Lityum İyon Pillerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi

Hilal Şen Arslan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2026

Investigation of Lithium-Ion Batteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Hilal Şen Arslan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2026

Lityum İyon Pillerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi

Hilal Şen Arslan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hakan Demiral
İkinci Danışman: Doç. Dr. Uğur Moralı

Ocak 2026

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Hilal Şen Arslan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Lityum İyon Pillerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Hakan DEMİRAL

İkinci Danışman : Doç. Dr. Uğur MORALI

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Hakan DEMİRAL

Üye : Prof. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Doç. Dr. Yunus Emre ŞİMŞEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma TÜMSEK
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof Dr. Hakan Demiral ve Doç. Dr. Uğur Moralı danışmanlığında hazırlamış olduğum 'Lityum İyon Pillerinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi ile İncelenmesi' başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 12/01/2026

Hilal Şen Arslan

T.C.
ESKİŞEHİR OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÜRETKEN YAPAY ZEKÂ KULLANIMI BEYAN FORMU

Bu tezi/projeyi hazırlarken aşağıdaki Üretken Yapay Zekâ (ÜYZ) araçlarından destek almadığımıbeyan ederim:

Aşağıdaki ÜYZ araçlarını kullandım. (Birden fazla seçenek işaretlenebilir)

☐Claude
☐ChatGPT
☐DeepSeek
☐Gemini
☐Copilot
☐Diğer (Belirtiniz): .....

ÜYZ araçlarını tezimin/projemin aşağıdaki aşamalarında ilgili amaçlar için kullandım. (Birden fazla seçenek işaretlenebilir):

☐Metin oluşturma
☐Literatür tarama
☐Çeviri
☐Düzenleme/dil kontrolü
☐Veri işleme ve analizi
☐Veri görselleştirme
☐Görüntü üretme
☐Kaynakça düzenleme
☐Diğer (Belirtiniz): .....

Bu çalışmada ÜYZ kullanımı ***Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehber***'e ve akademik dürüstlük ilkelerine uygun şekilde gerçekleştirilmiş olup ÜYZ araçlarından alınan destek etik kurallar ve kaynak gösterme esaslarına uygun biçimde belirtilmiştir.

ÜYZ araçlarının sağladığı bilgilerin doğruluğunu kontrol ettiğimi, yanlış veya eksik bilgi bulunması halinde tüm sorumluluğun tarafıma ait olduğunu; ayrıca çalışmamla ilgili bu beyana aykırı bir durumun herhangi bir zamanda tespit edilmesi durumunda ortaya çıkabilecek akademik ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrenci Adı Soyadı

Hilal Şen Arslan

16/02/2026

İmza

ÖZET

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında; mevcut teknolojik gelişmelerdeki yeri ve önemi göz önüne bulundurularak lityum iyon pil optimizasyonunun sağlanabilmesi adına yol gösterici olması hedeflenen bir deneysel çalışma yürütülmüştür. Çalışmada; lityum iyon pillerde farklı deşarj akımları ile gerçekleştirilen şarj/deşarj döngüleri sonucu anot direnci, katot direnci ve elektrolit direnci değerlerinin nasıl değişim gösterdiğini ve bu farklı deşarj akımları ile gerçekleştirilen döngüler sonucu pilin çevrim ömrünün nasıl etkilendiğini gözlemlemek amaçlanmaktadır. Çalışma kapsamında kullanılan üç adet 2032 Li-iyon pil; nominal kapasitesi 60 mAh olan pillerdir. Piller 5 mA, 2,5 mA ve 1 mA deşarj akımları ile 3 V potansiyel değerinden 2 V potansiyel değerine tamamen deşarj edilip, 5 mA'lik akım ile de 2 V'tan 3 V'a tamamen şarj edilmişlerdir. Her beş döngülük şarj/deşarj işlemi sonunda şarj durumu %50 iken empedans ölçümü yapılmıştır. Empedans analizinde frekans değerleri 100 kHz ve 0,01 Hz aralığında değişirken pil potansiyelinde 5 mV'luk bir değişim gerçekleştirilmiştir. Beş döngüde bir empedans alınarak Nyquist grafikleri oluşturulmuş ve pilin yapısına uygun eşdeğer devre modeli ile anot taraf şarj aktarım direnci, katot taraf şarj aktarım direnci, elektrolit direnci değerleri ve modelleme de kullanılan eşdeğer devre elemanlarına ait değerler elde edilmiştir. 5 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 1.pil çevrim ömrünü 60 döngüde tamamlarken, 2,5 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 2.pil 105 ve 1 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 3.pil ise 165 döngüde çevrim ömürlerini tamamlamışlardır. Çalışma ile lityum iyon pillerin çevrim ömrü üzerinde iyileştirme yapılabilmesi adına deşarj akımının çevrim ömrü üzerindeki etkisine dair veriler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Enerji Depolama, Lityum-iyon Pil, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi, Eşdeğer Devre Modeli

SUMMARY

Within the scope of this study, an experimental investigation was conducted with the aim of providing guidance for the optimisation of lithium-ion batteries, considering their position and importance in current technological developments. The aim of this study is to investigate how the anode resistance, cathode resistance and electrolyte resistance of lithium-ion batteries change as a result of charge-discharge cycling performed at different discharge currents, and to examine how these varying discharge currents affect the cycle life of the battery. Three 2032 lithium-ion cells were discharged from 3 V to 2 V at 5, 2.5 and 1 mA, and subsequently charged from 2 V to 3 V at a constant current of 5 mA. After every five charge-discharge cycles, electrochemical impedance spectroscopy(EIS) measurements were performed at a %50 state of charge. Impedance measurements were performed between 100 kHz and 0.01 Hz with a 5 mV perturbation, and Nyquist plots were obtained every five cycles using and appropriate equivalent circuit model. Using this model, the anode and cathode charge transfer resistance, the electrolyte resistance, and the equivalent circuit parameters were determined. The cell discharge at 5 mA completed its cycle life after 60 cycles, while those discharged at 2.5 mA and 1 mA reached end of life after 105 and 165 cycles, respectively. Through this study, data were obtained on the effect of discharge current on the cycle life of lithium-ion batteries, with the aim of enabling improvements in their cycle life.

Keywords: Energy Storage, Lithium-ion Battery, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Equivalent Circuit Model

TEŞEKKÜR

Tez çalışma sürecinde bilgi birikimi ile bana destek olan, yardımlarını hiç esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Hakan Demiral'a tüm destek ve yönlendirmeleri için teşekkürlerimi sunarım. Çalışma sürecime önemli katkıları bulunan ve değerli fikirleriyle yol gösteren ikinci danışman hocam sayın Doç. Dr. Uğur Moralı'ya desteği ve kazandırdıkları adına içtenlikle teşekkür ederim. Değerli hocalarımın akademik bilgi ve tecrübeleri çalışmamın kalitesini arttırdı ve gelişimine katkı sağladı.

Tüm eğitim hayatım boyunca bana destek olan anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim. Her anımda yanımda olan, hayatımı güzelleştiren, desteğini hiç esirgemeyen eşime minnettarım. Onun anlayışı ve sevgisi bu yolda yürüyebilmemi sağladı. Her şeyi anlamlı kılan varlığına teşekkür ederim.

Hilal Şen Arslan

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vii

SUMMARY viii

TEŞEKKÜR ix

İÇİNDEKİLER x

ŞEKİLLER DİZİNİ xi

ÇİZELGELER DİZİNİ xii

KISALTMALAR DİZİNİ xiii

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. LİTYUM İYON PİLLER 2

2.1. Lityum İyon Pil Çalışma Prensibi 5

2.2. Batarya Yapısı 7

2.3. Pil Performansını Etkileyen Faktörler 9

2.4. Fayda Durumu Tahmini 15

2.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi 17

2.5.1. Nyquist grafikleri 18

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 22

4. MATERYAL VE YÖNTEM 25

4.1. Materyal 25

4.2. Yöntem 26

5. BULGULAR VE TARTIŞMA 28

6. SONUÇ VE ÖNERİLER 51

KAYNAKLAR DİZİNİ 53

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. 1992- 2020 Yılları Arası Li-iyon Pil Pazar Değeri 3
2.2. Şekillerine göre Li-iyon pil çeşitleri ve bileşenlerinin gösterimi: (a) silindirik pil, (b) prizmatik pil, (c)para pil ve (d) kese tipi pil 4
2.3. Lityum iyon pillerde şarj/deşarj mekanizması 6
2.4. Grafit elektrot üzerinde SEI oluşumunun şematik gösterimi. 11
2.5. Li-iyon Pilde Anot Tabaka Üzerinde Yaşlanma Etkilerinin Gösterimi 14
2.6. Tipik bir Li-iyon pilde EIS spektrumu gösterimi; sık görülen bozulma mekanizmaları ve buna karşılık gelen devre bölümü 18
2.7. Li-iyon pillerin empedansı için eşdeğer elektrik devresi 20
4.1. Gamry Reference 3000 Potansiyostat- Galvanostat 25
4.2. Faraday kafesi ve içerisinde batarya tutucu 26
4.3. Eşdeğer Devre Modeli 27
5.1. 1. pile ait Nyquist grafiği 28
5.2. 2. pile ait Nyquist grafiği 29
5.3. 3. pile ait Nyquist grafiği 30
5.4. 1, 2 ve 3. pillerin 5. şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri 31
5.5. 1, 2 ve 3. pillerin 30. şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri 32
5.6. 1, 2 ve 3. pillerin 60. şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri 33
5.7. 1. pilde 5, 30 ve 60 şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri 34
5.8. 2. pilde 5, 55 ve 105 şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri 35
5.9. 3. pilde 5, 85 ve 165 şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri 36
5.10. Şarj- deşarj döngüleri sonucu 1. pile ait anodik direnç (Ra), katodik direnç (Rk) ve elektrolit direnci (Re) değerleri 37
5.11. Şarj-deşarj döngüleri sonucu 2. pile ait anodik direnç (Ra), katodik direnç (Rk) ve elektrolit direnci değerleri 38
5.12. Şarj-deşarj döngüleri sonucu 3. pile ait anodik direnç (Ra), katodik direnç (Rk) ve elektrolit direnci değerleri 39
5.13. 60 döngü boyunca üç pilde elde edilen anodik direnç (Ra) değişimleri 40
5.14. 60 döngü boyunca üç pilde elde edilen katodik direnç (Rk) değerleri 41
5.15. 60 döngü boyunca üç pilde elde edilen elektrolit direnci (Re) değerleri 41
5.16. 2 ve 3. pilde gerçekleşen 105 döngü boyunca anodik direnç (Ra) değişimleri 42
5.17. 2 ve 3. pillerde gerçekleşen 105 döngü boyunca katodik direnç (Rk) değişimleri 43
5.18. 2 ve 3. pillerde gerçekleşen 105 döngü boyunca elektrolit dirençleri (Re) değişimi 44

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

5.1. 1. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (a) 45
5.2. 1. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (b) 45
5.3. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (a) 46
5.4. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (b) 46
5.5. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (c) 47
5.6. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (d) 47
5.7. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (a) 48
5.8. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (b) 48
5.9. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (c) 49
5.10. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (d) 49
5.11. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (e) 50
5.12. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (f) 50

KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
SOC	Şarj Durumu (state of charge)
SOH	Fayda Durumu (state of health)
DOD	Deşarj derinliği (depth of discharge)
SEI	Katı Elektrolit Arayüzü (solid electrolyte interfase)
EIS	Elektrokimyasal empedans Spektroskopisi (electrochemical impedance spectroscopy)

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Güncel küresel problemlerin başında gelen karbondioksit ($CO_{2)}$ emisyonu artışını ve çevre kirliliğini azaltmak adına yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmek, bu kaynakların optimizasyonunu sağlayıp kullanılırlığını arttırmak büyük önem arz etmektedir. Yenilenemez enerji kaynaklarının rezervlerinin azalması ve bu kaynaklar kullanıldığında ortaya çıkan sonuçların sürdürülebilir yaşam koşullarını olumsuz etkilemesi yenilenebilir kaynaklara yönelimin önceliklendirilmesi gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Bu kapsamda karşımıza çıkan yenilenebilir bir enerji kaynağı olan lityum iyon piller ulaşım sektöründen savunma sanayi uygulamalarına, iletişim cihazlarından uydu ve uzay sistemlerine kadar geniş bir spektrumda bu ihtiyacı karşılamaktadır. Lityum iyon pillerin; uzun ömürlü olmaları, iyi termal kararlılık sergilemeleri, yüksek çeşitliliğe sahip olmaları, yüksek geri dönüştürülebilirlikleri, yüksek kapasiteleri ve nispeten düşük maliyetli oluşları güncel ve gelecek uygulamalarda kullanılmaları için önemli özelliklerdir.

Pek çok alanda kullanım sağlayan bu pillerin optimizasyonu adına çalışmalar yürütülmesi sağlayacakları faydanın arttırılması teknolojik gelişmeler için önemli bir basamak olacaktır. Bu tez çalışması kapsamında; mevcut gerekliliklere dayanarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile farklı deşarj akımlarında gerçekleşen şarj- deşarj döngülerinin 2032 Lityum-iyon pillerde anot, katot ve elektrolit dirençleri üzerindeki değişimlerin incelenerek pil sağlığını iyileştirmek adına geliştirilmesi gereken alanlara değinilmiştir. Çalışmada hedeflenen lityum iyon pillerin çevrim ömürlerine dair etkilerin yorumlanması ve lityum iyon pillerin iyileştirilmesi adına yapılacak olan çalışmalara kaynak oluşturmasıdır.

2. LİTYUM İYON PİLLER

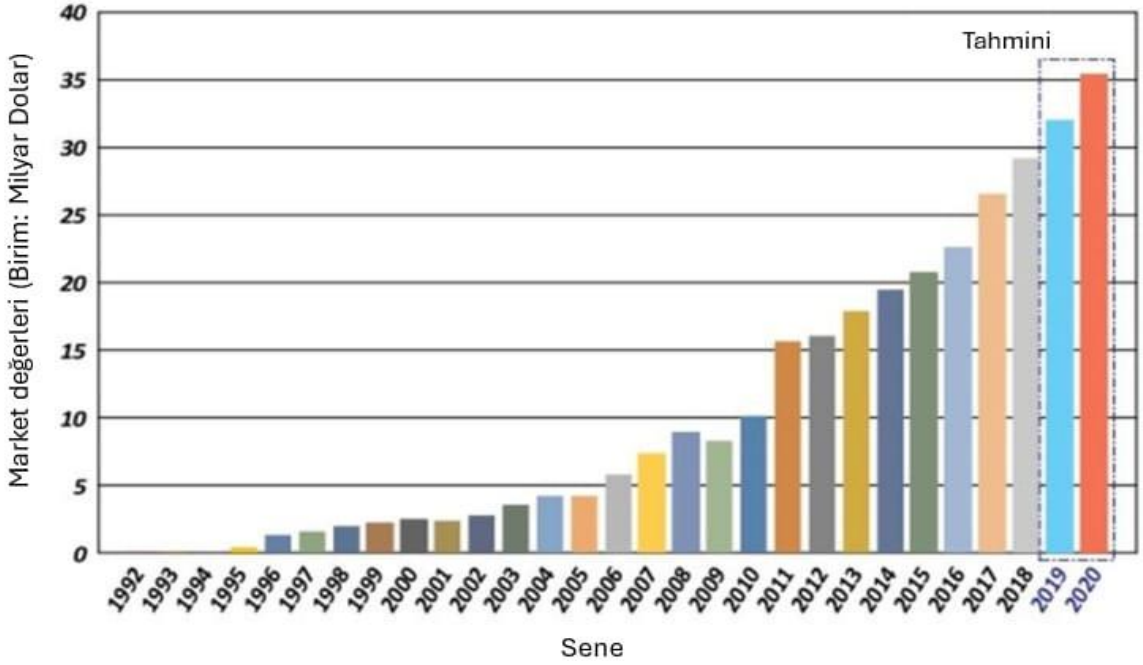
Geleceğe dair endişe oluşturan; iklim değişikliği, sera gazı emisyonları, fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bunlarla paralel olarak oluşan çevresel problemlerin giderilmesi adına çalışmaların yoğunlaşması gerektiği görülmektedir (Varini vd., 2019). Sanayileşme, kentleşme gibi sebeplerle artış gösteren karbon ayak izi, biyoçeşitlilik kaybı ve düşen hava kalitesi çevresel bozulma hızındaki artışı tetiklemiş ve küresel ölçekte ülkelerin bu bozulmayı engellemesi ya da düşürmesi adına önemli sinyaller vermiştir (Tanchangya vd., 2025).

Fosil yakıt kullanımı sebebiyle ilerleyen yüzyıllarda ciddi ölçüde CO_2 emisyonu bu bozulmayı hızlandıracaktır. Yenilenemez enerji kaynaklarının (petrol, kömür, doğalgaz) hızla azalması ve mevcut verilere dayanarak petrol rezervlerinin 21. yüzyılın ortalarından itibaren küresel talebi karşılayamayacağı öngörüsüyle yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının (elektro-kimyasal batarya teknolojilerinin kullanıldığı enerji depolama sistemleri gibi) kullanılırlığının arttırılması zorunlu hale gelmiştir (Strielkowski vd., 2021). Enerji kaynağı olarak fosil yakıtların, hem mevcut rezervleri hem de çevresel etkileri göz önünde bulundurulduğunda kullanım yoğunluğunun azaltılması ve günümüz enerji sistemlerinde sürdürülebilir kaynaklara geçilmesinin ve bu teknolojilerin geliştirilmesinin gerekliliği yadsınamaz bir gerçekliktir (Chen, 2021).

Mevcut sanayi büyümesi ve teknoloji gelişimi göz önünde bulundurulduğunda sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelim bir zorunluluk halini almıştır. Bu ihtiyaca cevap olarak karşımıza çıkan bataryalar; cep telefonları, radyo alıcıları, dizüstü bilgisayarlar, elektrikli araçlar, uydular ve uzay sistemleri, haberleşme altyapıları, savunma sanayi uygulamaları ve daha pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır (Soylu ve Bayir, 2016; Qi vd., 2025).

Sera gazı emisyonunda büyük pay sahibi olan ulaşım sektöründe, CO_2 emisyonunu ve çevresel problemleri azaltmak adına fosil yakıtlar ile enerji sağlayan araçlar yerine hibrit ve tamamen elektrikli araçlara geçiş yapılmaktadır (Buberger vd., 2022. Elektrikli araçların gelişiminde önemli rol oynayan enerji kaynağı ise lityum iyon pillerdir (Li vd., 2019).

Lityum iyon piller otomotiv sektöründe en yaygın kullanılan batarya tipidir (Idoko vd., 2024). 2025 yılı itibariyle lityum iyon pil teknolojilerinin, şarj edilebilir batarya pazarına tamamen hâkimiyet kuracağı ve bunun %80'inden fazlasının ise otomotiv sektöründe kullanılacağı öngörülmektedir (Bernhart, 2019). Şekil 2.1'de de lityum iyon pillerin 1992-2020 yılları arasında dünya pazarında büyüyen değeri gösterilmektedir.

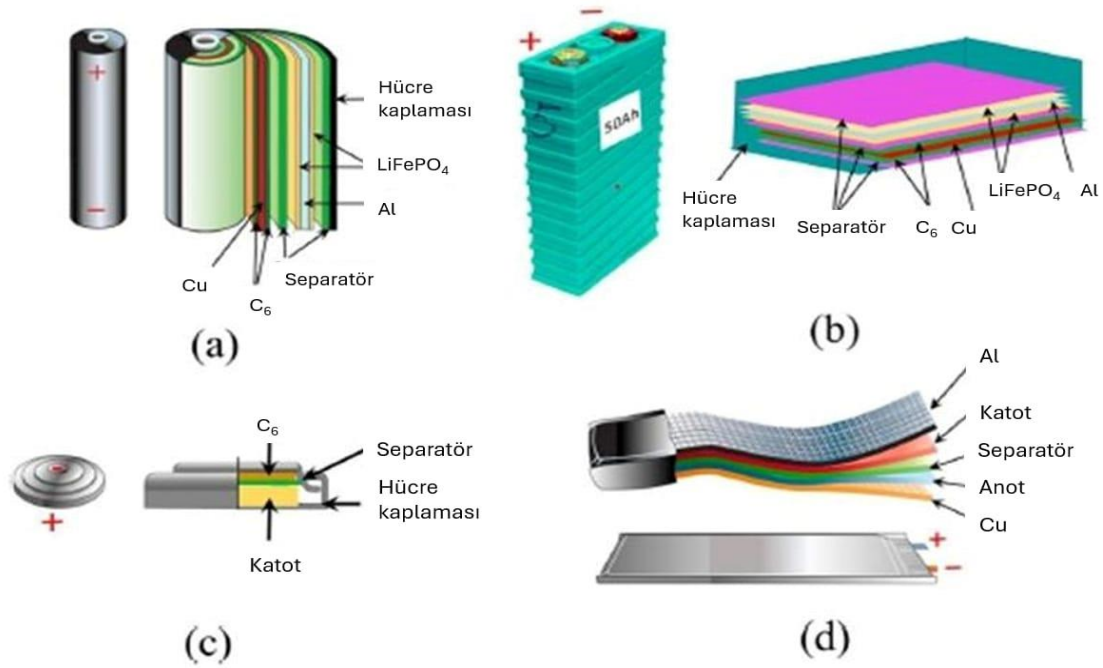


Şekil 2.1. 1992- 2020 Yılları Arası Li-iyon Pil Pazar Değeri (Liao vd., 2019)

Lityum iyon piller 1980 yılında keşfedilmiş ve 1990'lı yıllarda da ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır(Muenzel vd. 2015; Moralı ve Erol, 2020 a). Depolanmış kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren ve bu enerjiyi depolayabilen, anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana bölümden oluşan batarya sistemleri günümüz teknolojilerinde yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak önemli rol oynamaktadır (Li vd., 2019). Batarya sistemleri, çevre dostu bir çözüm olarak elektrik enerjisinin taşınması ve depolanması adına güncel sistemlere uygulama alanı sağlamaktadır (Jouhara vd., 2019).

Lityum, reaktif metaller arasında en iyi elektrokimyasal özelliklere sahip olma ve en hafif metal olma özellikleriyle kullanıldığı batarya sistemlerinin diğer sistemlere kıyasla en yüksek enerji ve güç oranına sahip olmasını sağlamaktadır (Jouhara vd., 2019).

