.0002	0.0004
55.118	7	12.7056	0.761485	-0.0003	-0.0003	0.0000	0.0001	0.0001	0.0004
62.992	8	12.7055	0.742346	-0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003
70.866	9	12.7053	0.721431	-0.0002	0.0001	0.0000	0.0000	0.0003	0.0002
78.740	10	12.7052	0.698774	-0.0003	-0.0002	0.0002	0.0004	0.0004	0.0004
86.614	11	12.7050	0.674440	0.0000	0.0002	-0.0001	0.0003	0.0004	0.0002
94.488	12	12.7047	0.648504	-0.0002	0.0000	0.0001	0.0003	0.0004	0.0002
102.362	13	12.7045	0.620980	-0.0001	0.0005	0.0001	0.0003	0.0003	0.0005
110.236	14	12.7042	0.591917	0.0003	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0003
118.110	15	12.7039	0.561475	-0.0003	0.0000	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003
125.984	16	12.7036	0.529654	-0.0003	0.0003	0.0002	0.0003	0.0004	0.0004
133.858	17	12.7032	0.496574	-0.0004	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004
141.732	18	12.7028	0.462239	-0.0003	0.0000	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003
149.606	19	12.7024	0.426781	-0.0003	0.0002	0.0004	0.0001	0.0004	0.0004
157.480	20	12.7020	0.390290	0.0004	-0.0002	0.0002	0.0002	0.0003	0.0004
165.354	21	12.7015	0.352877	-0.0001	0.0000	0.0005	0.0003	0.0006	0.0001
173.228	22	12.7010	0.314605	-0.0002	-0.0005	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005
181.102	23	12.7006	0.275514	0.0001	-0.0004	0.0003	0.0001	0.0003	0.0004
188.976	24	12.7001	0.235769	0.0002	0.0001	0.0003	0.0003	0.0005	0.0002
196.850	25	12.6995	0.195377	0.0000	-0.0002	0.0004	0.0001	0.0004	0.0002
204.724	26	12.6990	0.154581	0.0004	0.0005	0.0002	0.0001	0.0002	0.0007
212.598	27	12.6985	0.113382	-0.0004	0.0001	0.0003	0.0002	0.0004	0.0004
220.472	28	12.6979	0.071897	-0.0003	0.0000	0.0003	0.0003	0.0004	0.0003
228.346	29	12.6973	0.030176	0.0004	-0.0002	0.0003	0.0000	0.0003	0.0004
236.220	30	12.6968	-0.011616	0.0002	0.0000	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002
244.094	31	12.6962	-0.053391	-0.0002	0.0004	0.0003	0.0003	0.0004	0.0004
251.969	32	12.6956	-0.095017	0.0001	0.0001	0.0004	0.0004	0.0005	0.0001
259.843	33	12.6949	-0.136464	-0.0005	0.0000	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005
267.717	34	12.6943	-0.177561	0.0004	-0.0004	0.0005	0.0001	0.0005	0.0005
275.591	35	12.6937	-0.218248	0.0002	-0.0001	0.0003	0.0004	0.0005	0.0003
283.465	36	12.6931	-0.258341	0.0001	-0.0001	0.0003	0.0004	0.0005	0.0002
291.339	37	12.6925	-0.297868	-0.0003	-0.0002	0.0004	0.0003	0.0005	0.0003
299.213	38	12.6919	-0.336609	-0.0001	-0.0002	0.0006	0.0001	0.0006	0.0003
307.087	39	12.6913	-0.374556	-0.0001	0.0006	0.0006	-0.0002	0.0007	0.0006
314.961	40	12.6907	-0.411610	0.0001	0.0000	0.0007	0.0001	0.0007	0.0002
322.835	41	12.6902	-0.447678	0.0001	-0.0002	0.0008	0.0007	0.0011	0.0003
330.709	42	12.6896	-0.482621	0.0001	-0.0003	0.0005	-0.0001	0.0005	0.0003
338.583	43	12.6890	-0.516386	0.0000	0.0000	0.0007	0.0001	0.0007	0.0001
346.457	44	12.6885	-0.548926	-0.0001	-0.0001	0.0006	0.0000	0.0006	0.0001
354.331	45	12.6880	-0.580138	-0.0001	-0.0001	0.0004	-0.0001	0.0004	0.0001
362.205	46	12.6874	-0.610024	0.0006	-0.0001	0.0009	0.0001	0.0009	0.0006
370.079	47	12.6869	-0.638452	0.0001	0.0001	0.0007	0.0003	0.0007	0.0002
377.953	48	12.6864	-0.665301	0.0001	-0.0001	0.0008	0.0000	0.0008	0.0002
385.827	49	12.6859	-0.690561	-0.0004	0.0000	0.0012	-0.0004	0.0013	0.0004
393.701	50	12.6854	-0.714170	-0.0001	0.0000	0.0011	-0.0001	0.0011	0.0001
401.575	51	12.6850	-0.736063	0.0000	0.0004	0.0014	-0.0007	0.0016	0.0004
409.449	52	12.6845	-0.756197	0.0000	-0.0001	0.0012	-0.0007	0.0014	0.0001
417.323	53	12.6841	-0.774491	-0.0006	-0.0001	0.0012	-0.0006	0.0013	0.0006
425.197	54	12.6837	-0.790955	0.0000	0.0002	0.0022	-0.0012	0.0025	0.0002
433.071	55	12.6833	-0.805488	0.0003	0.0004	0.0020	-0.0011	0.0023	0.0005
440.945	56	12.6830	-0.818124	-0.0007	0.0006	0.0013	-0.0014	0.0019	0.0009
448.819	57	12.6827	-0.828745	0.0002	-0.0005	0.0021	-0.0032	0.0038	0.0005

**Çizelge B.1 (devam) : 1 Hz’de Üretilen Deneysel Veriler ve Fourier Dönüşümü**

456.693	58	12.6824	-0.837426	0.0003	-0.0009	0.0026	-0.0031	0.0040	0.0009
464.567	59	12.6821	-0.844068	-0.0008	0.0011	-0.0001	0.0040	0.0040	0.0014
472.441	60	12.6819	-0.848634	0.0004	-0.0017	0.0034	-0.0087	0.0094	0.0018
480.315	61	12.6817	-0.851172	-0.0006	0.0014	0.0075	-0.0242	0.0254	0.0016
488.189	62	12.6815	-0.851670	0.0041	0.0021	0.0120	-0.0524	0.0537	0.0046
496.063	63	12.6813	-0.850113	0.1424	0.7744	-6.0309	54.0448	54.3802	0.7873
503.937	64	12.6812	-0.846473	0.0000	1624.75	0.0000	-0.1777	0.1777	1624.75
511.811	65	12.6812	-0.840844	-0.1424	0.7744	6.0309	54.0448	0.0537	0.0046
519.685	66	12.6811	-0.833133	-0.0041	0.0021	-0.0120	-0.0524	0.0254	0.0016
527.559	67	12.6811	-0.823407	0.0006	0.0014	-0.0075	-0.0242	0.0094	0.0018
535.433	68	12.6811	-0.811768	-0.0004	-0.0017	-0.0034	-0.0087	0.0040	0.0014
543.307	69	12.6811	-0.798102	0.0008	0.0011	0.0001	0.0040	0.0040	0.0009
551.181	70	12.6812	-0.782550	-0.0003	-0.0009	-0.0026	-0.0031	0.0038	0.0005
559.055	71	12.6813	-0.765096	-0.0002	-0.0005	-0.0021	-0.0032	0.0019	0.0009
566.929	72	12.6814	-0.745802	0.0007	0.0006	-0.0013	-0.0014	0.0023	0.0005
574.803	73	12.6816	-0.724711	-0.0003	0.0004	-0.0020	-0.0011	0.0025	0.0002
582.677	74	12.6818	-0.701905	0.0000	0.0002	-0.0022	-0.0012	0.0013	0.0006
590.551	75	12.6820	-0.677422	0.0006	-0.0001	-0.0012	-0.0006	0.0014	0.0001
598.425	76	12.6822	-0.651315	0.0000	-0.0001	-0.0012	-0.0007	0.0016	0.0004
606.299	77	12.6825	-0.623618	0.0001	0.0004	-0.0014	-0.0007	0.0011	0.0001
614.173	78	12.6828	-0.594398	0.0001	0.0000	-0.0011	-0.0001	0.0013	0.0004
622.047	79	12.6830	-0.563789	0.0004	0.0000	-0.0012	-0.0004	0.0008	0.0002
629.921	80	12.6834	-0.531831	-0.0001	-0.0001	-0.0008	0.0000	0.0007	0.0002
637.795	81	12.6837	-0.498616	-0.0001	0.0001	-0.0007	0.0003	0.0009	0.0006
645.669	82	12.6841	-0.464202	-0.0006	-0.0001	-0.0009	0.0001	0.0004	0.0001
653.543	83	12.6844	-0.428652	0.0001	-0.0001	-0.0004	-0.0001	0.0006	0.0001
661.417	84	12.6848	-0.392082	0.0001	-0.0001	-0.0006	0.0000	0.0007	0.0001
669.291	85	12.6853	-0.354583	0.0000	0.0000	-0.0007	0.0001	0.0005	0.0003
677.165	86	12.6857	-0.316204	-0.0001	-0.0003	-0.0005	-0.0001	0.0011	0.0003
685.039	87	12.6862	-0.277061	-0.0001	-0.0002	-0.0008	0.0007	0.0007	0.0002
692.913	88	12.6867	-0.237251	-0.0001	0.0000	-0.0007	0.0001	0.0007	0.0006
700.787	89	12.6872	-0.196817	0.0001	0.0006	-0.0006	-0.0002	0.0006	0.0003
708.661	90	12.6877	-0.155926	0.0001	-0.0002	-0.0006	0.0001	0.0005	0.0003
716.535	91	12.6883	-0.114690	0.0003	-0.0002	-0.0004	0.0003	0.0005	0.0002
724.409	92	12.6888	-0.073155	-0.0001	-0.0001	-0.0003	0.0004	0.0005	0.0003