Uzun ömürlü olmaları, iyi termal kararlılık sergilemeleri, yüksek çeşitliliğe sahip olmaları, yüksek geri dönüştürülebilirlikleri, yüksek kapasiteleri ve nispeten düşük maliyetli oluşları lityum iyon pilleri pek çok alanda tercih edilir kılmaktadır (Idoko vd., 2024; Song vd., 2025). Lityum iyon piller; silindirik piller, kese pil, para pil ve prizmatik piller olarak geometrik şekline göre adlandırılmakta ve 18650, 21700, 4680 gibi fiziksel özelliklerine göre isimler almaktadırlar. Örneğin 18650 silindirik pil 18 mm çap ve 65 mm boyda olup, 2032 para pil ise 20 mm çap ve 3,2 mm kalınlıktadır (Güngör vd., 2023). Şekil 2.2.'de geometrik şekillerine göre pil çeşitleri görülmektedir.



Şekil 2.2. Şekillerine göre Li-iyon pil çeşitleri ve bileşenlerinin gösterimi: (a) silindirik pil, (b) prizmatik pil, (c) para pil ve (d) kese tipi pil (Li vd., 2019)

Piller şarj edilebilirlik durumlarına göre sınıflandırılmaktadır. Şarj edilemeyen piller birincil piller olarak adlandırılırken şarj edilebilen piller ise ikincil piller olarak adlandırılmaktadır. Kurşun-asit, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit, gümüş-çinko, gümüş-kadmiyum, çinko-mangan, alkali ve lityum iyon piller ikincil piller sınıfına ait pillere örneklerdir (Moralı ve Erol, 2020 a). Farklı elektrolit ve elektrot malzeme kombinasyonları kullanılarak tersinir bir elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği bu piller beklenen performansa uygun olarak farklı alanlarda kullanılmaktadır (Jouhara vd., 2019). Lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak karbon esaslı gözenekli yapılar kullanılırken, katot tabakası lityum metal oksit bileşiklerinden oluşmaktadır(Güngör vd., 2023).

Lityum iyon pillerin kullanım spektrumu ve avantajları göz önünde bulundurulduğunda iyileştirme çalışmalarının önceliklendirilerek yaşlanma mekanizmalarının anlaşılması ve optimizasyonunun sağlanması büyük önem taşımaktadır.

2.1. Lityum İyon Pil Çalışma Prensibi

Batarya sistemleri negatif elektrot olan anot, pozitif elektrot olan katot, lityum iyonları içeren şarj/deşarj esnasında elektrotlar arası bu iyonların taşınmasını sağlayan sıvı veya jel yapıda bulunan elektrolit ve ayırıcı olmak üzere dört ana bölümden oluşmaktadır (Jahangir vd., 2025).

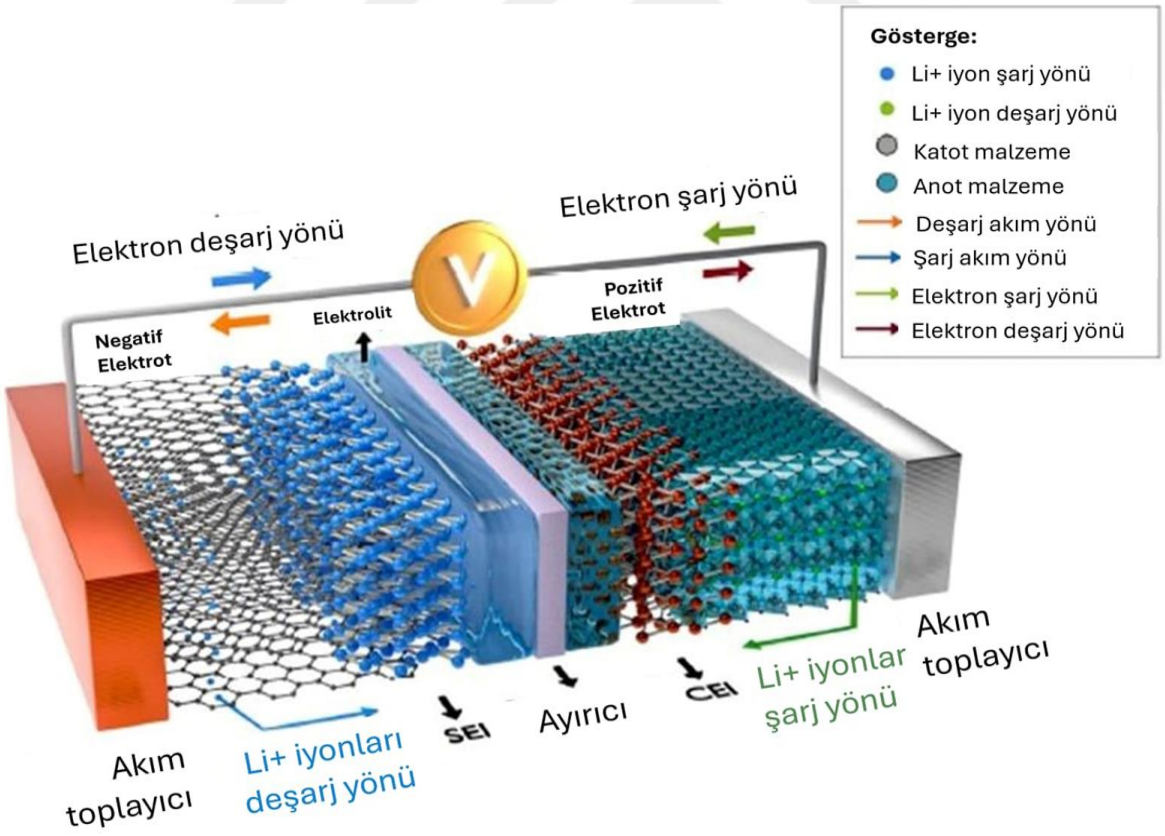
Sistemde Li^+ iyonlarının taşıyıcısı olarak görev yapan elektrolitlerden en yaygın kullanılanlar karbonat karışımları (etilen, dimetil gibi) ve çözünmüş tuzdur (LiTFSI ve $LiPF_6$). Elektrotları ayırmak için mezogözenekli membran yani ayırıcı kısım elektron izolatörü olup lityum iyonlarına karşı geçirgen bir yapıdadır. İyonik bir iletken ve elektriksel bir yalıtkan olan ayırıcılar sistemde kısa devre oluşmasını engeller (Junior vd., 2024).

Temel bir lityum iyon bataryada anot taraf ve katot tarafa ait elektrokimyasal tepkimeler aşağıdaki gibidir:

Negatif elektrot (anot): $Li^+ + 6C + e^- \rightarrow LiC_6$ (2.1)

Pozitif elektrot (katot): $LiMO_2 \rightarrow MO_2 + Li^+ + e^-$ (2.2)

Pil içerisinde gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu; negatif elektrot yani anot kısma, pozitif elektrot yani katot kısımdan elektronların elektrolit aracılığıyla iletilmesi ile şarj işlemi gerçekleşmektedir (Jouhara vd., 2019; Moralı ve Erol,2020 a). Deşarj işlemi ise Li^+ iyonların elektrolitten geçerek pozitif elektrota yani katota dönmesi demektir. Deşarj işlemi sırasında anotta elektron kaybı yani yükseltgenme yaşanırken, katotta ise elektron kazanımı yani indirgenme meydana gelmektedir. Şekil 2.3'te de bir lityum iyon pilinin yapısı ve şarj/deşarj mekanizması anlatılmaktadır.



Şekil 2.3. Lityum iyon pillerde şarj/deşarj mekanizması (Junior vd., 2024)

2.2.Batarya Yapısı

Lityum iyon pillerinin pek çok kullanım alanı mevcuttur ve bu alanlara uygun olarak farklı anot, katot ve elektrolit malzemeler kullanılmaktadır. Lityum iyon batarya sistemlerinde yaygın anot malzeme grafittir bunun yanı sıra silikon ve uzun ömürlü lityum titanat ise geliştirilme aşamasındaki malzemelerdir. Grafitin yüksek çevrim stabilitesi ve düşük maliyete sahip oluşu tercih sebebi olmasını sağlamaktadır. Malzeme içeriklerine göre anotlar; enterkalasyon tipi anotlar, alaşım tipi anotlar ve dönüşüm tipi anotlar olmak üzere kategorize edilir. Enterkalasyon tipi anot sınıfına dahil olan malzemeler yapıları içine Li^+ iyonlarını depolayabilen kristal malzemelerdir ve buna en iyi örnek ise grafittir. Grafitin yanı sıra karbon nanotüpler ve spinel lityum titanat da enterkalasyon tipi anot sınıfında kullanılan malzemelerdir. Alaşım tipi anotlarda ise anot malzeme olarak magnezyum, alüminyum ve kalay gibi yüksek saflıkta metaller kullanılırken dönüşüm tipi anotlarda geçiş metal oksitleri, geçiş metali dikalkojenitleri, geçiş metali fosfidleri ve geçiş metali selenitleri kullanılmaktadır (Junior vd., 2024).

Anot ve katot arasında lityum iyonlarının taşınmasını sağlayan ortam elektrolitlerdir. Elektrolit olarak ise genellikle organik karbonatlarda çözünmüş $LiPF_6$ tuzu içeren sıvı organiklerin kullanımı karşımıza çıkmaktadır. Diğer batarya bölümleri gibi yapısı kullanılacağı alana göre tercih edilir. Örneğin lityumun su ile reaksiyonu sonucu hidrojen gazı ve lityum hidroksit oluşur. Elektrikli araçlarda bu oluşumun engellenmesi adına sulu olmayan organik elektrolitler kullanılır. Elektrolit performansını arttırmak adına elektrolite; koruyucu ajanlar, film yapıcı ajanlar, güvenlik ajanları ve sıcaklık düzenleyici ajanlar olarak kategorize edilen eklemeler yapılır. Koruyucu ajanlar katodu bozunmalara karşı korumaktadır ve bu gruba LiDFOB (lityum difloro(oksalat) borat) örnek olarak gösterilebilir. Vinilen karbonat gibi film yapıcı ajanlar, elektrot yüzeyinde koruyucu film oluştururlar. Aşırı şarj koruması ve yangın geciktirici olarak görev alan grup güvenlik ajanları olarak tanımlanmaktadır. Sıcaklık düzenleyici ajanlar ise aşırı düşük sıcaklıklarda solvent akışkanlığının azalmasını önleyerek performans düşüşünü engellemek amacıyla kullanılırlar (Koech vd., 2024).

Ayırıcı, elektrotlar arasında fiziksel bir temas oluşmasını engellerken lityum iyon geçişini sağlayan mikrogözenekli ince bir polimer membran olarak tanımlanmaktadır. İyonik iletimi kolaylaştırabilmekte ve kısa devre oluşumuna engel olabilmektedir. Polipropilen (PP), polietilen (PE) veya bunların kombinasyonu ile oluşan yarı kristal poliolefinler en yaygın kullanılan malzemelerdir (Koech vd., 2024).

Katot malzemelerde daha çok çeşitlilik mevcut olup farklı özellikler barındıran sistemler uygulama alanına göre oluşturulmaktadır. Yaygın olarak kullanılan katot malzemeler ve özellikleri aşağıda sıralanmıştır.

- Lityum Kobalt Oksit ($LiCoO_2$): Yüksek enerji yoğunluğu sağlar fakat kobaltın yüksek maliyetli oluşu ve sınırlı termal stabilitesi sınırlayıcı özellikleridir.
- Lityum Manganez Oksit ($LiMn_2O_4$): Uygun maliyet ve iyi termal stabiliteye sahiptir.
- Lityum Nikel Manganez Kobalt Oksit ($Li(Ni_xMn_yCo_z) O_2$- NMC): Elektrikli araçlar için kullanılan batarya sistemlerinde tercih edilir fakat nikel içeriğinin fazlalığı enerji yoğunluğunda artış sağlamasına rağmen termal kararlılık ve çevrim ömründe ise azalma göstermesine sebep olmaktadır. Enerji yoğunluğu, güç ve kullanım ömrü arasında iyi bir dengeye sahiptir.
- Lityum Nikel Kobalt Alüminyum Oksit ($LiNiCoAlO_2$-NCA): Yüksek enerji yoğunluğu sunmasına karşın yüksek maliyet, daha kısa ömür ve güçlü termal yönetim gereksinimi gibi zorlukları bulunmaktadır.
- Lityum Demir Fosfat ($LiFePO_4$): Daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen bataryaya yüksek termal stabilite ve uzun çevrim ömrü sağlaması, düşük maliyetli ve yüksek güvenlikli oluşu sayesinde elektrikli araçlarda kullanım için öncelikli bir tercihtir (Armand vd., 2020; Koech vd., 2024).

2.3. Pil Performansını Etkileyen Faktörler

Katot, anot ve elektrolit ana bileşenlerinden oluşan bir lityum iyon pilde bu bileşenler çevrimle birlikte deformasyona uğrarlar ve bu duruma yaşlanma (aging) adı verilmektedir. Mevcut çalışmalarda; pil ömrünün kısalmasına, pilde enerji ve güç verimliliğinin düşmesine bu sebeple de arıza riskinin oluşmasına ve işletim maliyetlerinin artışına sebep olan yaşlanma süreçlerinin kontrol altına alınması ve azaltılması amaçlanmaktadır (Junior vd., 2024).

Bataryalarda yaşlanma, genel kapsamda takvim yaşlanması (calendar aging) ve döngüsel yaşlanma (cycle aging) olarak iki türe ayrılmıştır. Takvim yaşlanması olarak adlandırılan yaşlanma türü bataryanın aktif olmadığı durumda depolama koşulları ya da bulunduğu çevre sebebiyle performansının düşmesi olarak tanımlanmaktadır. Elektrikli araçların park halinde dahi performans kaybı yaşama durumu takvimsel yaşlanmaya bir örnektir. Döngü yaşlanmasında ise batarya aktif olarak kullanılarak şarj/deşarj döngüsüne maruz kalmaktadır. Döngü yaşlanması daha kompleks ve çalışmaların yoğunlaştığı yaşlanma türüdür (Madani vd., 2025).

Yaşlanma mekanizmalarının anlaşılması için ise yapılan çalışmalar kapsamında döngüsel yaşlanma kendi içerisinde; mekanik ve kimyasal olarak iki kategoride incelenmiş olup bu mekanizmaların katot, anot ve elektrolitte farklılık gösterdiği ve hücre bozunmaları olarak karşımıza çıkan batarya yaşlanma kaynaklarından birinin de elektrotların bileşimleri olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Barre vd., 2013).

Lityum iyon piller her çevrimde bozunmaya uğrarlar, bu durum tamamen çözülemese dahi anlaşılması ve iyileştirme çalışmalarıyla sürecin yavaşlatılmasının sağlanması, kullanılacağı sistemde sürdürülebilirlik ve performans iyileşmesi adına büyük önem arz etmektedir (Madani vd., 2025). Lityum iyon pillerin pek çok avantajının yanı sıra geliştirilmeye açık yönleri de bulunmaktadır. Örneğin enerji depolama sistemlerinde; sıcaklık değişimleri, aşırı ısınma, donma ve batarya hücreleri arasındaki sıcaklık düzensizliği gibi durumlar batarya performansı, güvenliği ve yaşam döngüsü üzerinde olumsuz etkiler yarattığı için iyileştirme çalışmaları yapılması gereken durumlardır (Jouhara vd., 2019).

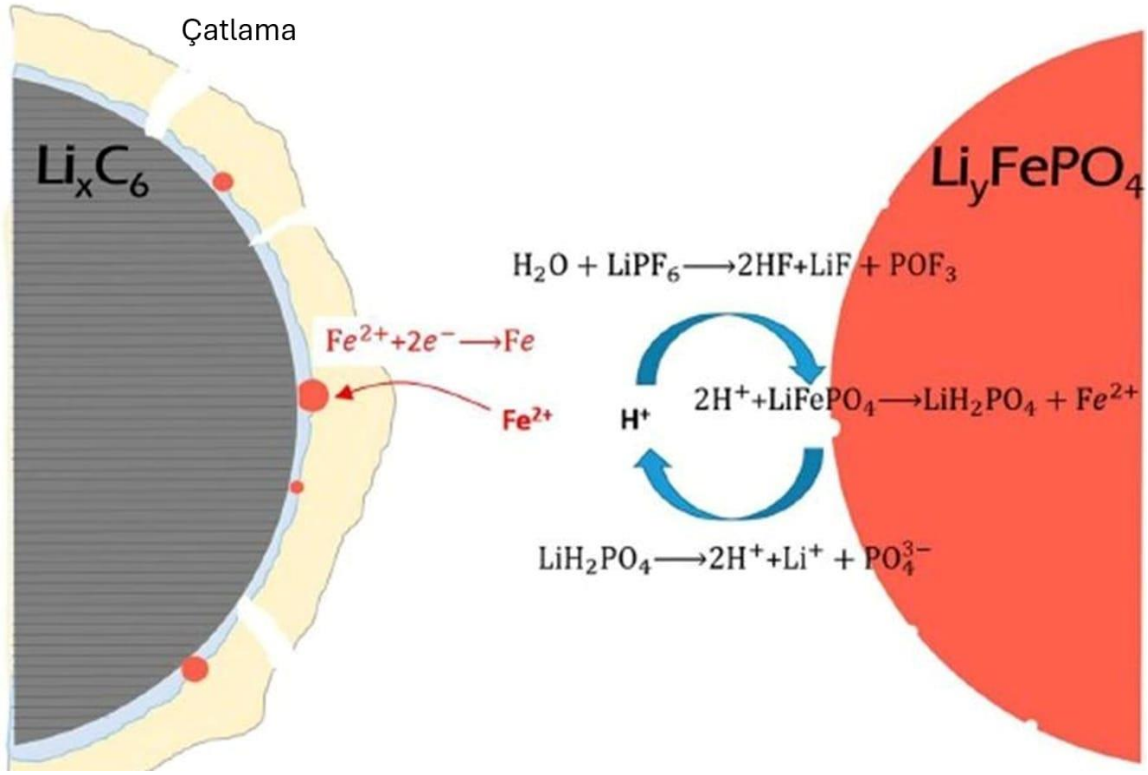
Pillerde kapasite ve şarj takibi yapabilmek, yeni geliştirilecek pillerde verimi arttırmak adına pillerin şarj durumları (state of charge, SOC) ve fayda durumları (state of health, SOH) incelenmesi gerekmektedir. Şarj durumu, bataryanın kullanım sırasında kullanıldığı sisteme verebileceği şarj miktarını gösteren bir kavram olup, fayda durumu ise bataryanın güncel olarak kullanılabilecek kapasitesinin ilk kullanımına göre bağıl bir ölçüsünü tanımlayan bir kavramdır (Moralı ve Erol, 2020 a).

Lityum iyon pillerde yaşlanma mekanizmaları incelendiğinde, sıcaklık, şarj durumu (state of charge, SOC), deşarj derinliği (depth of discharge, DOD) ve voltaj limitleri ana nedenler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu parametrelerin sistem üzerinde optimum değerlerine yaklaşılması daha verimli bir lityum iyon pil eldesi için gereklilik oluşturmaktadır.

Bozunmayı etkileyen faktörlerden sıcaklık parametresinin incelendiği çalışmalar sonucunda; yüksek sıcaklıklarda yan reaksiyonların hızlandığı, SEI tabakasının yapısının ve kalınlığının değiştiği ve iç direncin arttığı elde edilen bulgular arasındadır. Düşük sıcaklıklar ise elektrolit viskozitesini azaltabilmekte, lityum iletkenliğini düşürebilmekte ve lityum iyonlarının yavaş difüzyonuna neden olarak lityum iyonu etkinliğini düşürme potansiyeli barındırmaktadır. Aynı zamanda lityum kaplama (lithium plating) ve lityum dentrit oluşumuna neden olmaktadır. Yüksek şarj durumunda elektrot bozunmaları ve SEI tabaka parçalanması hızlanmaktadır. Düşük şarj durumu ise kısa devreye sebep olabilmektedir. Yüksek deşarj derinliklerinde ise hücre kapasitesi ve enerji azalması gözlemlenmiştir. Aşırı yüksek ve düşük şarj/deşarj voltajları empedansı arttırarak bozunma mekanizmalarını hızlandırır (Junior vd., 2024; Madani vd., 2025).

Anotta gerçekleşmesi beklenen elektrokimyasal reaksiyon esnasında; lityum iyonlarının grafit tabakalar arasına yerleşmesi yani enterkalasyon gerçekleşirken, şarj durumunda lityum iyonlarının elektrolit bileşenlerinden organik çözücülerle tepkimeye girmesi sonucu grafitik anot üzerinde bir katı elektrolit ara fazı(SEI) oluşur. İlk şarj esnasında doğal olarak oluşan bu katı elektrolit ara fazının amacı anodu olası korozyonlardan ve elektroliti de indirgenmelerden korumaktır. Katı elektrolit ara fazı çevrim sayısı arttıkça kararsız bir yapı halini almaya ve büyümeye devam ederek lityum iyonlarının geri dönüşümsüz olarak kaybına ve elektrolit ayrışmasına sebep olmaktadır (Barre vd., 2013;

Moralı ve Erol, 2020 a). SEI tabakanın ince oluşu döngüsel kararlılığı düşürürken aşırı kalınlaşması ise iletkenliği düşürür ve buna bağlı olarak pil performansı ve çevrim ömrü de azalır. SEI tabaka kalınlığı optimize edilerek pil verimi arttırılmalıdır (Wang vd., 2024). Şekil2.4'te grafit anot üzerinde SEI tabakası oluşumu şematik olarak gösterilmektedir. Şekil2.4.'te de görüleceği üzere geçiş metalleri katottan çözünerek anot yüzeyinde birikmektedir.



Şekil 2.4. Grafit elektrot üzerinde SEI oluşumunun şematik gösterimi (Li vd., 2019).

Batarya şarj edilirken bazı lityum iyonları anota tam yerleşemez ve yüzeyde birikmeye başlar. Lityum dentrit oluşumu yani lityum birikmesi; şarj/deşarj döngüleri sırasında elektrot yüzeyinde oluşan iğne benzeri yapıların çevrim ömrünün kısalmasına neden olması durumdur. Akım yoğunluğu, sıcaklık gibi parametreler bu büyümeyi hızlandırabilmektedir. Özellikle aşırı şarj durumu bu birikimi şiddetlendirmektedir (Xu vd., 2017; Wang vd., 2025).