732.283	93	12.6894	-0.031440	-0.0002	-0.0001	-0.0003	0.0004	0.0005	0.0005
740.157	94	12.6899	0.010330	-0.0004	-0.0004	-0.0005	0.0001	0.0004	0.0005
748.031	95	12.6905	0.052088	0.0005	0.0000	-0.0003	0.0003	0.0005	0.0001
755.906	96	12.6911	0.093705	-0.0001	0.0001	-0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
763.780	97	12.6917	0.135059	0.0002	0.0004	-0.0003	0.0003	0.0003	0.0002
771.654	98	12.6923	0.176088	-0.0002	0.0000	-0.0003	0.0002	0.0003	0.0004
779.528	99	12.6929	0.216721	-0.0004	-0.0002	-0.0003	0.0000	0.0004	0.0003
787.402	100	12.6935	0.256815	0.0003	0.0000	-0.0003	0.0003	0.0004	0.0004
795.276	101	12.6941	0.296235	0.0004	0.0001	-0.0003	0.0002	0.0002	0.0007
803.150	102	12.6947	0.334902	-0.0004	0.0005	-0.0002	0.0001	0.0004	0.0002
811.024	103	12.6953	0.372784	0.0000	-0.0002	-0.0004	0.0001	0.0005	0.0002
818.898	104	12.6958	0.409769	-0.0002	0.0001	-0.0003	0.0003	0.0003	0.0004
826.772	105	12.6964	0.445716	-0.0001	-0.0004	-0.0003	0.0001	0.0004	0.0005
834.646	106	12.6970	0.480571	0.0002	-0.0005	-0.0002	0.0003	0.0006	0.0001
842.520	107	12.6976	0.514221	0.0001	0.0000	-0.0005	0.0003	0.0003	0.0004
850.394	108	12.6982	0.546654	-0.0004	-0.0002	-0.0002	0.0002	0.0004	0.0004
858.268	109	12.6987	0.577755	0.0003	0.0002	-0.0004	0.0001	0.0004	0.0003
866.142	110	12.6992	0.607473	0.0003	0.0000	-0.0003	0.0003	0.0003	0.0004
874.016	111	12.6998	0.635718	0.0004	0.0001	-0.0002	0.0002	0.0004	0.0004
881.890	112	12.7003	0.662431	0.0003	0.0003	-0.0002	0.0003	0.0003	0.0003
889.764	113	12.7008	0.687538	0.0003	0.0000	-0.0002	0.0002	0.0004	0.0003
897.638	114	12.7013	0.710982	-0.0003	0.0001	-0.0002	0.0003	0.0003	0.0005
905.512	115	12.7017	0.732689	0.0001	0.0005	-0.0001	0.0003	0.0004	0.0002
913.386	116	12.7022	0.752659	0.0002	0.0000	-0.0001	0.0003	0.0004	0.0002
921.260	117	12.7026	0.770783	0.0000	0.0002	0.0001	0.0003	0.0004	0.0004
929.134	118	12.7030	0.787124	0.0003	-0.0002	-0.0002	0.0004	0.0003	0.0002
937.008	119	12.7033	0.801503	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003
944.882	120	12.7037	0.813998	0.0002	0.0001	-0.0001	0.0002	0.0001	0.0004
952.756	121	12.7040	0.824416	0.0003	-0.0003	0.0000	0.0001	0.0002	0.0004
960.630	122	12.7043	0.832908	-0.0002	-0.0003	-0.0001	0.0002	0.0002	0.0003
968.504	123	12.7046	0.839399	0.0003	0.0000	0.0000	0.0002	0.0003	0.0002
976.378	124	12.7048	0.843788	-0.0001	-0.0002	-0.0001	0.0003	0.0004	0.0005
984.252	125	12.7051	0.846162	-0.0004	-0.0002	-0.0003	0.0002	0.0002	0.0001
992.126	126	12.7052	0.846511	0.0001	0.0000	-0.0001	0.0001	0.0004	0.0001
1000.000	127	12.7054	0.844800	0.0001	0.0000	0.0000	0.0004	0.0004	0.0002