Lityum kaplama, batarya yaşlanmasına sebep olan faktörlerden biridir. Hızlı şarj, yüksek şarj durumu ve düşük sıcaklık kombinasyonunda da lityum kaplama (lithium plating); anot yüzeyinde lityum birikmesiyle lityum iyonlarının azalması ve buna bağlı olarak da kapasite kaybı yaşanması olarak tanımlanmaktadır. Düşük sıcaklık ve yüksek akım oranları ile şarj/deşarj işlemi sonucu lityum iyon difüzyonu ve grafit ile SEI tabakası arasındaki arayüz yük transferi sınırlanmaya başlar. Bu durum da grafit parçacık yüzeyinin Li^+ iyonları ile doygun hale gelmesine, negatif elektrotu polarize etmesine ve grafit potansiyelini lityum potansiyel limitinin altına düşmeye zorlamasına neden olur ve bunun sonucunda da negatif elektrot lityum ile kaplanır. Lityum kaplama, hücre direncini arttırmakta, elektrolit iyonik iletkenliğini azaltmakta, kapasite kaybına ve kısa devreye neden olabilmektedir (Junior vd., 2024; Wang vd., 2025).

Çevrim etkisi ile grafit parçacık çapının artıp azalması hücre hacminde değişikliğe sebep olur ve bu değişiklik ise hücrenin mekanik gerilimini arttırarak parça çatlamasına yol açar. Çevrim arttıkça grafitin pul pul dökülerek SEI tabakasını çatlatabilen gazlar oluşturması bir mekanik bozunma türü olan pul pul dökülme (exfoliation) sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir diğer bozunma sebebi olan delaminasyon ise yüksek iç direnç ve akım sıkışıklığı oluşması ile kısa devrelere neden olmaktadır.

Pozitif elektrot bozunmasının ana nedenleri SEI tabakası büyümesi ve malzeme kaybı olarak karşımıza çıkmaktadır. Yapısında geçiş metalleri kullanılan katotta, bu metallerin katottan çözünmesi ve elektrolit ile reaksiyona girmesi sonucu aktif malzeme kaybı meydana gelir bu durum yüksek sıcaklıklara bağlı olarak hızlanmaktadır. HF (hidroflorik asit) oluşumu ise bataryadaki su ile $LiPF_6$ tuzunun hidrolize olması ile gerçekleşir ve bu oluşum geçiş metallerinin çözünmesine yol açabilmektedir. Manganez içeren pozitif elektrotlarda da deşarj işlemi sonunda geçiş metallerinin çözünmesi pilde bozunmaya sebep olmaktadır. Elektrolitte çözünen katot geçiş metalleri anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının kalınlaşmasına ve dentrit oluşumuna neden olarak bataryada bozunmaya yol açar. Özetle pozitif elektrot bozunma faktörleri, aktif materyal kaybı, elektrolit bozunması, gaz üretimi, bağlayıcı korozyonu ve SEI oluşumu kombinasyonları olarak sıralanabilir. Bu süreçler şarj durumu (SOC) ve sıcaklık ile ilişkilendirilmektedir.

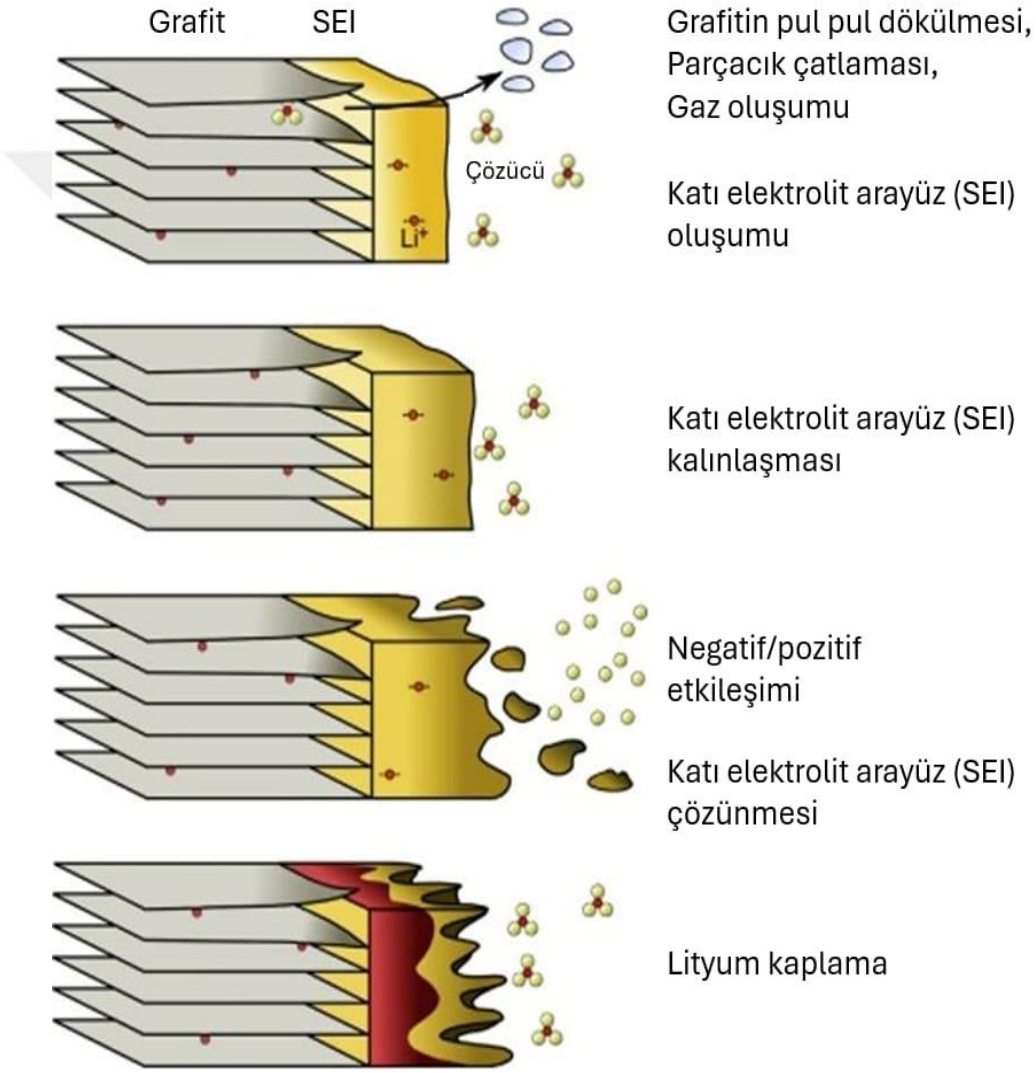
Kimyasal bozunma sınıfına giren bir örnek olarak düşük şarj durumunda (SOC); pozitif elektrota interkale olan lityum iyon miktarının azalması nedeniyle elektrottaki değişikliklerin tetiklenmesi gösterilebilir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen pozitif elektrotta metal oksitten oksijen kaybı yüksek voltaj durumundaki elektrolit ayrışma ile birleştiğinde parçacık çatlaması ve batarya içi gaz üretimi meydana gelebilmektedir.

Elektrolitlerde bozunma mekanizması; tuzların ve çözücülerin ayrışması ile çevrim boyunca elektrolit arayüzlerinin oluşumu şeklinde tanımlanabilir. İlk şarj/deşarj döngülerinde elektrolit, elektrokimyasal kararlılık penceresi (ESW) sınırları içerisindeki voltajla çalışan negatif elektrot ile temas eder ve bu temas redoks süreçlerini hızlandırarak elektrolit ayrışmasına neden olur bu da paralel olarak performansı düşürür.

Ayırıcı tasarımı da batarya çevrim süresi üzerinde etkili olan bir diğer faktördür. Yüksek iyonik iletkenliğin sağlanması adına iç kısımda büyük gözenekli bir yapı tercih edilmesi gerekirken, dentrit oluşumunu önlemek için ise yüzeyde düz bir yapı tercih edilmelidir. Düşük erime noktasına sahip membranlar, gözenek duvarlarının erimesi ve boyutta büzülme oluşumuna yol açarak yangın veya patlama riskini arttırabilme eğilimindedirler. Ayırıcı ve elektrolit uyumu da önemli bir parametre olduğundan ayırıcıların elektrolit ile uyumuna ve elektrokimyasal olarak ayırıcının inert kalabilmesine dikkat edilmesi gerekmektedir.

Bozunma mekanizmaları; lityum envanteri kaybı (LLI), aktif malzeme kaybı (LAM) ve iletkenlik kaybı (CL) olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır (Jenu vd., 2022). Lityum envanteri kaybı; SEI tabaka oluşumu, lityum kaplanması ve yan reaksiyonlar sebebiyle lityum iyonlarının tüketilmesi sonucu meydana gelmektedir. Bu süreçler sonucunda, anot ve katot arasındaki döngüsel transfer sürecine dahil olamayan lityum iyonları pilde kapasite kaybına yol açmaktadır. Anot ve katotta gerçekleşen aktif malzeme kaybı ise parçacık çatlaması, yapısal düzensizlik ve grafitin pul pul dökülmesi nedenleriyle oluşmaktadır (Iurilli vd., 2021; Teliz vd., 2022).

Lityum iyon batarya sistemleri elektrokimyasal kararlılık penceresi (ESW) dışında çalıştığında bozunma hızı artar. Elektrokimyasal kararlılık penceresi, hücrenin minimum bozunma mekanizmalarıyla güvenli bir şekilde çalıştığı voltaj ve sıcaklık aralığını temsil etmektedir. Hücreyi stabilize etmek ve bu sınırlar içinde tutmak amacıyla, akım ve sıcaklık parametrelerinin kontrolünü sağlayan bir batarya yönetim sistemi gereklidir (Junior vd., 2024). Şekil 2.5.'te batarya bozulmalarının nedenleri görsel olarak anlatılmaktadır.



Şekil 2.5. Li-iyon Pilde Anot Tabaka Üzerinde Yaşlanma Etkilerinin Gösterimi (Barre vd., 2013)

2.4. Fayda Durumu Tahmini

Bataryaların güvenilirliğini ve emniyetini sağlamak adına güç sistemlerinde oluşabilecek ani kapanma ve hasarları önlemeye yönelik stratejilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Batarya yönetim sistemleri, bataryaların güvenli ve etkin çalışmasını sağlarken yapılabilecek iyileştirmelere de ışık tutmaktadır. Ömür uzatma ve performans yönetimi sağlayabilme adına bu sistemler ile batarya fayda durumu değeri gerçek zamanlı ve hassas bir şekilde tahmin edilebilmektedir (Xu vd., 2019).

Bataryanın çevrim ömrünü, güvenlilik durumunu inceleyebilmek ve yeni çalışmalar için bir yol haritası oluşturabilmek adına bataryanın fayda durumu tahmini büyük önem teşkil etmektedir. Literatürde yer alan fayda durumu tahmin metotları; batarya sistemlerinin karmaşıklık düzeylerine ve ihtiyaç duyulan veri tipine göre dört ana gruba ayrılmaktadır.

Aşağıda bu ana gruplar ve onlara dahil olan yöntemler sıralanmaktadır;

- Doğrudan Değerlendirme Yaklaşımı (Direct Assessment): Bu yöntemler bataryadan anlık olarak alınan akım, voltaj ve direnç gibi fiziksel ölçümlere dayanmaktadır. Bu yaklaşıma ait yöntemlerden olan Coulomb sayımında (Coulumb counting) bataryanın şarj durumu (SOC) %0 olana kadar deşarj edilir sonrasında deşarj edilen toplam yük miktarının nominal kapasiteye bölünmesi ile fayda durumu (SOH) hesaplanır. Düşük güç tüketimi avantajı sağlayan bu sistem tek başına kullanıldığında %10'un üzerinde bir hata payı verme potansiyeline sahiptir. Uzun ölçüm süresi ve batarya yaşlanmasının tam olarak hesaba katılmaması sahip olduğu kullanım kısıtlamalarıdır. Yine bu yaklaşıma ait yöntemlerden açık devre voltajı (open circuit voltage) ise çevrimiçi ve çevrimdışı olarak iki farklı şekilde de gerçekleştirilebilen ve elektrokimyasal model ve sabit akım-sabit şarj yöntemi ile birleştirildiğinde hata payının %1 ile %3 arasına kadar inebildiği bir yöntemdir. Bataryanın kararlı hale gelmesi için gereken uzun dinlenme süreleri gerektirmesi uygulamada zorluk yaşanmasına sebep olmaktadır. Empedans spektroskopisi (impedance spectroscopy) de bu yaklaşıma dahil olan tahribatsız ve yüksek doğruluk oranı veren bir yöntemdir.

- Adaptif Yaklaşım (Adaptive Approach): Bataryanın matematiksel bir modelle temsil edildiği yöntemlerdir. Bu yaklaşıma örnek olarak; Kalman filtreleme (Kalman filtering) kendi içinde farklı türleri olan bir yöntemdir ve bu yöntem ile şarj durumu ve döngüsel parametre tahmini üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu yaklaşıma ait en küçük kareler yöntemi (least square method) ise bilinmeyen bağımlı değişkenler ile bilinen değişkenler arasındaki ilişkiyi veren istatistiksel bir yöntemdir.

- Veri Odaklı Yaklaşım (Data- Driven Approach): Voltaj eğrileri, sıcaklık profilleri gibi bataryanın geçmiş kullanım verilerine dayanarak, fiziksel süreç detayları dahil edilmeden gerçekleştirilen yöntemlerdir. Örnek olarak yapay sinir ağları (neural networks) karmaşık ve doğrusal olmayan sistemlerin çok sayıda verisini işleyebilen bir yöntemdir. Yine bu yaklaşıma ait destek vektör makineleri (support vector machines- SVM) yönteminde hızlı sonuçlar alınmasına rağmen hesaplama karmaşıklığı yüksektir. Bulanık mantık (fuzzy logic) yöntemi ise karmaşık ve doğrusal olmayan sistemlerden elde edilen ölçüm verilerini işlemek için kullanılır.

- Diğer gelişmiş teknikler olarak adlandırılan grupta yer alan örneklem entropisi (sample entropy) yöntemi; bataryanın yaşlanma sürecindeki voltaj tepkisinin dalgalanmasının ve karmaşıklığının anlaşılması için kullanılan bir yöntemdir. Bu gruba dahil olan olasılık yoğunluk fonksiyonu (probabillity density function) yöntemi ise operasyonel verilerin istatistiksel dağılımı üzerinden kapasite tahmini yapmak için kullanılan bir yöntemdir (Hannan vd., 2017; Lipu vd., 2018; Noura vd., 2020).

2.5. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

Lityum iyon piller üzerinde yürütülen araştırmalarda kullanılan simülasyonlar ve modeller, malzeme ve kaynak tasarrufu sağlamalarının yanı sıra gözlemlenmesi zor olan iç özelliklerin incelenmesine olanak tanır. Bataryaların fayda durumları (SOH) takibi için elektrokimyasal modeller, ampirik modeller, eşdeğer devre modelleri, fizik tabanlı modeller, yarı ampirik modeller ve veriye dayalı modeller olmak üzere farklı modelleme uygulamaları kullanılmaktadır (Junior vd., 2024).

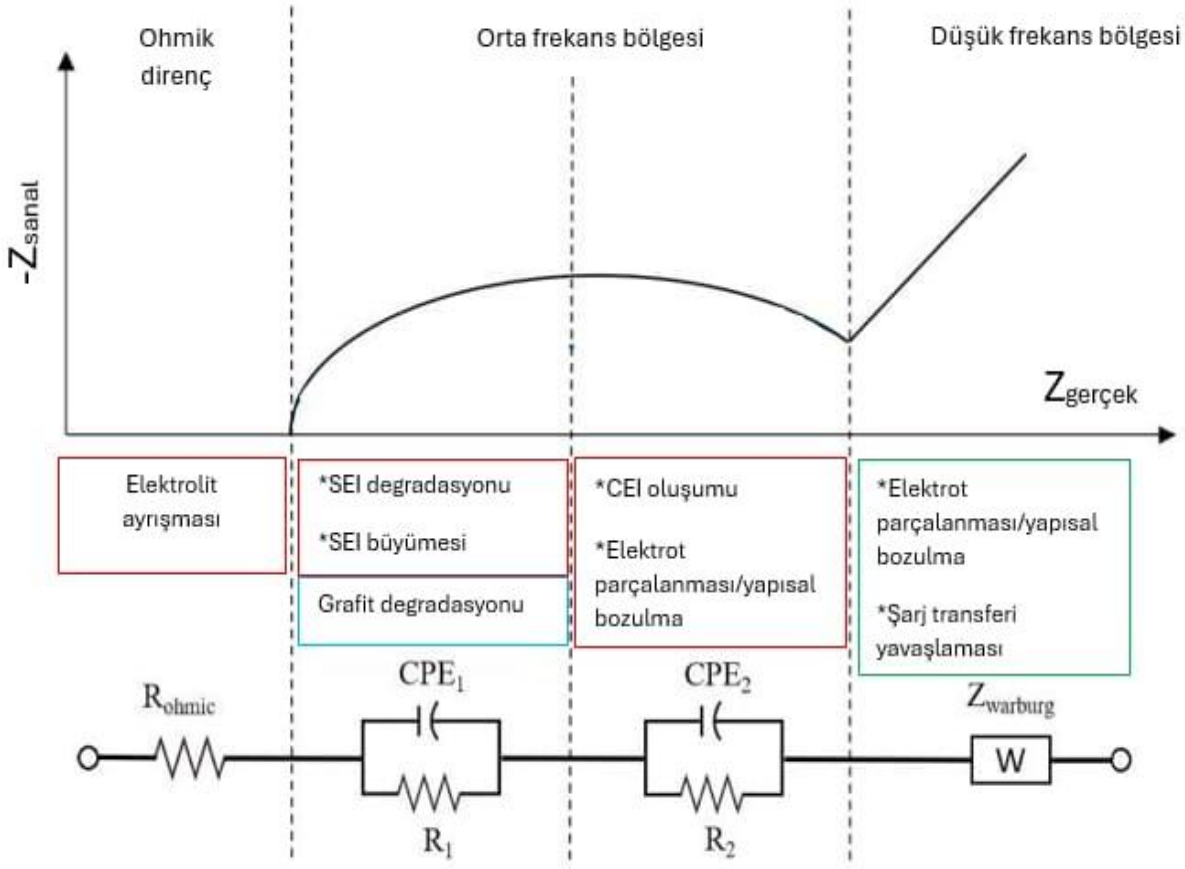
Kullanılan eşdeğer devre modellerinde, elektrokimyasal süreçlerin detaylıca ve kolaylıkla incelenmesi sağlanırken hesaplamalar açısından da daha yüksek verimlilik elde edilir. Kapsamlı ve hassas bir yaklaşımla optimizasyon adına daha iyi sonuçlar alınmasını sağlamaktadır. Elektrokimyasal modelleme yöntemi; deşarj hızı, sıcaklık ve çevrim rejimleri gibi değişkenlere bağlı olarak batarya performansının incelenmesinde kolaylıklar sunar (Jahangir vd., 2025).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), batarya içerisinde meydana gelen karmaşık elektrokimyasal reaksiyonların mekanizmalarını incelemek ve şarj durumu tayini yapmak amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi; hızlı oluşu, tahribatsız olması ve güvenilir bir teknik oluşu ile tercih edilirliği yüksek bir yöntemdir. Bu yöntem bataryaların mevcut durumlarının incelenmesine ve güncellenmiş performansın tahmin edilmesine olanak sağlar (Moralı ve Erol, 2020 b; Iurilli vd., 2021). Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminin uygulanabilmesi için en uygun devre modelinin kurulması büyük önem taşımaktadır. EIS yönteminde geniş bir frekans aralığında endüktans ve kapasitans değerleri kullanılarak batarya empedansı bulunur (Hannan vd., 2017).

Batarya empedansı, yaşlanma süreçlerini incelemek adına kullanılan en kritik parametrelerdendir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yönteminde sisteme sinüzoidal bir alternatif akım uygulanarak buna karşılık gelen çıkış voltajı ölçümü sonucu empedans bulunur. Yaşlanma süreçlerinde etkili parametreler yüksek doğrulukla tanımlanabilmektedir (Noura vd., 2020).

2.5.1. Nyquist grafikleri

Lityum pil hücrelerinin empedans analizinin yapılabilmesi için literatürde kullanılan en yaygın yöntem; Nyquist diyagramındaki empedans eğrisinin morfolojisine en uygun eşdeğer devre modeli seçilmesi ve uygulanmasıdır. Devre elemanları bu eğri baz alınarak seçilip yerleştirilmektedir. Genel bir modelleme şemasında; elektrolit ve temas dirençlerini temsil eden bir direncin bulunduğu ohmik bölge, yarım çember şeklinde karşımıza çıkan çift tabaka kapasitansı (Cdl) ile buna paralel şarj aktarım dirençlerinin yer aldığı orta frekans bölgesi, eğimi 1 olan (Şekil2.6'da da görüldüğü gibi) doğru şeklinde görülen Warburg empedansının (Zw) bulunduğu düşük frekans bölgesi bulunmaktadır (Moralı ve Erol, 2020 a).



Şekil 2.6. Tipik bir Li-iyon pilde EIS spektrumu gösterimi; sık görülen bozulma mekanizmaları ve buna karşılık gelen devre bölümü (Iurilli vd., 2021)

Elektrokimyasal empedans yöntemi ile farklı frekanslarda elde edilen empedansın sanal kısmının negatifinin (-Zsanal) gerçek kısmının (Zgerçek) fonksiyonu şeklindeki Nyquist grafiği ile (Şekil2.6'da olduğu gibi) karakterize edilir.

EIS verileri üzerinden oluşturulan Nyquist grafikleri bataryadaki yaşlanma parametrelerini yorumlamak için kullanılmaktadır. Lityum envanteri kaybı (LLI), genellikle SEI tabaka büyümesi ile ilişkilendirilmekte ve yüksek-orta frekans bölgesindeki yarım dairenin genişlemesi şeklinde varlığı tespit edilmektedir. Aktif madde kaybı (LAM) ise elektrot yapısındaki bozulmaları temsil etmektedir. Spektrumun düşük frekans bölgesindeki değişimlerle varlığını göstermektedir. Batarya yaşlandıkça hem düşük hem de yüksek frekans bölgelerinde değişimler meydana gelmektedir. Bu değişimler bataryanın fayda durumu tahmininde kullanılmaktadır (Wang vd., 2025).

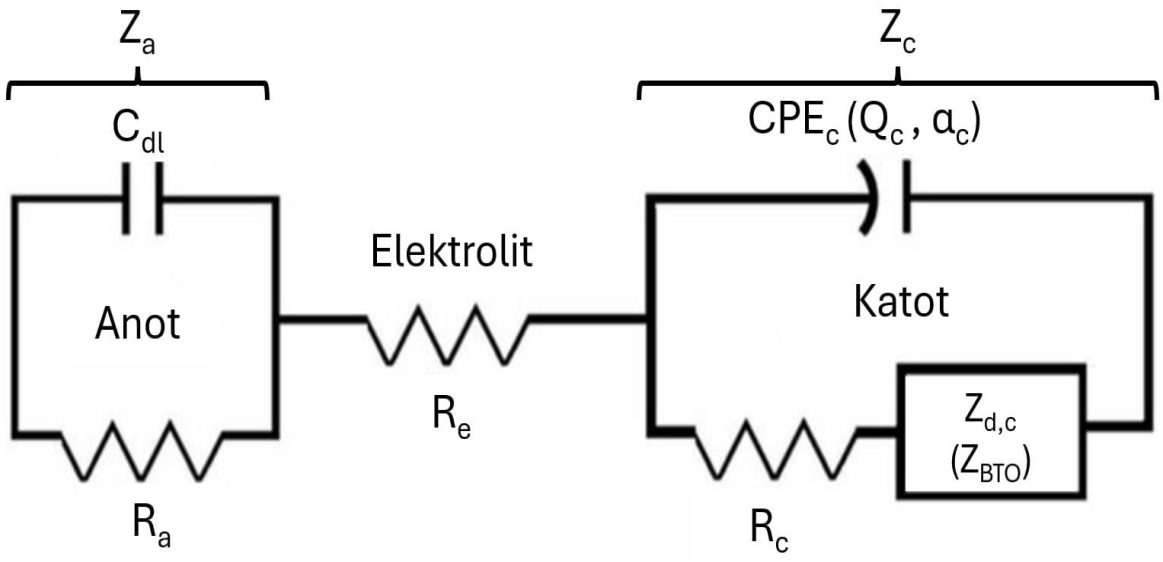
Literatürde Nyquist grafiğine göre bozunma yorumlamaları aşağıdaki gibi özetlenmektedir;

- Ultra- yüksek frekans bölgesi; indüktör (L) ve ohmih direnç (Rohm) ile karakterize edilir ve sistemde ohmik direnç artışı elektrolit bozunmasını işaret etmektedir.
- Yüksek frekans bölgesi; SEI tabakası oluşumunun yorumlandığı bölgedir. SEI direnci (Rsei) ve sabit faz elemanı (CPEsei) ile modellenir.
- Orta frekans bölgesinde; yük transfer direnci (Rct) baskındır. Metal çözünmesi, mekanik çatlama ve SEI büyümesi bu direnci arttırır.
- Düşük frekans bölgesi ise iyonların aktif madde içerisindeki difüzyonunu temsil eden Warburg empedansı (Zw) ile karakterize edilmektedir (Moralı ve Erol, 2020; Iurilli vd., 2021).

  Şekil 2.6'da da batarya bozunma nedenleri ve incelendiği bölümler gösterilmektedir.

Nyquist grafiğini modelleyen eşdeğer devrede; şarj aktarım dirençleri, şarj olmuş iyonlarla elektrot yüzeyi arasındaki kapasite değerini ifade eden Cdl (çift tabaka kapasitansı), aktif malzeme içerisinde difüze olan reaktanların yolculuk mesafesini tanımlayan ve meydana gelen difüzyon sınırlayıcı reaksiyonların bir göstergesi olan Zw(Warburg empedansı) ve elektrotların yüzey pürüzlülüğü ve değişik kalınlıklar, eşit dağılmamış akım ve homojen olmayan tepkime hızı sebebiyle görülebilen basık çemberleri tanımlayan CPE (sabit faz elemanı) gibi devre elemanları bulunmaktadır. Pillerin empedans analizlerinin daha ayrıntılı yapılabilmesi ve yorumlanabilmesi adına tanımlanan eşdeğer devre modellerinde batarya sistemindeki tabakalar ve arayüzeylerin sayısına ve karmaşıklığına bağlı olarak devre elemanı artışı yapılabilmektedir(Moralı ve Erol,2020 a).

Şekil2.7'de ise; anot taraf şarj aktarım direnci(Ra) ve ona paralel halde bulunan çift tabaka kapasitansı(Cdl), elektrolit direnci(Re), katot taraf şarj aktarım direnci(Rc) ve bu dirence paralel bağlı olan sabit faz elemanı(CPEc) ve katotta gerçekleşen hareketli iyonların difüzyonuna ait empedans Zd,c elemanlarından oluşan bir eşdeğer devre modeli görülmektedir.



Şekil 2.7.Li-iyon pillerin empedansı için eşdeğer elektrik devresi(Moralı ve Erol,2020 a)

Pil empedansı(Z); eşitlik 2.3'te görüleceği üzere anot empedansı(Za), elektrolit direnci(Re) ve katot empedansı(Zc)'nin toplanması ile elde edilmektedir.

$$Z = Z_a + R_e + Z_c \tag{2.3}$$

$$Z_a = \frac{R_a}{1 + j\omega R_a C_{dl}} \tag{2.4}$$

$$Z_c = \frac{(R_c + Z_{d,c})}{1 + (j\omega)^{\alpha_c}\left(R_c + Z_{d,c}\right)Q_c} \tag{2.5}$$

Eşitlik 2.4 ve 2.5'te geçen $j = \sqrt{-1}$ sanal karmaşık sayıyı ve $\omega = 2\pi f$ açısal frekansı ifade etmektedir. $Z_{d,c}$ terimi ise Bisquert tarafından geliştirilen 'Bisquert Open'(BTO) geçiş hat modeliyle (transmission line model,TLM) açıklanan katodik difüzyon empedansını temsil etmektedir.

$$Z_{d,c} = \sqrt{R_m(R_k||CPE_m)}\coth(L\sqrt{R_m \div (R_k||CPE_m)}) \tag{2.6}$$

Eşitlik 2.6'da; elektrot gözenekleri arasına yerleşen elektrolitin direncini temsil eden R_m, gözeneklerin aktif arayüzey empedanına karşılık gelen devre elemanlarından sırasıyla direnç ve sabit faz elemanını temsil eden R_k ve CPE_m (Q_m ve α_m'nin fonksiyonu) , gözenek içerisindeki TLM'nin boyutsuz uzunluğunu temsil eden L değerleri yer almaktadır. '|'sembolü ise, sağındaki ve solundaki bileşenlerin birbirlerine paralel olduklarını ve bu paralel eleman sayısının çok olduğunu ifade eden bir semboldür. Oluşturulan örnek matematiksel model pilin sadece bir hücre potansiyelinde değil farklı değerlerdeki şarj durumlarında(SOC) ve farklı döngü sayılarında da geçerli olmaktadır(Moralı ve Erol,2020a).

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Grafit anot ve $LiFePO_4$ katoda sahip bir lityum iyon pil ile yaşlanma üzerine gerçekleştirilen bir çalışmada, pil ömrünü etkileyen sıcaklık, deşarj derinliği ve deşarj hızı parametrelerinin değişken değerlerinde analizler yapılmıştır. Kapasite kaybının; yüksek sıcaklıklarda katı elektrolit arayüzde büyümeye ve yüksek deşarj hızlarında ise lityum kaplama riskinin artmasına bağlı olarak arttığı gözlemlenmiştir. Deşarj derinliği parametresi ise deşarj hızına bağlı olarak yorumlanmış ve yüksek deşarj hızlarında elektrot yapısındaki stresin artarak degradasyona sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır (Wang vd., 2011).

Dhillon vd.(2021) tarafından yapılan çalışmada ise; lityum iyon pil üzerinde sıcaklık ve akım hızı parametrelerinin degradasyon sürecine etkileri incelenmiştir. 25℃ sıcaklıkta degradasyon kaynağı lityum kaybı ve katı elektrolit ara yüz(SEI) oluşumu olarak saptanırken, 45℃ sıcaklıkta ise aynı sebeplere bağlı olarak degrasdasyonun hızlandığı ve elektrolit, anot ve katot yapılarında da bozulmalar olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Akım hızı parametresinde de degradasyon sonuçları benzer olup akım hızı arttıkça degradasyon hızının da arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada, $Li_2Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ /$Li_yMn_2O_4$ katot ve grafit anot hücrelere sahip bir pil -20℃ ile ve 70℃ sıcaklıkları arasında şarj/deşarj döngüsü yapıldığında lityum envanterinde azalma gözlenmiş, 25℃ ve 70℃ sıcaklıkları arasında ise yaşlanma hızının arttığı, katot materyalin dejenere olduğu ve SEI tabakasının büyüdüğü gözlemlenmiştir (Waldmann vd., 2014).

Zhang vd.(2024) ise gerçekleştirdikleri çalışmada bir lityum iyon pilinde sıcaklık ve şarj/deşarj hızları parametrelerine bağlı pilin kapasite kaybı ve iç direnç artışını incelemişlerdir. NCA katot malzeme ve grafit anot malzemeye sahip pilde; -20, -10, 0, 10 ve 20 ℃ sıcaklıkta gerçekleştirilen döngüler sonucu -20℃' da gerçekleşen 40 döngüde yaşanan kapasite kaybı ile 25℃'da gerçekleşen 150 döngüde yaşanan kapasite kaybının eşit olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıkların yaşlanmayı hızlandırdığı sonucu elde edilmiştir. Yüksek şarj/deşarj hızları ise düşük sıcaklıkla birleştiğinde çok hızlı kapasite kaybı gözlemlenmiştir.

Wu vd.nin(2017), 5, 25 ve 45 ℃ sıcaklıklarda ve 1C, 2C, 3C ve 5C deşarj hızlarında şarj/deşarj döngüsüne sokulan pillerde elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) yöntemi ile yaşlanma mekanizmalarını incelemiş oldukları çalışma sonucu; yüksek sıcaklıklarda SEI tabakasının büyüdüğü ve elektrolit ayrışması gibi kimyasal yan reaksiyonların gerçekleştiği, düşük sıcaklıklarda empedansın arttığı gözlemlenirken yüksek deşarj hızlarında ise elektrot üzerindeki mekanik stresin arttığı ve çatlamalar olduğu sonuçları elde edilmiştir.

Luo vd.nin(2023) yapmış oldukları çalışmada 10,25 ve 45 ℃ sıcaklıklarda, %100 ve %80 deşarj derinliği parametrelerinde pil çevrimi gerçekleştirmişlerdir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak incelenen pillerde yüksek sıcaklıkta kapasite kaybının büyük oranda SEI tabaka büyümesi olduğu, düşük sıcaklıkta ise lityum kaplamanın bu kayba neden olduğu sonucu elde edilmiştir. Mekanik stresin yaratmış olduğu aktif madde kaybının %100 deşarj derinliğinde, %80 deşarj derinliğine kıyasla daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. EIS analizi yüksek sıcaklıkta yük aktarım direncinin çok daha fazla olduğunu göstermiştir.

Ketjoy vd.(2025); lityum iyon (LFP) pilin çevrime girmediği halde bulunduğu ortamdaki (tropikal iklim) yaşlanma durumunu ve farklı deşarj derinliklerindeki yaşlanma durumunu incelemişlerdir. Pil kullanılmadığı durumda yani takvim yaşlanması durumunda, pilde SEI tabakasının zamanla ortam sıcaklığına bağlı olarak büyüdüğü gözlemlenmiştir. Sıcaklık ile takvim yaşlanması paralel bir artış göstermektedir. %80 ve üzeri deşarj derinliğinde ise çevrim ömrünün kısaldığı, aktif madde kaybının arttığı sonucu elde edilmiş ve ideal deşarj derinliğinin %20- %80 aralığı olduğu belirtilmiştir.

Tanim vd.(2021) yapmış oldukları çalışmada, farklı şarj hızlarının lityum iyon batarya üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. 1C, 2C ve 3C hızlarında şarj edilen pillerde lityum envanteri kaybı tespit edilmiş ve EIS yöntemiyle ölçülen yük aktarım direncinin de artış gösterdiği sonucu elde edilmiş artışın hız ile paralel olduğu çıkarımı yapılmıştır.

Pohlmann vd.(2025); ticari lityum iyon pilleri oda sıcaklığında şarj/deşarj döngüsüne sokarak empedans ölçümü gerçekleştirmişlerdir. Döngü arttıkça yük aktarım direncinin de arttığını gözlemlemişlerdir. Pilin sadece empedansının ölçülerek kapasitesindeki azalmanın %99 oranında saptanabileceği sonucunu elde etmişlerdir.

Teliz vd.'nin (2022) yapmış olduğu çalışmada şarj/deşarj döngüleri ile yaşlandırılan ticari lityum iyon pilleri EIS yöntemi ile incelenmiş ve lityum envanter kaybı SEI tabaka oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Çevrim sonuçlarında anodun katoda kıyasla ciddi yapısal bozunmalar yaşadığı gözlemlenmiştir.

Cavaliere vd.(2024) ticari lityum iyon pillerinin (NMC), -5°C, 10°C ve 25°C sıcaklıklarda ve 1.4C şarj ve 2C deşarj hızlarında şarj/deşarj döngülerini gerçekleştirerek EIS yöntemiyle yaşlanma mekanizmalarını incelemişlerdir. Düşük sıcaklıklarda (-5°C) gerçekleştirilen döngüde kapasite kaybı diğer sıcaklıklara kıyasla açık ara fazladır. 10 ve 20°C sıcaklıkta ise direnç artışı -5°C sıcaklığa kıyasla daha fazladır. Bu durum düşük sıcaklıklarda kapasite kaybına sebep olan faktörün lityum metal birikimi olduğunu göstermektedir. Biriken lityum metalinin direnç artışını baskıladığı çıkarımı yapılmıştır.

Yaşlanma mekanizmalarının incelendiği bir çalışmada çevrime tabi tutulan lityum iyon piller farklı kapasite kaybı evrelerinde (%10, %20, %30 ve %50 kayıp) çevrimi durdurularak analizler gerçekleştirilmiş ve yaşlanma süreci iki evreye ayrılarak yorumlanmıştır. Kapasite kaybının %20 ve daha az olduğu evre ılımlı bozulma evresi olarak tanımlanmış ve bu evrede baskın yaşlanma mekanizmasının lityum envanteri kaybı olduğu sonucu elde edilmiştir. Kapasite kaybının %20'den büyük olduğu evre ise şiddetli bozulma ve çöküş evresi olarak adlandırılmış olup, bu evrede ise aktif madde kaybının ana yaşlanma nedeni olduğu görülmüştür (Li vd., 2024).

Nyman vd.(2010) çalışmalarında 0,5 C, 1 C ve 2 C değerlerinde farklı deşarj akımları uygulayarak lityum iyon pillerde empedans ölçümü gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonucu artan akım değerlerine karşılık dirençlerin düşüş gösterdiği görülmüştür. Yüksek akımın lityum iyonlarını elektrot yüzeyden geçmeye zorlaması döngüyü hızlandırıp süreci kısalttığı için daha düşük deşarj akımlarına kıyasla düşük direnç değerleri elde edildiği sonucuna varılmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Çalışma kapsamında; 3 adet 20 mm çapında ve 3,2 mm kalınlığında olan, $LiMn_2O_4$ katot ve grafit anot malzemeden oluşan ve nominal kapasitesi 60 mAh olan 2032 lityum iyon pil kullanılmıştır. Piller tam şarj durumunda 3 V, tam deşarj durumunda ise 2 V potansiyele sahiptir.

Açık devre potansiyeli ölçümü, şarj-deşarj çevrimleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri ve veri analizleri olmak üzere işlemler Şekil 4.1.'de görülen Gamry Reference 3000 Potansiyostat- Galvanostat kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



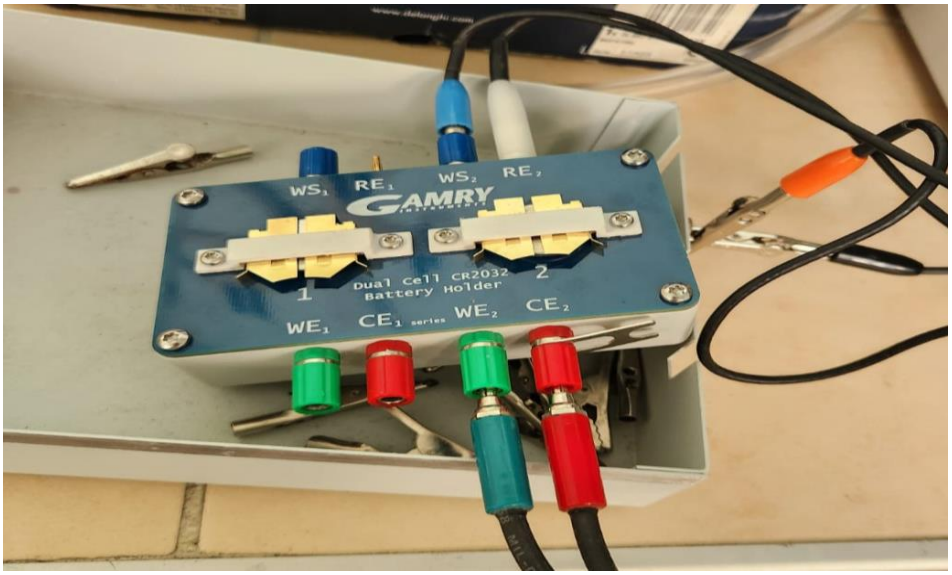
Şekil 4.1. Gamry Reference 3000 Potansiyostat- Galvanostat

4.2. Yöntem

Şekil4.1'de görülen Gamry Reference 3000 Potansiyostat- Galvanostat cihazı ile çalışma kapsamında kullanılan 3 adet lityum iyon pil şarj- deşarj döngülerine tabi tutulmuş ve pil yaşlanması üzerindeki etkiler incelenmiştir.

Sabit akım- sabit potansiyel (CC- CV) prosedürü uygulanarak şarj-deşarj döngüleri gerçekleştirilmiştir. 2032 lityum iyon piller; 3 V potansiyele kadar 5 mA akım değeri ile şarj edilmiş ve 2 V potansiyele kadar da sırasıyla 5mA, 2,5mA ve 1mA akım değerleri ile de deşarj edilmişlerdir.

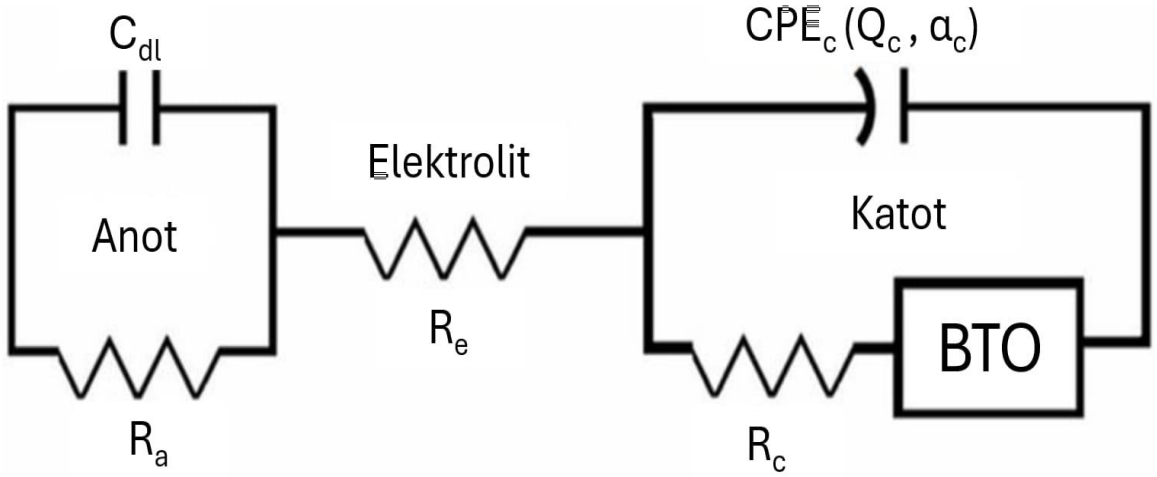
Her beş döngü sonunda, lityum iyon piller %50 doluluk durumlarında (state of charge, SOC) iken 100kHz-0,01Hz frekans aralığında elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Döngülerde uygulanan alternatif akım potansiyel değişimi ise ±5mV'tur. Çevresel elektromanyetik etkileşimleri azaltmak ve yüksek doğrulukta elektrokimyasal veriler elde etmek adına ölçümler Şekil 4.2.'de görülen Faraday kafesi içerisinde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. Faraday kafesi ve içerisinde batarya tutucu
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümlerine ait veri dosyaları,

Elde edilen veriler Echem Analyst yazılımının veri analiz fonksiyonları kullanılarak işlenmiş ve analiz edilmiştir. EIS verileri, doğrusal olmayan en küçük kareler optimizasyonu için Simplex algoritması kullanılarak oluşturulan eşdeğer devre modeline uyarlanmıştır.