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Ziya Can AKSAKAL  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : İzmir, 1979  
**E-posta** : canaksakal@gmail.com



### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** :2004, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** :2007, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Enerji ve Güç Sistemleri Mühendisliği

### MESLEKİ DENEYİMLER:

- İYTE Enerji ve Güç Sistemleri Bölümü, Araştırma Görevlisi (2004 - 2007)
- Ion Power Co, Test Mühendisi (2007 – 2008)
- İNCİ AKÜ, Ar-Ge Mühendisi (2009 – 2011)
- İNCİ AKÜ, Yeni Batarya Teknolojileri Yöneticisi (2011 – 2013)
- İNCİ GS YUASA, Yeni Batarya Teknolojileri ve Otomotiv Uygulamaları Yöneticisi (2013 – 2016)
- İNCİ GS YUASA, Endüstriyel Müşteri Çözümleri Müdürü, (2016 – halen)

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR ve BİLDİRİLER:

- **Aksakal, C., Sisman, A.,** (2018). On the Compatibility of Electric Equivalent Circuit Models for Enhanced Flooded Lead Acid Batteries Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Energies*. 11(1), 118
- **Aksakal, C., Sisman, A.,** (2014) A Hybrid Methodology to predict SOC and SOH of Lead Acid Batteries Based on EIS Techniques, 9th International Conference on Lead-Acid Batteries LABAT 2014.
- **Aksakal,C.,** (2012) The Repeatability Investigation of Impedance Spectrum for SLI Lead Acid Batteries International Automotive Symposium CTI 2012
- **Aksakal, C., Sisman, A., Barutçu, B., Yılmaz, S.,** (2011) The repeatability investigation of impedance spectrum for SLI Lead Acid Batteries, 9<sup>th</sup> International Electrochemistry Meeting in Turkey 2011/Türkiye