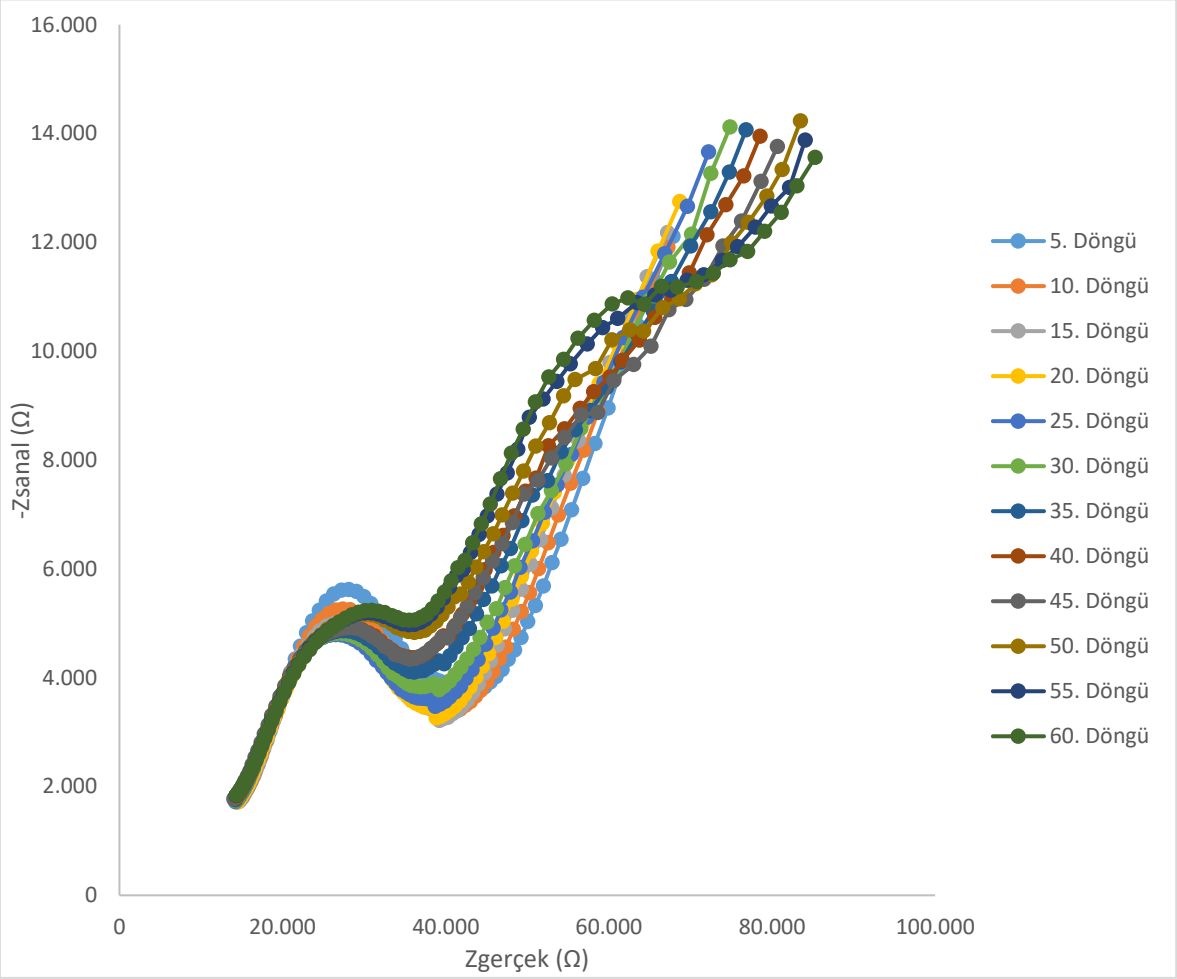
Elde edilen Nyquist grafikleri Şekil 4.3.'te görülen eşdeğer devre modeli kullanılarak modellenmiştir. Lityum iyon pil hücresinin elektrokimyasal davranışını karakterize eden devre parametrelerinin belirlenmesi amacıyla EIS verilerine ikinci derece bir eşdeğer devre modeli uygulanmıştır. Eşdeğer devre modeli; çift tabaka kapasitansı (Cdl), anodik yük transfer direnci (Ra), elektrolit direnci (Re), sabit faz elemanı (CPE_c), katodik yük transfer direnci (Rc) ve Bisquert elemanı (BTO) bileşenlerinden oluşmaktadır.



Şekil 4.3. Eşdeğer Devre Modeli

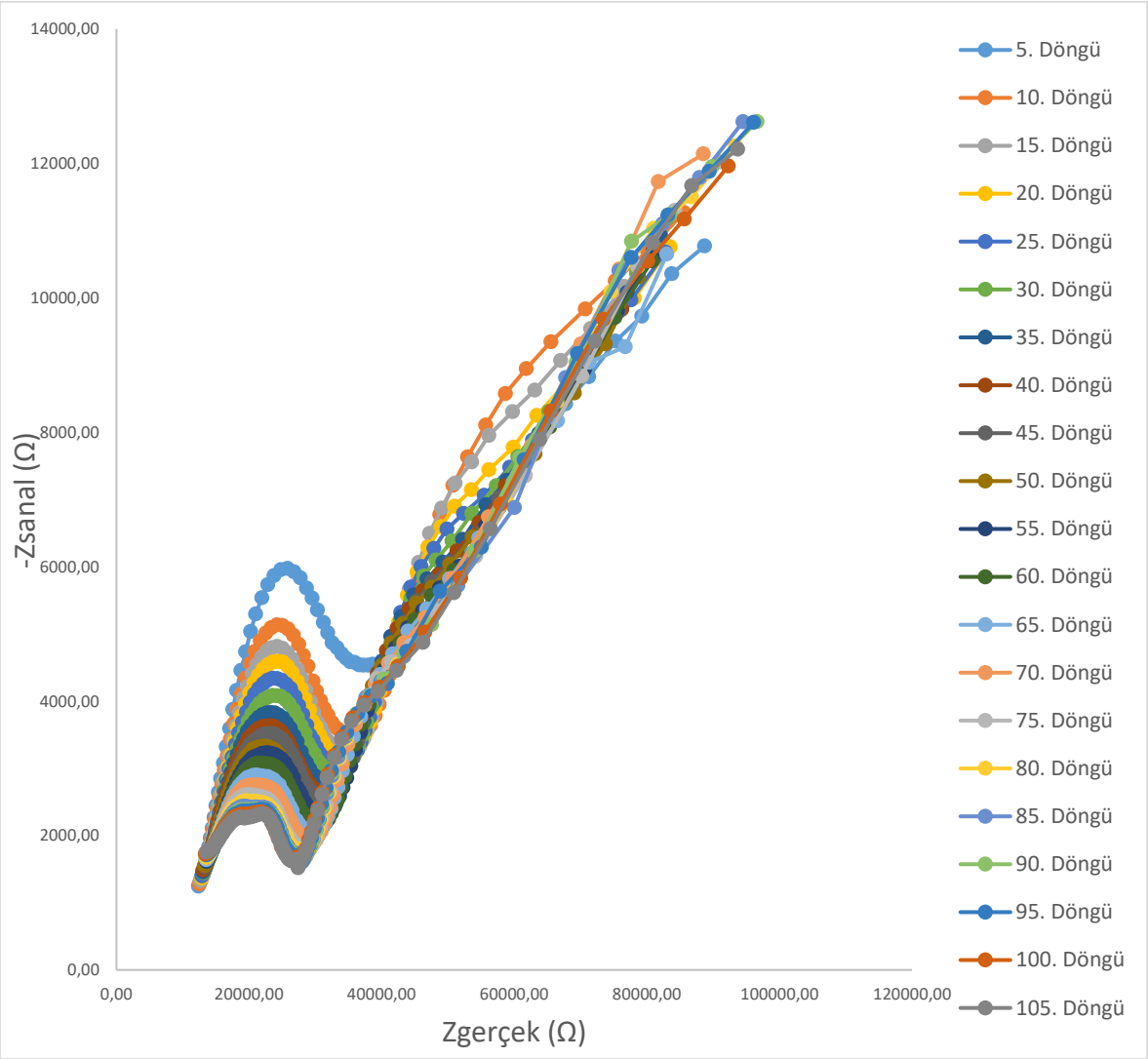
5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Aynı şarj ve farklı deşarj akımı uygulanan 3 adet 2032 lityum iyon pilin elektrokimyasal empedans analizleri yapılmış ve açık devre modelinde kullanılan bileşenlere ait değerler yapılan modelleme sonucu elde edilmiştir. Farklı deşarj akımlarına maruz kalan pillerde; anot, katot ve elektrolit dirençlerindeki değişimler incelenerek pil yaşlanmasına dair çıkarımlar yapılmıştır.



Şekil 5.1. 1. pile ait Nyquist grafiği

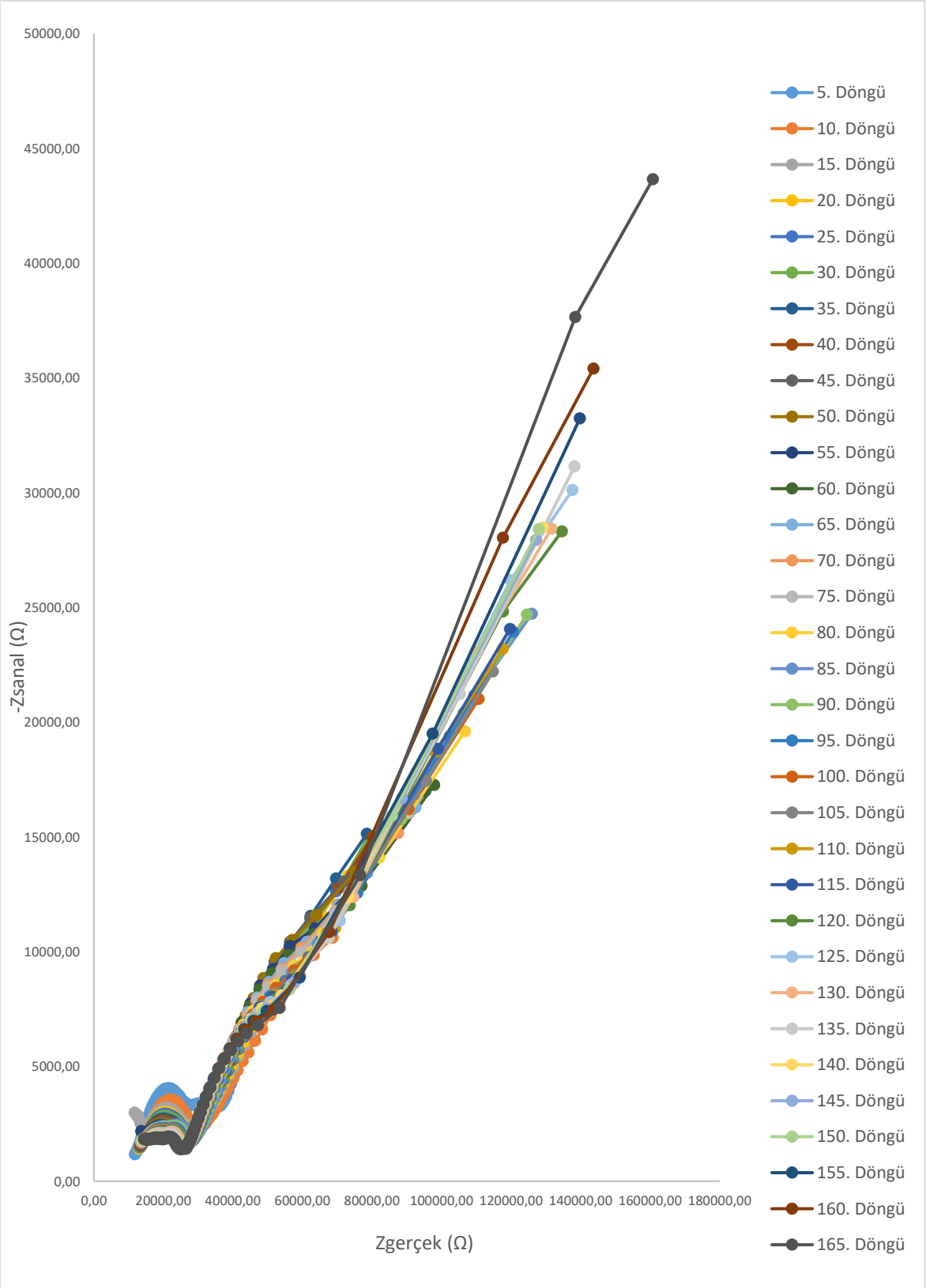
İlk pilde pil doluluk durumu %50 iken her 5 döngüde bir alınan empedans ölçümü sonucu oluşan Nyquist grafiği Şekil5.1.'de verilmiştir. İlk pil 5 mA deşarj akımı ile 60 döngü sonucunda bozulmuştur.



Şekil 5.2. 2. pile ait Nyquist grafiği

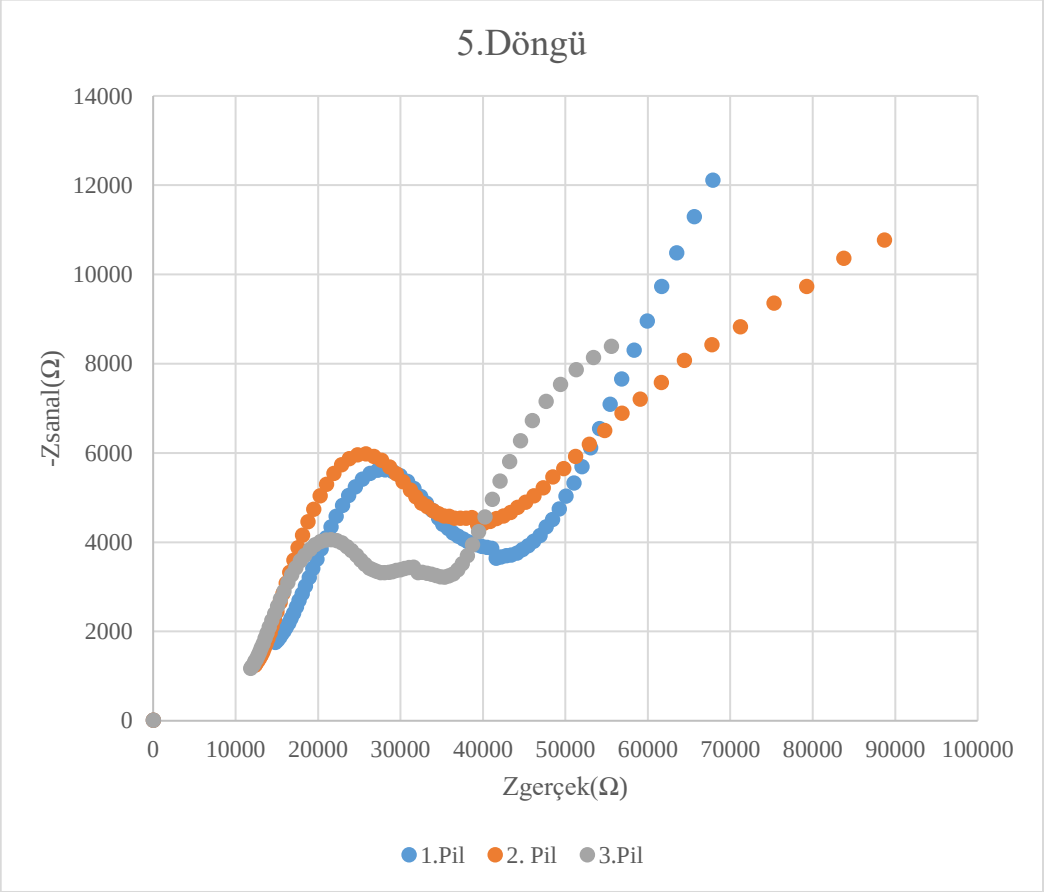
İkinci pilde pil doluluk durumu %50 iken her 5 döngüde bir alınan empedans ölçümü sonucu oluşan Nyquist grafiği Şekil 5.2'de verilmiştir. İkinci pil 2,5 mA deşarj akımı ile 105 döngü sonucunda bozulmuştur.

Üçüncü pilde pil doluluk durumu %50 iken her 5 döngüde bir alınan empedans ölçümü sonucu oluşan Nyquist grafiği Şekil 5.3.'te verilmiştir. Üçüncü pil 1 mA deşarj akımı ile 165 döngü sonucunda bozulmuştur.

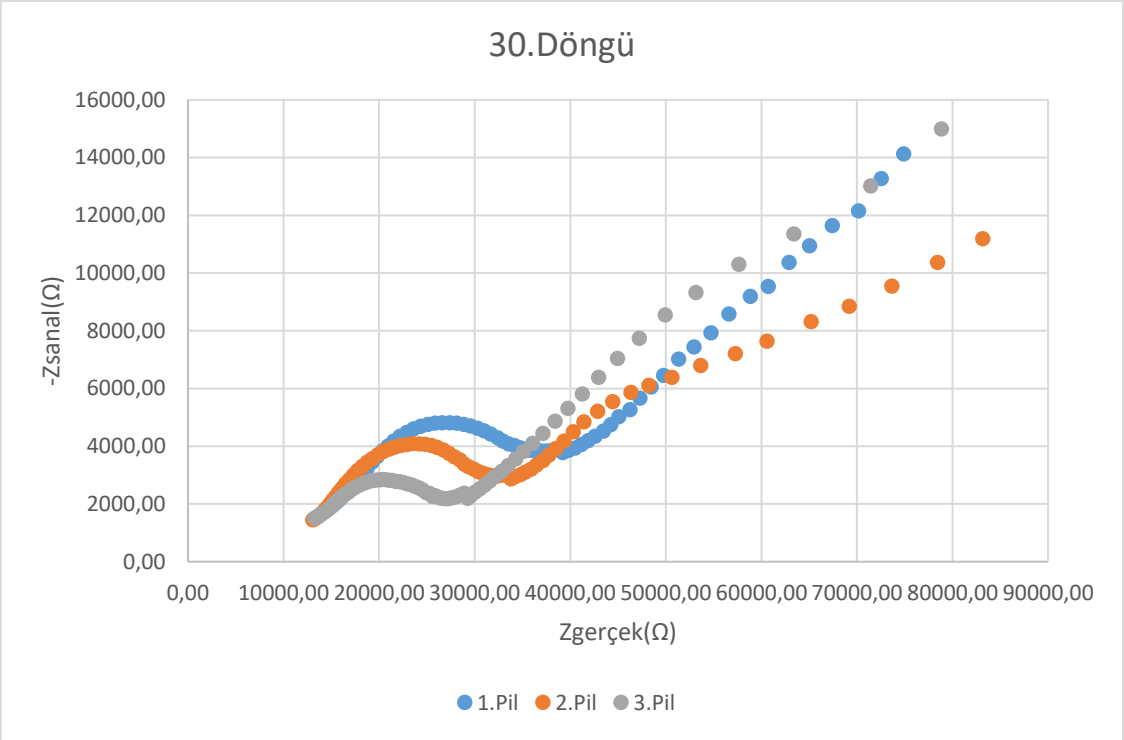


Şekil 5.3. 3. pile ait Nyquist grafiği

Deşarj akımı düştükçe pil bozunmasının yavaşladığı ve pillerin çevrim ömrünün arttığı görülmektedir. Nyquist grafiklerinde yüksek frekans bölgelerindeki bozulmalar katı elektrolit arayüz oluşumu (SEI) ile ilişkilendirilmektedir. Düşük frekans bölgesi incelenerek iyonların difüzyonuna dair yorumlamalar yapılmaktadır. Düşük frekans bölgesinde oluşan doğrusal empedans verileri yorumlanarak difüzyon mekanizmasının Fick'in ikinci yasasından sapma gösterdiği sonucu oluşan doğrunun eğimi 1'den büyük olduğunda çıkarılabilmektedir.

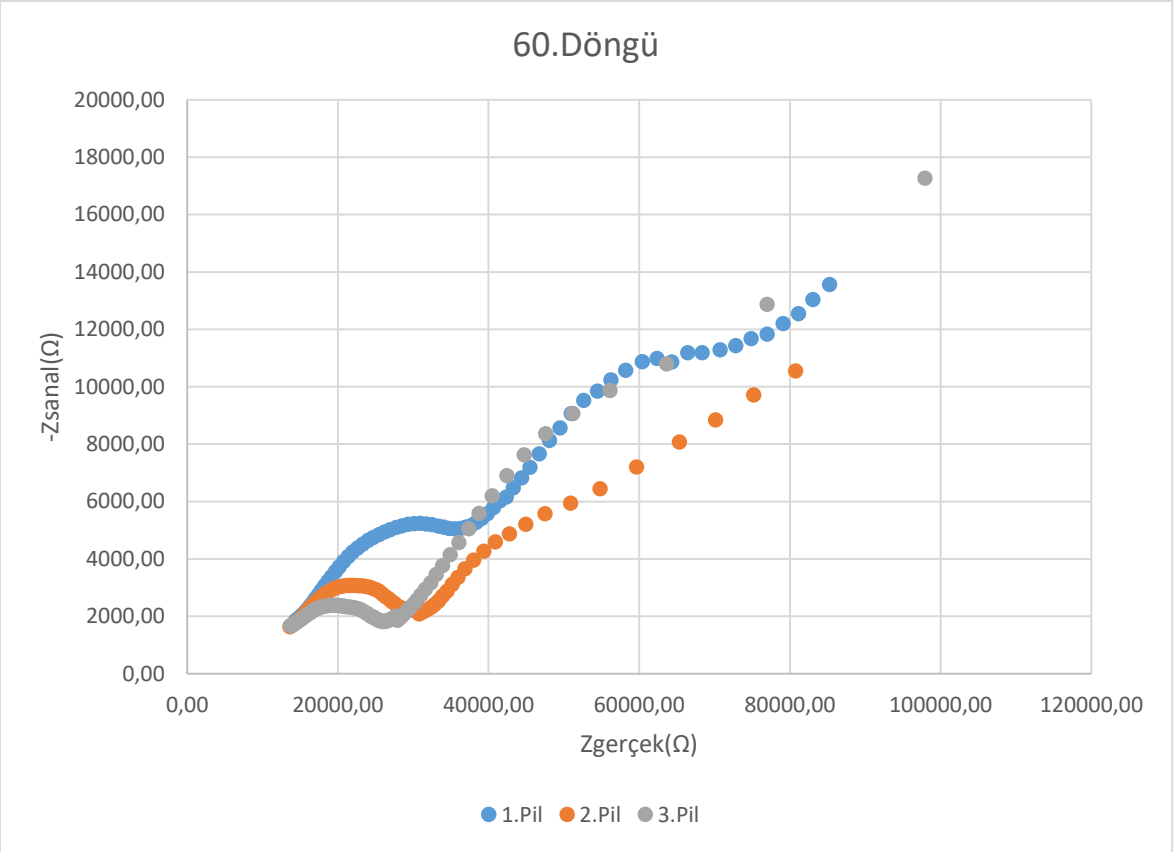


Şekil 5.4. 1, 2 ve 3. pillerin 5. şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri



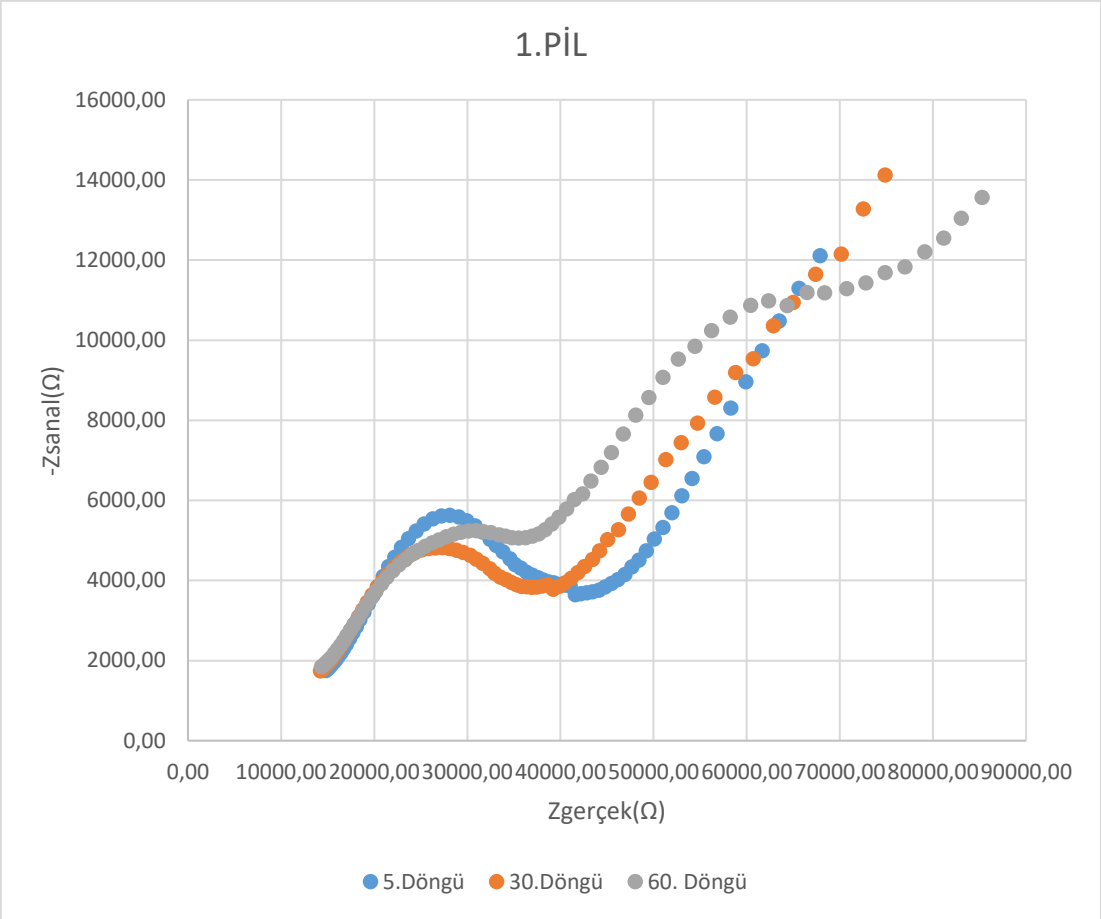
Şekil 5.5. 1, 2 ve 3. pillerin 30. şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri

Üç pile ait 5.döngü sonrası alınan ilk empedans ölçümleri Şekil 5.4'te görülmektedir. Üç pilin aynı döngülerde Nyquist grafikleri üst üste getirilerek incelendiğinde; 30. döngü sonrası yapılan empedans analizine ait Şekil5.5'te görülen grafik deşarj akım değerinin arttığında iç dirençlerin etkilenerek batarya bozulmasının hızlandığını göstermektedir.



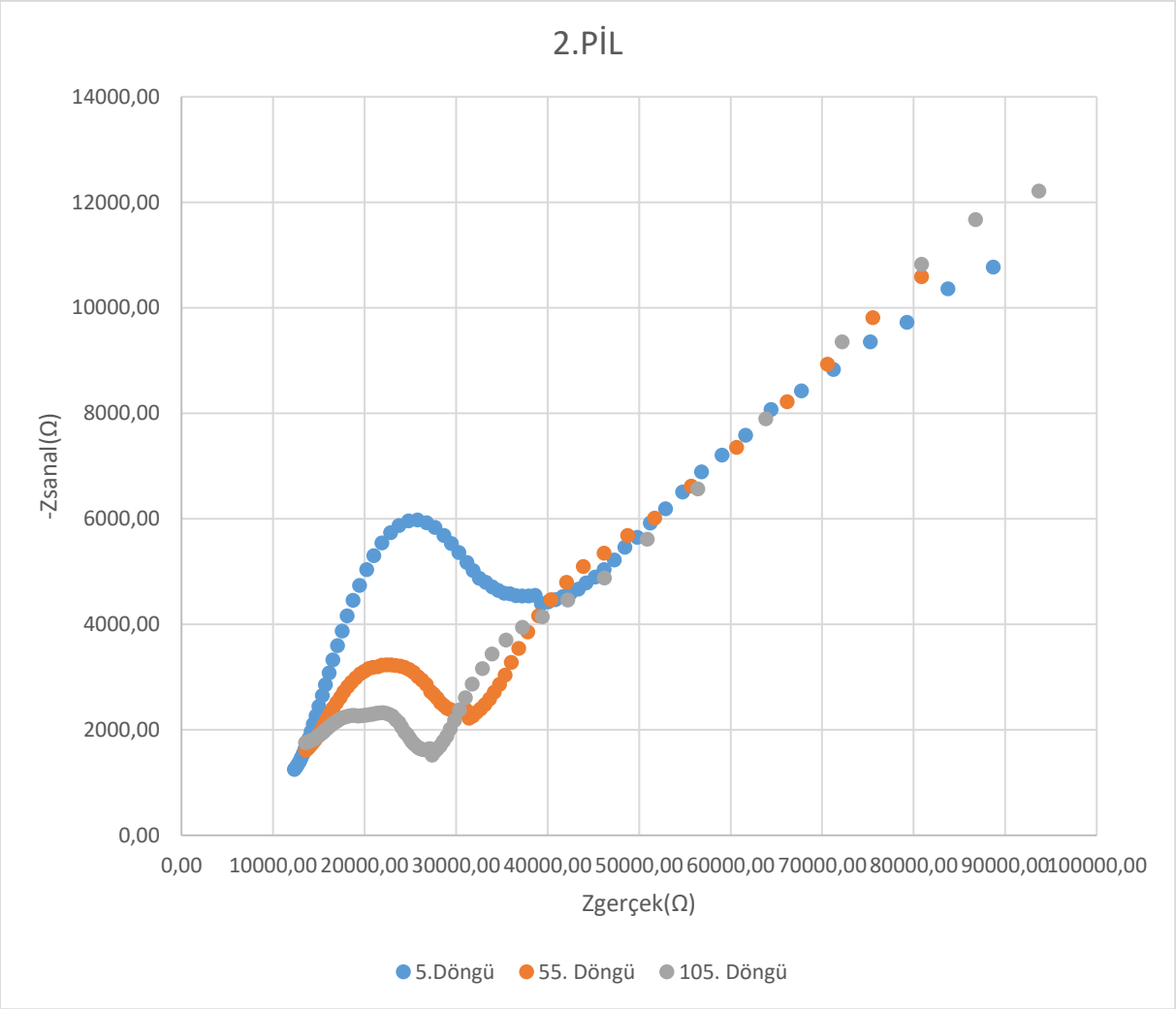
Şekil 5.6. 1, 2 ve 3. pillerin 60. şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri

Üç pilin 60.döngü sonrasına ait Nyquist grafikleri Şekil 5.6'da görülmektedir. 5 mA değerinde akım ile deşarj edilen 1. pil 60 döngülük bir çevrim ömrü sergilemiştir. Grafiktede batarya yapısı bozulması bariz bir şekilde görülmektedir. Grafiğe bakılarak Warburg empedansını tanımlayan doğrusal kısmın eğiminin giderek 1'den saptığı ve difüzyonun sağlanamadığı çıkarımı yapılabilmektedir.



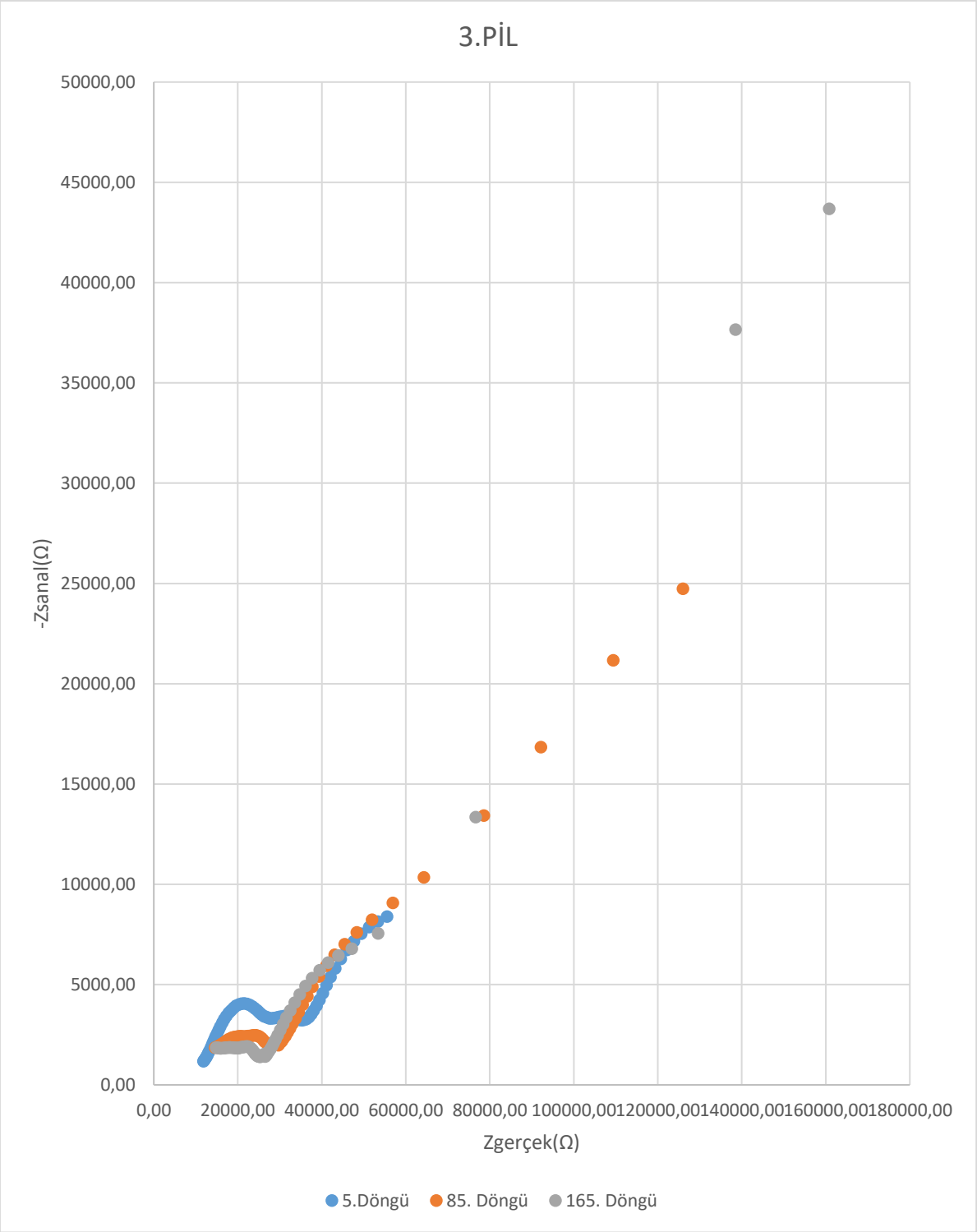
Şekil 5.7. 1. pilde 5, 30 ve 60 şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri

İlk pile ait 5,30 ve 60 şarj/deşarj döngüsü sonunda yapılan empedans analizi ile elde edilen Nyquist grafiği Şekil 5.7'de görülmektedir. İlerleyen döngüler sonucu Nyquist grafiğinde görülen yarım çemberde ve eğimi 1 olması beklenen doğruda sapmalar görülmektedir.



Şekil 5.8. 2. pilde 5, 55 ve 105 şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri

İkinci pile ait 5,55 ve 105 şarj/deşarj döngüsü sonunda yapılan empedans analizi ile elde edilen Nyquist grafiği Şekil 5.8'de görülmektedir.

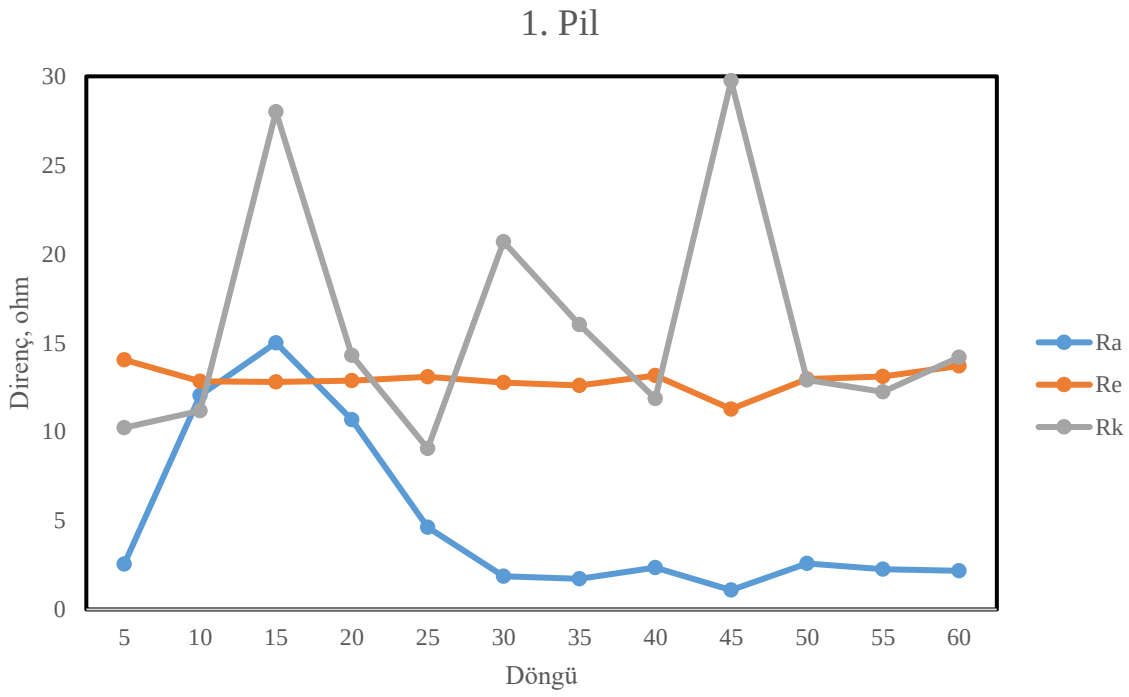


Şekil 5.9. 3. pilde 5, 85 ve 165 şarj/deşarj döngüsü sonrasına ait Nyquist grafikleri

İkinci pile ait 5, 85 ve 165 şarj/deşarj döngüsü sonunda yapılan empedans analizi ile elde edilen Nyquist grafiği Şekil 5.9'da görülmektedir.

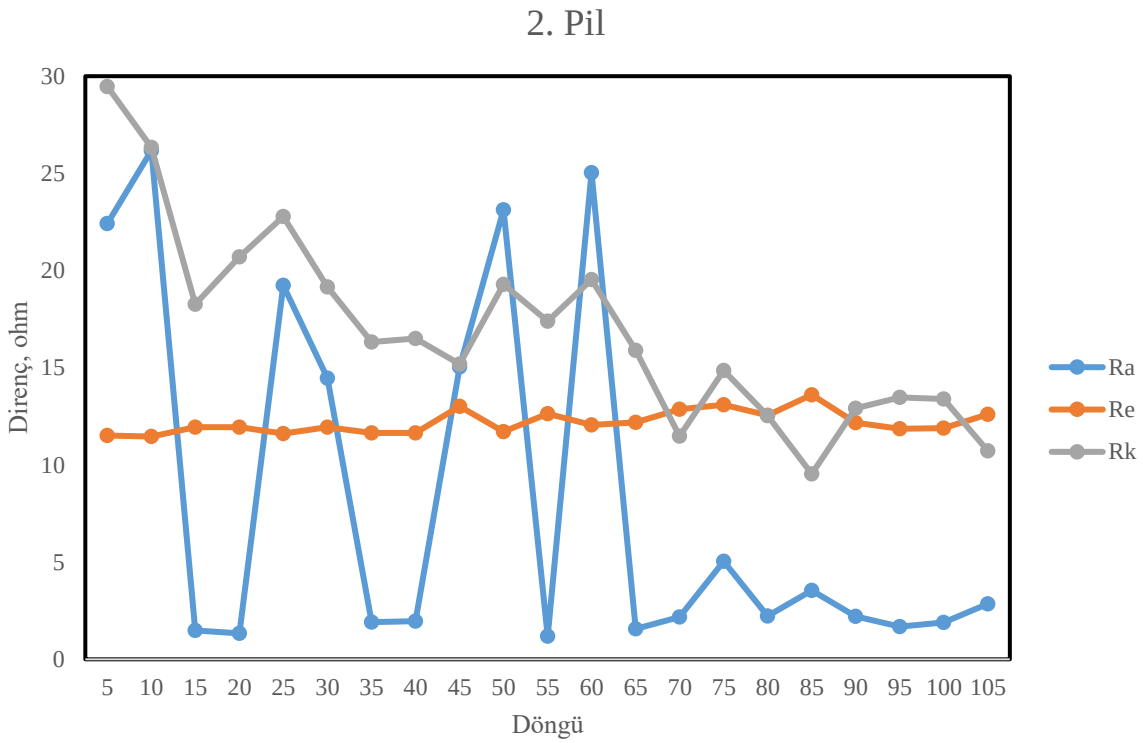
Nyquist grafikleri incelendiğinde tüm pillerde döngüsel yaşlanmaya bağlı iç dirençlerde genel bir artış olduğu difüzyonun giderek sağlanamadığı çıkarımı yapılabilmektedir.

İlk 2032 lityum iyon pil, 5 mA değerinde bir akım ile şarj ve yine aynı değerde bir deşarj akımıyla çevrime sokulmuştur. Pil 60 döngü sonunda bozulmuştur. Her 5 döngüde bir pil doluluk durumu %50 iken empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.10'da 1. pile ait anodik direnç, katodik direnç ve elektrolit direnci değerlerinin döngüler boyunca değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.10. Şarj- deşarj döngüleri sonucu 1. pile ait anodik direnç (Ra), katodik direnç (Rk) ve elektrolit direnci (Re) değerleri

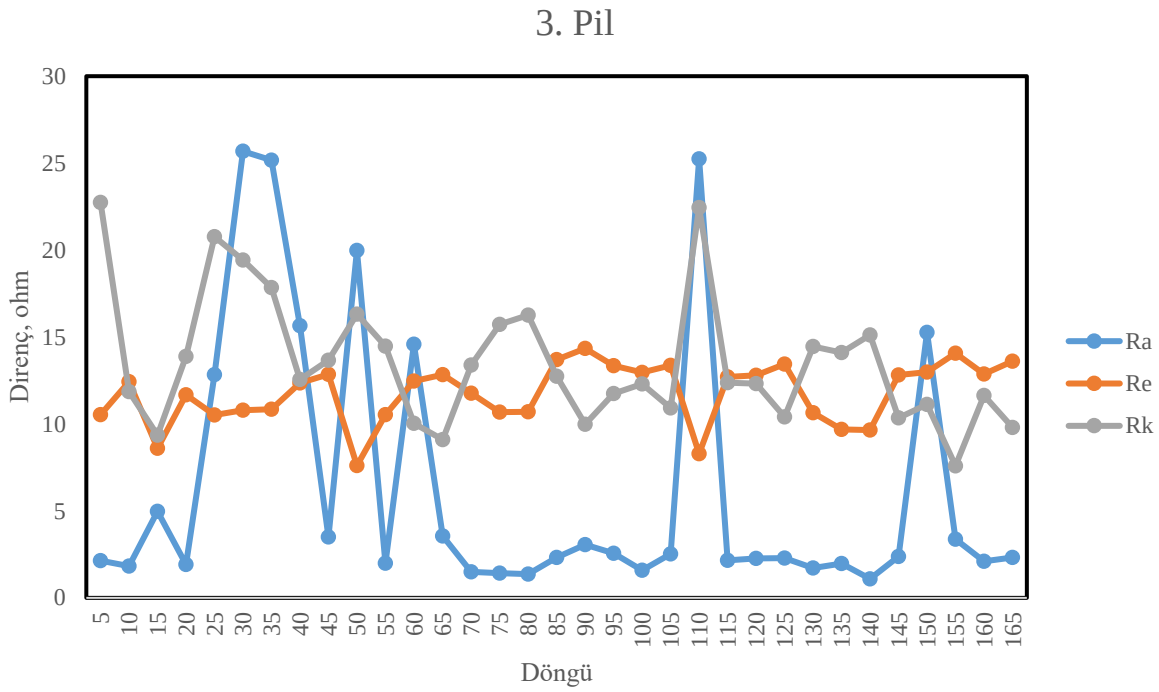
İlk pilde anodik dirence ait elde edilen en yüksek değer 15,01 ohm iken en düşük değer 1,089 ohm'dur. Veri dalgalanması % 92,77 gibi yüksek bir orana sahiptir. Aynı dalgalanma katodik dirençte %69,55 oranında iken elektrolit direncinde bu dalgalanma %19,7'dir. En bariz dalgalanma anodik dirençte gözlemlenmiştir.



Şekil 5.11. Şarj-deşarj döngüleri sonucu 2. pile ait anodik direnç (Ra), katodik direnç (Rk) ve elektrolit direnci değerleri

İkinci 2032 lityum iyon pil, 5 mA değerinde bir akım ile şarj ve 2,5 mA değerinde bir deşarj akımıyla çevrime sokulmuştur. Pil 105 döngü sonunda bozulmuştur. Her 5 döngüde bir pil doluluk durumu %50 iken empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil5.11'de 2. pile ait anodik direnç, katodik direnç ve elektrolit direnci değerlerinin döngüler boyunca değişimleri görülmektedir.

İkinci pilde anodik dirence ait elde edilen en yüksek değer 26,17 ohm iken en düşük değer 1,182 ohm'dur. Veri dalgalanması % 95,48 gibi yüksek bir orana sahiptir. Aynı dalgalanma katodik dirençte %65,63 oranında iken elektrolit direncinde bu dalgalanma %15,8'dir. En bariz dalgalanma anodik dirençte gözlemlenmiştir.



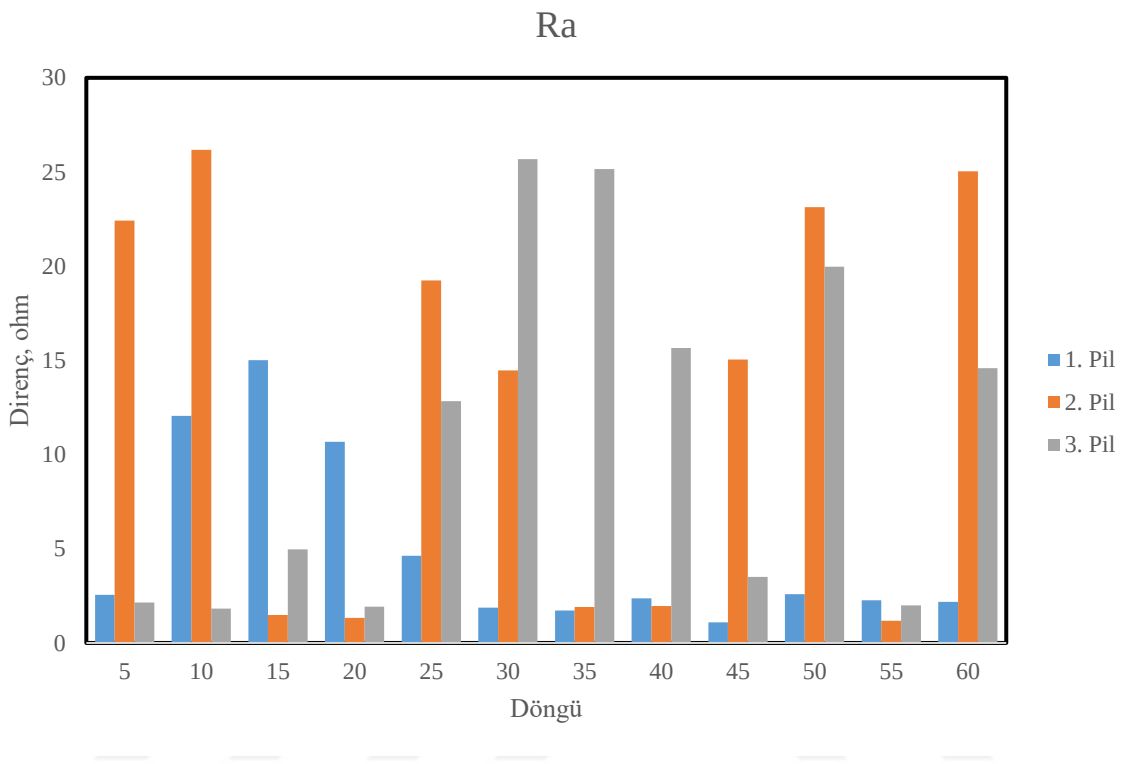
Şekil 5.12. Şarj- deşarj döngüleri sonucu 3. pile ait anodik direnç (Ra), katodik direnç (Rk) ve elektrolit direnci (Re) değerleri

Üçüncü 2032 lityum iyon pil, 5 mA değerinde bir akım ile şarj ve 1 mA değerinde bir deşarj akımıyla çevrime sokulmuştur. Pil 165 döngü sonunda bozulmuştur. Her 5 döngüde bir pil doluluk durumu %50 iken empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil5.12'de 3. pile ait anodik direnç, katodik direnç ve elektrolit direnci değerlerinin döngüler boyunca değişimleri görülmektedir.

Üçüncü pilde anodik dirence ait elde edilen en yüksek değer 25,68 ohm iken en düşük değer 1,363 ohm'dur. Veri dalgalanması % 94,69 gibi yüksek bir orana sahiptir. Aynı dalgalanma katodik dirençte %66,58 oranında iken elektrolit direncinde bu dalgalanma %40'dir. En bariz dalgalanma anodik dirençte gözlemlenmiştir.

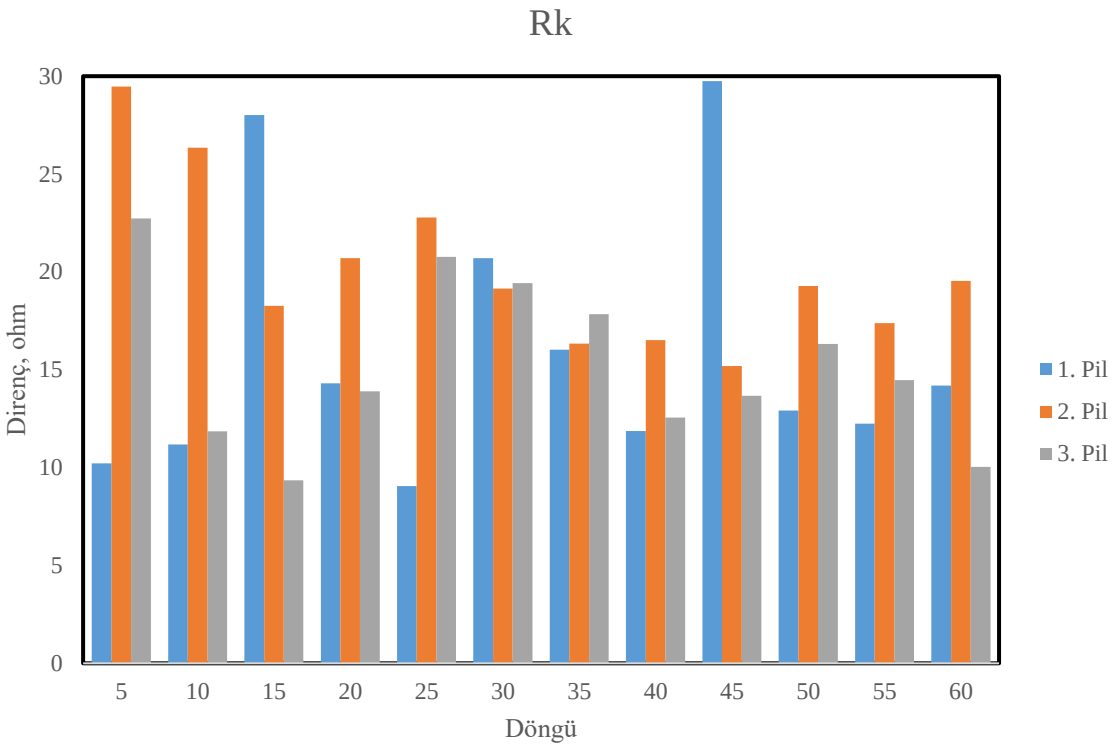
Tüm pillerde anot, katot ve elektrolit dirençlerinin davranışları paralellik göstermektedir. En belirgin değişimler anot direncinde yaşanırken elektrolit direnci ise önemli değişikliğe uğramamıştır. Anot direncindeki artış SEI tabakası büyümesi ile paralel bir davranış sergilemektedir. Katot direncinde de belirgin dalgalanmalar her pilde gözlemlenmektedir.

Şekil 5.13'te üç pile ait 60 döngü boyunca elde edilen anot tarafı direnç değerleri görülmektedir.

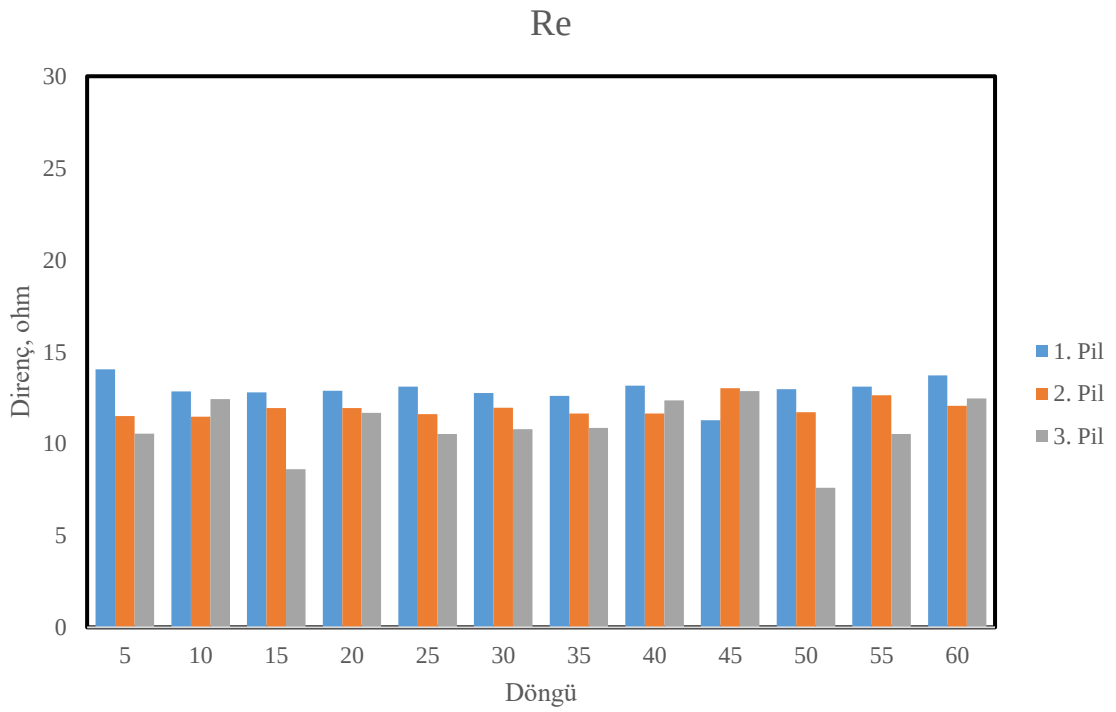


Şekil 5.13. 60 döngü boyunca üç pilde elde edilen anodik direnç (Ra) değişimleri

Bir pilin kendi içerisinde ilk döngülerinde ölçülen direnç değerlerinin son döngülere kıyasla yüksek oluşunun nedeni; henüz yeni oluşmakta olan SEI tabaka yapısının düzensiz olması veya iyonik iletkenliğinin henüz optimize olmayışı sebebiyle lityum iyonlarının geçişine direnç göstermesi olarak açıklanmaktadır.



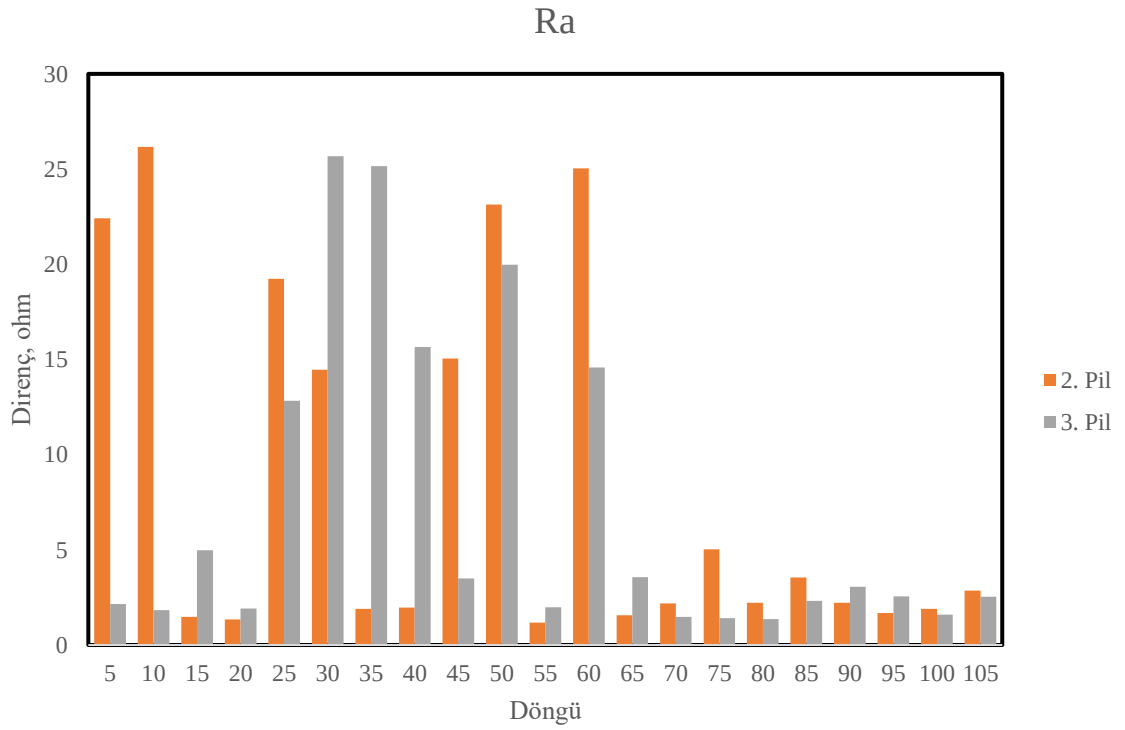
Şekil 5.14. 60 döngü boyunca üç pilde elde edilen katodik direnç (Rk) değerleri



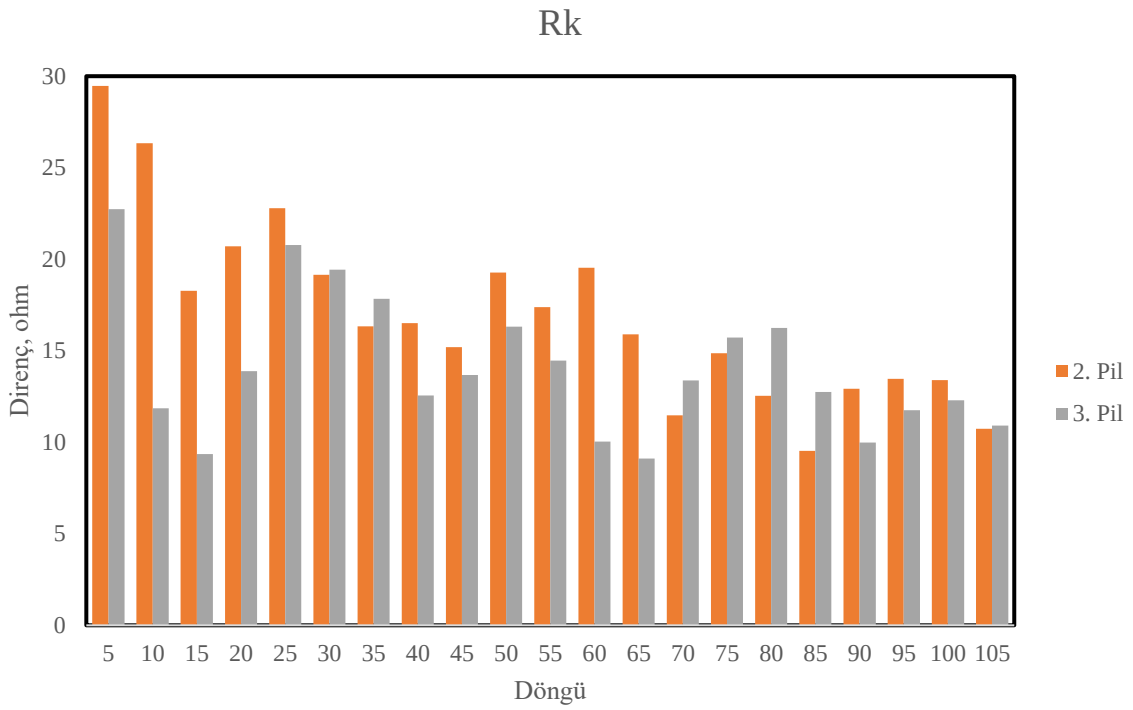
Şekil 5.15. 60 döngü boyunca üç pilde elde edilen elektrolit direnci (Re) değerleri

Şekil 5.14'te üç pilde 60 döngü boyunca elde edilen katot taraf direnç değerleri görülmektedir. Şekil 5.15'te de üç pilde 60 döngü boyunca elde edilen elektrolit direnç değerleri görülmektedir.

Daha yüksek akım ile deşarj edilen 1. Pil diğer iki pile kıyasla daha çabuk bozulurken daha düşük ortalamada dirençler göstermiştir. Bunu nedeni yüksek deşarj akımının; hızlı şarja sebep olması reaksiyon kinetiğini hızlandırırken sistemin termodinamik kararlılığının da hızla bozulması ve erken yaşlanmaya sebep olması olarak yorumlanabilir. Yüksek akım yoğunluğu, elektrot arayüzündeki yük aktarımını hızlandıran güçlü bir elektriksel alan yaratır ve bu da aktivasyon bariyerinin daha kolay aşılması anlamına gelmektedir. Daha düşük akımlar ile deşarj işleminde ise lityum iyonları elektrot malzemesinin derinlerine nüfuz edecek daha fazla zamana sahiptir ve bu uzun yol ise daha fazla direnç anlamına gelmektedir. Yüksek akımda reaksiyon hızlı ve yüzeye yakın bölgelerde tamamlanmaktadır. Yüksek akımın yarattığı yüksek itki iyonları daha hızlı ve zahmetsiz hareket ettirir fakat bu yüksek hız pilin fiziksel yapısını çok daha hızlı yıpratarak ömrünü kısaltır. Direncin düşük olması pilin sağlıklı olduğu anlamına gelmemektedir.



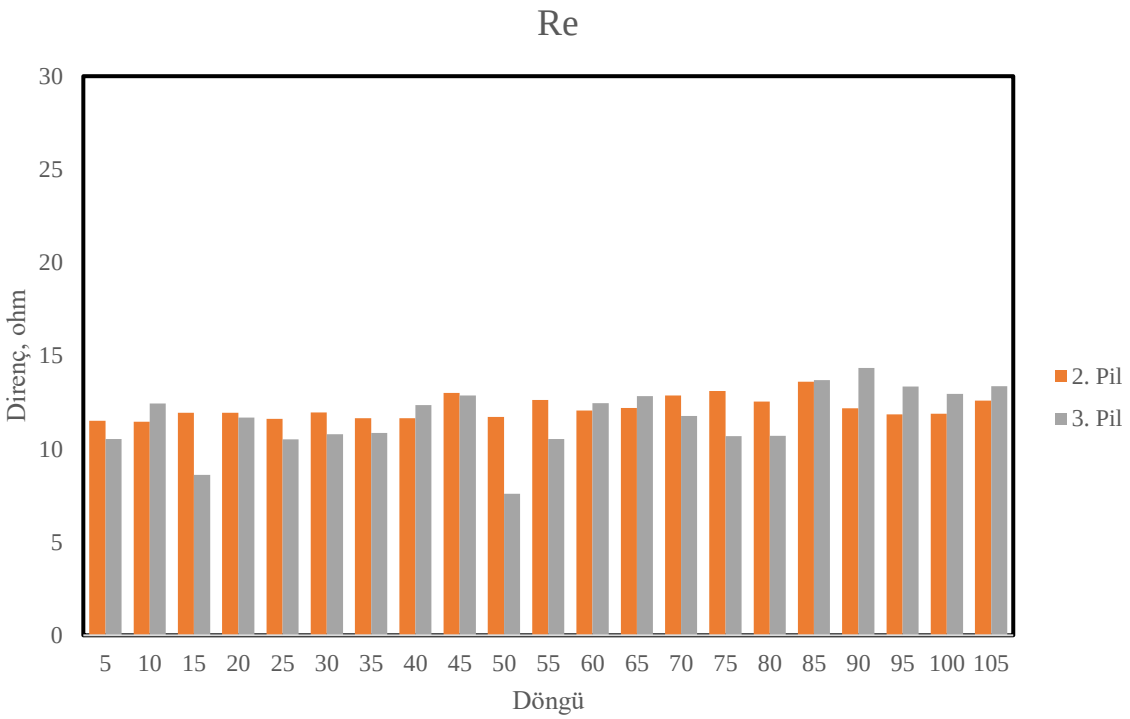
Şekil 5.16. 2 ve 3. pilde gerçekleşen 105 döngü boyunca anodik direnç (Ra) değişimleri



Şekil 5.17. 2 ve 3. pillerde gerçekleşen 105 döngü boyunca katodik direnç (Rk) değişimleri

Şekil5.16'da 2. Ve 3. Pil için 105 döngü boyunca ölçülen anot taraf direnç değerleri görülürken, Şekil 5.17'de de katot taraf direnç değerleri görülmektedir.

2 ve3. Piller gerçekleştirdikleri 105 döngüde kıyaslandığında döngü ve dirençlerde paralel veriler elde edilmiş majör farklılıklar görülmemiştir. 2 ve 3.pillerin sürdürebildiği 105 şarj-deşarj döngüsü kıyaslandığında; 2.pile ait anot direnci değerlerinin ortalaması 8,48 iken 3.pilde bu değer 7,12'dir, 2.pile ait katot direnci değerlerinin ortalaması 16,94 iken 3.pilde bu değer 13,575'tir, elektrolit direnci değerleri ortalaması ise 2.pilde 12,11 iken 3.pilde bu değer 11,85 olarak hesaplanmıştır. Aynı döngülerde 2.pile ait direnç değerleri ortalamaları 3.pile kıyasla daha yüksektir. 2.pil 2,5 mA deşarj akımı ile 105 döngü tamamlamış, 3. pil ise 1 mA deşarj akımı ile 165 döngü tamamlamayı başarmıştır.



Şekil 5.18. 2 ve 3. pillerde gerçekleşen 105 döngü boyunca elektrolit dirençleri (Re) değişimi

5.18'de 2. Ve 3. Pil için 105 döngü boyunca ölçülen elektrolit direnç değerleri görülmektedir.

Elektrolit direncinin tüm piller kıyaslandığında bariz dalgalanmalar göstermemiş olduğu ve çevrim süreci boyunca dengeli bir dağılıma sahip olduğu görülmektedir. Aşağıda Çizelge 5.1. ve Çizelge 5.12. arası üç pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1. 1. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (a)

Parametreler	Birim	5.döngü	10.döngü	15.döngü	20.döngü	25.döngü	30.döngü
Ra	ohm	2,548±0,677	12,05±1,005	15,01±1,788	10,68±1,638	4,629±749,9e^{-3}	1,87±0,7033
Re	ohm	14,05±0,466	12,84±0,81	12,8±0,563	12,88±0,7377	13,1±784,7e^{-3}	12,76±0,7235
Yo7	S*s^a	1,71e^{-4}±8,5e^{-6}	1,064e^{-3}±0,363e^{-3}	1,675e^{-3}±418,3e^{-6}	1,059e^{-3}±355,9e^{-6}	281,2e^{-6}±16,14e^{-6}	741e^{-6}±25,4e^{-6}
a8		699,5e^{-3}±66,92e^{-3}	0,445±0,02835	413e^{-3}±31,71e^{-3}	450,4e^{-3}±28,38e^{-3}	559,8e^{-3}±43,5e^{-3}	530,8e^{-3}±52,96e^{-3}
Rk	ohm	10,22±0,298	11,18±0,347	28,01±2,074	14,3±340,8e^{-3}	9,059±264,4 e^{-3}	20,7±1,878
C11	F	1,527e^{-6}±5,88e^{-7}	569,3e^{-3}±8,04e^{-3}	0,765±0,0795	435,1e^{-3}±68,33e^{-4}	138,2e^{-3}±50,23e^{-6}	1,264e^{-6}±891,7e^{-9}
L12		2,935e^{3}±4,01e^{-3}	30,12±2,51e^{-3}	30,89±289,3e^{-3}	537±3,398e^{-3}	34,39±4,931e^{-3}	9,292±44,3e^{-3}
rm13	ohm	156,8±7,429	105,9e^{3}±8,327e^{3}	2,353±425,4e^{-3}	421,5±504,5e^{-6}	46,55±1,854	28,83±1,69
rk14	ohm	2,186e^{3}±103,6	1,544e^{3}±25,87	1,2e^{3}±15,5	5,68e^{3}±31,7	1257±159,4	94,65±8,4
ym15	S*s^a	252,9e^{-3}±11,98e^{-3}	170,1e^{-3}±13,38 e^{-3}	24,69e^{-3}±278,3e^{-6}	1,035±204,9e^{-3}	83,42e^{-3}±3,325e^{-3}	88,2e^{-3}±5,235e^{-3}
a16		326,8e^{-3}±162,1e^{-9}	167,3e^{-3}±15,7e^{-6}	764,8e^{-3}±6,211e^{-3}	214e^{-3}±36,78e^{-6}	423,4e^{-3}±48,41e^{-6}	702,7e^{-3}±844,1e^{-6}

Çizelge 5.2. 1. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (b)

Parametreler	Birim	35.döngü	40.döngü	45.döngü	50.döngü	55.döngü	60.döngü
Ra	ohm	1,73±843,1e^{-3}	2,361±746,7e^{-3}	1,089±132,7e^{-3}	2,585±847,5e^{-3}	2,261±912,4e^{-3}	2,173±862e^{-3}
Re	ohm	12,6±0,9163	13,16±581,2e^{-3}	11,28±127,9e^{-3}	12,97±677,4e^{-3}	13,11±686,5e^{-3}	13,71±494,9e^{-3}
Yo7	S*s^a	932,7e^{-6}±35,69e^{-6}	243,5e^{-6}±12,15e^{-6}	2,015e^{-3}±634,3e^{-6}	274,9e^{-3}±12,14e^{-3}	295,5e^{-6}±12,96e^{-6}	311e^{-6}±13,62e^{-6}
a8		455,5e^{-3}±25,46e^{-3}	649,4e^{-3}±81,76e^{-3}	395,5e^{-3}±11,18e^{-3}	634e^{-3}±26,51e^{-3}	620,6e^{-3}±27,26e^{-3}	629e^{-3}±25,82e^{-3}
Rk	ohm	16,03±775,4e^{-3}	11,87±322,9e^{-3}	29,75±837,6e^{-3}	12,91±519,1e^{-3}	12,25±591,8e^{-3}	14,19±509,5e^{-3}
C11	F	424e^{-6}±21,2e^{-6}	1,258e^{-6}±593,6e^{-9}	936,6e^{-6}±2,885e^{-6}	1,01e^{-6}±491e^{-9}	1,202e^{-6}±652,9e^{-9}	1,9e^{-6}±843,2e^{-9}
L12		74,91±7,545e^{-3}	16,21±5,512e^{-3}	1,92±131,1e^{-3}	4,36±151,3e^{-3}	783,6e^{-3}±66,02e^{-3}	172,8±4,624e^{-3}
rm13	ohm	264,5±31,58	98,78±5,485	150,3±13,77	46,29±4,13	340,1±6,213	46,85±1,955
rk14	ohm	38,55±4,592	66,73±3,817	5,257±952,8e^{-3}	113±10,3	26,57±106,4e^{-6}	79,04±3,299
ym15	S*s^a	522,5e^{-3}±62,38e^{-3}	116,9e^{-3}±6,496e^{-3}	399,6e^{-3}±36,89e^{-3}	41,64e^{-3}±7,362e^{-3}	293,4e^{-3}±37,78e^{-3}	36,33e^{-3}±1,516e^{-3}
a16		417,4e^{-3}±5,271e^{-6}	459,8e^{-3}±93,54e^{-6}	945,5e^{-3}±1,548e^{-3}	511,6e^{-3}±31,68e^{-3}	479,8e^{-3}±10,72e^{-3}	599,5e^{-3}±8,676e^{-6}

Çizelge 5.3. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (a)

Parametreler	Birim	5.döngü	10.döngü	15.döngü	20.döngü	25.döngü	30.döngü
Ra	ohm	22,42±1,819	26,17±1,836	1,477±525,2e^{-3}	1,336±574,3e^{-3}	19,24±1,695	14,46±1,364
Re	ohm	11,51±323,6e^{-3}	11,46±347,6e^{-3}	11,94±442,1e^{-3}	11,94±466,4e^{-3}	11,61±461,6e^{-3}	11,95±508,8e^{-3}
Yo7	S*s^a	1,433e^{-3}±281,4e^{-6}	1,592e^{-3}±295,2e^{-6}	534e^{-6}±19,3e^{-6}	834,6e^{-6}±27,65e^{-6}	1,561e^{-3}±452,8e^{-6}	1,199e^{-3}±517,8e^{-6}
a8		468,8e^{-3}±25,05e^{-3}	452,8e^{-3}±24,46e^{-3}	601,9e^{-3}±48,49e^{-3}	548,4e^{-3}±48,75e^{-3}	440,7e^{-3}±35,52e^{-3}	463,5e^{-3}±48,,92e^{-3}
Rk	ohm	29,47±1,637	26,34±1,174	18,27±1,328	20,71±1,646	22,78±1,9	19,15±1,112
C11	F	250,6e^{-3}±22,43e^{-3}	206,8e^{-3}±14,15e^{-3}	2,259e^{-6}±636,3e^{-9}	2,281e^{-6}±729,8e^{-9}	229,3e^{-3}±37,92e^{-3}	142,4e^{-3}±13,99e^{-3}
L12		89,55±31,08e^{-3}	15,42±120,5e^{-3}	1,492±210,9e^{-3}	39,02±756,4e^{-3}	366,8±12,28e^{-3}	17,95±12,04e^{-3}
rm13	ohm	5,685±669,6e^{-3}	10,7±597,7e^{-3}	59,06±4,719	913,9e^{-3}±29,46e^{-3}	5,055±972,1e^{-3}	672,1±10,64e^{-3}
rk14	ohm	43,01±1,027	10,58±1,002	18,3±1,95	1069±460,9	33,03±7,373e^{-3}	168,6e^{-3}±6,172e^{-6}
ym15	S*s^a	23,63e^{-3}±14,53e^{-6}	60,33e^{-3}±3,399e^{-3}	223,4e^{-3}±17,04e^{-3}	4,298e^{-3}±430,6e^{-6}	37,21e^{-3}±3,584e^{-6}	2,748±943,6e^{-3}
a16		898,6e^{-3}±377e^{-3}	988,7e^{-3}±1,322e^{-3}	774,2e^{-3}±7,725e^{-3}	935e^{-3}±24,18e^{-3}	780,8e^{-3}±38,14e^{-6}	661e^{-3}±3,969e^{-3}

Çizelge 5.4. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (b)

Parametreler	Birim	35.döngü	40.döngü	45.döngü	50.döngü	55.döngü	60.döngü
Ra	ohm	1,906±623,9e^{-3}	1,959±626,8e^{-3}	15,04±1,436	23,13±1,563	1,182±934,1e^{-3}	25,03±1,45
Re	ohm	11,65±689,9e^{-3}	11,65±665,5e^{-3}	13,01±389,2e^{-3}	11,71±559,8e^{-3}	12,63±659,3e^{-3}	12,06±116,5e^{-3}
Yo7	S*s^a	629,8e^{-6}±24,65e^{-6}	749,9e^{-6}±29,21e^{-6}	591,2e^{-6}±23,33e^{-6}	1,58e^{-3}±475,4e^{-6}	1,435e^{-3}±520,4e^{-6}	2,127e^{-3}±664,1e^{-6}
a8		570,5e^{-3}±52,7e^{-3}	553,1e^{-3}±54,63e^{-3}	546,7e^{-3}±45,79e^{-3}	424,9e^{-3}±37,77e^{-3}	471,5e^{-3}±4,545e^{-3}	396e^{-3}±19,21e^{-3}
Rk	ohm	16,33±1,288	16,51±1,416	15,19±1,289	19,28±1,442	17,39±280,5e^{-3}	19,54±1,048
C11	F	1,118e^{-6}±785,3e^{-9}	1,168e^{-6}±747,4e^{-9}	166,9e^{-3}±20,06e^{-3}	231,9e^{-3}±15,51e^{-3}	3,854e^{-3}±1,443 e^{-6}	199,6e^{-3}±12,59e^{-3}
L12		5,869±110,8e^{-3}	1,346±525,8e^{-3}	29,39±50,3e^{-3}	3,064±68,21e^{-3}	60,44±9,775e^{-3}	57,15±50,96e^{-3}
rm13	ohm	19,95±1,189	30,89±846,1e^{-3}	6,4±883,6e^{-3}	4,572±585,3e^{-3}	26,38±1,459	4,593±201,1e^{-3}
rk14	ohm	53,58±5,045	31,75±3,002	21,31±2,001	18,26±1,086	19,3±1,065	13,47±472,8e^{-3}
ym15	S*s^a	82,68e^{-3}±4,906e^{-3}	134,1e^{-3}±10,69e^{-3}	25,41e^{-3}±50,91e^{-6}	29,61e^{-3}±3,269e^{-3}	199,2e^{-3}±11,02e^{-3}	33,22e^{-3}±1,46e^{-3}
a16		826,2 e^{-3}±2,086e^{-3}	904,8e^{-3}±15,3e^{-3}	681±1,69e^{-3}	932,8e^{-3}±727,8e^{-6}	998,2e^{-3}±35,04e^{-6}	1±403,3e^{-6}

Çizelge 5.5. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (c)

Parametreler	Birim	65.döngü	70.döngü	75.döngü	80.döngü	85.döngü	90.döngü
Ra	ohm	1,568±813,3e^{-3}	2,183±719,5e^{-3}	5,034±691,6e^{-3}	2,222±669,3e^{-3}	3,548±676e^{-3}	2,21±818,1e^{-3}
Re	ohm	12,19±0,6778	12,86±478,5e^{-3}	13,1±462,8e^{-3}	12,55±540,8e^{-3}	13,61±297,4e^{-3}	12,18±701e^{-3}
Yo7	S*s^a	1,433e^{-3}±536,4e^{-6}	631,6e^{-6}±34,08e^{-6}	1,306e^{-3}±281,6e^{-6}	1,174e^{-3}±294,3e^{-6}	885,7e^{-6}±61,65e^{-6}	1,634e^{-3}±741,8e^{-6}
a8		472,9e^{-3}±4,681e^{-3}	586,1e^{-3}±28,89e^{-3}	466,5e^{-3}±21,22e^{-3}	522,6e^{-3}±26,33e^{-3}	636e^{-3}±39,16e^{-3}	475,4e^{-3}±5,328e^{-3}
Rk	ohm	15,89±261,9e^{-3}	11,48±320,3e^{-3}	14,86±385,4e^{-3}	12,54±357e^{-3}	9,536±335,3e^{-3}	12,92±245,1e^{-3}
C11	F	2,017e^{-6}±611,5e^{-9}	1,693e^{-6}±723,4e^{-9}	1,93±755,7e^{-3}	1,406e^{-6}±643,2e^{-9}	2,406e^{-6}±494,6e^{-9}	1,425e^{-6}±673,3e^{-9}
L12		652,7±9,707e^{-3}	2,073±98,14e^{-3}	13,61e^{3}±6,794e^{-3}	3,732±129,2e^{-3}	14,95±6,522e^{-3}	10,22±33,54e^{-3}
rm13	ohm	130,4±6,959	47,33±3,316	111,9±7,516	26±1,379	362,5±7,913e^{-3}	32,78±1,492
rk14	ohm	3,562±190,1e^{-3}	12,12±1,004	9,949±4,68e^{-6}	20,29±2,019	3,593±536,2e^{-6}	24,31±2,198
ym15	S*s^a	1,168±62,35e^{-3}	282e^{-3}±19,79e^{-3}	784,3e^{-3}±46,72e^{-3}	207,8e^{-3}±11,1e^{-3}	2,294±243,2e^{-3}	229e^{-3}±10,5e^{-3}
a16		991,7e^{-3}±545,3e^{-9}	799e^{-3}±2,064e^{-3}	1±5,103e^{-3}	1±1,420e^{-3}	998,8e^{-3}±27,84e^{-3}	1±263,3e^{-6}

Çizelge 5.6. 2. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (d)

Parametreler	Birim	95.döngü	100.döngü	105.döngü
Ra	ohm	1,684±673,2e^{-3}	1,895±864,7e^{-3}	2,849±691,3e^{-3}
Re	ohm	11,86±734,8e^{-3}	11,89±801,4e^{-3}	12,6±480,6e^{-3}
Yo7	S*s^a	1,566e^{-3}±679,1e^{-6}	1,956e^{-3}±889,2e^{-6}	1,13e^{-3}±334,6e^{-6}
a8		458,4e^{-3}±26,79e^{-3}	448,7e^{-3}±4,959e^{-3}	553,3e^{-3}±31,85e^{-3}
Rk	ohm	13,47±233,7e^{-3}	13,4±247,3e^{-3}	10,73±351,9e^{-3}
C11	F	1,422e^{-6}±401,3e^{-9}	1,602e^{-6}±905,9e^{-9}	1,36e^{-6}±434,1e^{-9}
L12		87,3±8,28e^{-3}	361,6±10,15e^{-3}	1,334±380,7e^{-3}
rm13	ohm	154,5±6,613	23,02±1,295	33,64±2,061
rk14	ohm	4,131±176,9e^{-3}	16,57±931,7e^{-3}	29,18±2,401
ym15	S*s^a	1,062±45,47e^{-3}	216,3e^{-3}±12,17e^{-3}	206,5e^{-3}±10,48e^{-3}
a16		998,8e^{-3}±2,932e^{-6}	1±0,5351e^{-6}	1±7,21e^{-3}

Çizelge 5.7. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (a)

Parametreler	Birim	5.döngü	10.döngü	15.döngü	20.döngü	25.döngü	30.döngü
Ra	ohm	2,143±557,8e^{-3}	1,826±592,9e^{-3}	4,97±776,8e^{-3}	1,918±766,1e^{-3}	12,83±1,127	25,68±1,718
Re	ohm	10,54±446,9e^{-3}	12,43±498,6e^{-3}	8,606±942,5 e^{-3}	11,68±765,6e^{-3}	10,52±835,9e^{-3}	10,79±547,3 e^{-3}
Yo7	S*s^a	2,119e^{-3}±632,3e^{-6}	395,8e^{-6}±19,62e^{-6}	328,6e^{-6}±17,45e^{-6}	973,2e^{-6}±42,18e^{-6}	3,154e^{-3}±896,2e^{-6}	2,672e^{-3}±956,2e^{-6}
a8		421,4e^{-3}±36,75e^{-3}	639,8e^{-3}±52,09e^{-3}	636,2e^{-3}±35,12e^{-3}	534,6e^{-3}±27,82e^{-3}	341,9e^{-3}±2,993e^{-3}	356,8e^{-3}±11,67e^{-3}
Rk	ohm	22,73±520e^{-3}	11,86±815,3e^{-3}	9,351±540,1e^{-3}	13,86±712,5e^{-3}	20,77±342,2e^{-3}	19,45±657,7e^{-3}
C11	F	37,62e^{-3}±16,17e^{-6}	2,271e^{-6}±716,3e^{-9}	327,6 e^{-3}±33,65e^{-9}	1,133e^{-6}±803,5 e^{-9}	212,2e^{-3}±20,82e^{-3}	273,8e^{-3}±18,27e^{-3}
L12		612,6±58,99e^{-3}	1,382±9,244e^{-3}	208,5±5,065e^{-3}	5,998±732,4e^{-3}	968,7±12,08e^{-3}	12,18±12,24e^{-3}
rm13	ohm	425,3e^{-3}±34,99e^{-3}	626,6±22,28	64,8±2,499	5,218±942,6e^{-3}	2,745±301,6e^{-3}	55,82±4,528
rk14	ohm	1294±128,5	2,697±104,1e^{-3}	185±89,4e^{-3}	172,5±17,03	14,01±1,526e^{-3}	1,865±5,225e^{-3}
ym15	S*s^a	10,42e^{-3}±859,5e^{-6}	2,367±84,15e^{-3}	235,1e^{-3}±9,07e^{-3}	29,3e^{-3}±1,236e^{-3}	30,85e^{-3}±1,983e^{-6}	400,5e^{-3}±25,54e^{-3}
a16		982,4e^{-3}±382e^{-6}	660,5e^{-3}±64,56e^{-6}	492,2e^{-3}±3,227e^{-6}	848,5e^{-3}±24,26e^{-3}	1±19,05e^{-6}	999,4e^{-3}±8,561e^{-3}

Çizelge 5.8. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (b)

Parametreler	Birim	35.döngü	40.döngü	45.döngü	50.döngü	55.döngü	60.döngü
Ra	ohm	25,16±1,853	15,65±1,408	3,499±973e^{-3}	19,98±1,623	1,968±521,6e^{-3}	14,58±1,38
Re	ohm	10,85±572,3e^{-3}	12,36±725e^{-3}	12,86±716,3e^{-3}	7,603±204,1e^{-3}	10,53±839,6e^{-3}	12,46±736,3e^{-3}
Yo7	S*s^a	2,272e^{-3}±884,4e^{-6}	143,5e^{-6}±9,712e^{-6}	1,129e^{-3}±316,3e^{-6}	2,338e^{-3}±935e^{-6}	1,051e^{-3}±782,2e^{-6}	578e^{-3}±28,74e^{-6}
a8		367,8e^{-3}±12,5e^{-3}	612e^{-3}±39,27e^{-3}	467,1e^{-3}±25,93e^{-3}	285,5e^{-3}±27,47e^{-3}	406,4e^{-3}±18,75e^{-3}	500e^{-3}±29,32e^{-3}
Rk	ohm	17,84±662,5e^{-3}	12,56±268,4e^{-3}	13,67±611,1e^{-3}	16,32±410e^{-3}	14,47±851,2e^{-3}	10,03±340,9e^{-3}
C11	F	290,5e^{-3}±40,98e^{-6}	314,3e^{-3}±30,31e^{-3}	1,344±552,1e^{-3}	268e^{-3}±24,59e^{-3}	1,55e^{-3}±867,6e^{-6}	262,5e^{-3}±25,76e^{-3}
L12		2,399±522,4e^{-3}	142,4±2,932e^{-3}	270,6±8,484e^{-3}	987,9±3,68e^{-3}	102,3±6,222e^{-3}	68,88±22,91e^{-3}
rm13	ohm	13,3±296,9e^{-3}	10,98±907,6e^{-3}	139,6±11,43	8,137±117e^{-6}	651,1±19,97	3,693±430,1e^{-3}
rk14	ohm	10,34±1,003	692,3±58,73	5,451±446,4e^{-3}	133,3±12,89	2,444±74,94e^{-3}	72,63±4,842
ym15	S*s^a	81,75e^{-3}±6,122e^{-3}	22,01e^{-3}±1,819e^{-3}	951,8e^{-3}±77,96e^{-3}	42,59e^{-3}±4,118e^{-3}	4,48±137,4e^{-3}	17,03e^{-3}±20,82e^{-6}
a16		889e^{-3}±12,86e^{-3}	229,2e^{-3}±67,73e^{-6}	774,4e^{-3}±1,076e^{-6}	308,3e^{-3}±4,762e^{-6}	956e^{-3}±457e^{-9}	497,3e^{-3}±1,116e^{-3}

Çizelge 5.9. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (c)

Parametreler	Birim	65.döngü	70.döngü	75.döngü	80.döngü	85.döngü	90.döngü
Ra	ohm	3,556±828,5e^{-3}	1,486±751,7e^{-3}	1,419±824,6e^{-3}	1,363±973,5e^{-3}	2,326±663,8e^{-3}	3,067±706e^{-3}
Re	ohm	12,84±715,1e^{-3}	11,76±897,6e^{-3}	10,69±876e^{-3}	10,07±178,6e^{-3}	13,7±785,6e^{-3}	14,34±359,4e^{-3}
Yo7	S*s^a	873,1e^{-6}±60,9e^{-6}	1,585e^{-3}±682,3e^{-6}	1,863e^{-3}±692,6e^{-6}	2,018e^{-3}±721,9e^{-6}	1,525e^{-3}±794,2e^{-6}	1,023e^{-3}±345e^{-6}
a8		606,5e^{-3}±57,69e^{-3}	443,3e^{-3}±30,35e^{-3}	363,4e^{-3}±19,16e^{-3}	338,6e^{-3}±20,63e^{-3}	495,7e^{-3}±21,88e^{-3}	594,6e^{-3}±37,8e^{-3}
Rk	ohm	9,105±862,7e^{-3}	13,38±224,6e^{-3}	15,72±919,1e^{-3}	16,25±346,6e^{-3}	12,74±735,3e^{-3}	9,989±371,8e^{-3}
C11	F	1,539e^{-6}±228,9e^{-9}	1,409e^{-6}±470,4e^{-9}	1,344e^{-6}±486,1e^{-9}	1,602e^{-3}±994,1e^{-6}	1,899e^{-6}±586,2e^{-9}	2,107e^{-6}±558,4e^{-9}
L12		1,273±48,5e^{-3}	122±20,79e^{-3}	114,2±7,325e^{-3}	305,5±6,601e^{-3}	71,33±5,959e^{-3}	2,555±66,12e^{-3}
rm13	ohm	146,3±167,8e^{-3}	4,344±202,2e^{-3}	121,3±4,235	142,8±9,683	210,5±19,72	65,67±2,664
rk14	ohm	4,503±755,3e^{-3}	115,8±6	7,7±268,7e^{-3}	11,02±219,5e^{-6}	11,99±876,9e^{-6}	18,84±1,643
ym15	S*s^a	1,13±244,1e^{-3}	39,82e^{-3}±1,854e^{-3}	1,078±37,63e^{-3}	1,008±55,16e^{-3}	1,005±67e^{-3}	372,4e^{-3}±15,15e^{-3}
a16		858,1e^{-3}±51,54e^{-3}	963,7e^{-3}±112,7e^{-6}	995,7e^{-3}±2,558e^{-6}	999,7e^{-3}±6,574e^{-3}	1±11,83e^{-3}	953,8e^{-3}±731,2e^{-6}

Çizelge 5.10. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (d)

Parametreler	Birim	95.döngü	100.döngü	105.döngü	110.döngü	115.döngü	120.döngü
Ra	ohm	2,588±927,6e^{-3}	1,588±912,4e^{-3}	2,531±713,7e^{-3}	25,25±1,894	2,161±668,1e^{-3}	2,265±899,8e^{-3}
Re	ohm	13,35±617,8e^{-3}	12,96±746,2e^{-3}	13,36±531,6e^{-3}	8,283±823,3e^{-3}	12,7±689,8e^{-3}	12,8±861,2e^{-3}
Yo7	S*s^a	1,686e^{-3}±947,6e^{-6}	1,016e^{-3}±508,1e^{-6}	1,361e^{-3}±412e^{-6}	4,667e^{-3}±653,9e^{-6}	1,734e^{-3}±802e^{-6}	2,095e^{-3}±584,7e^{-6}
a8		495,7e^{-3}±6,35e^{-3}	455,2e^{-3}±4,721e^{-3}	524,7e^{-3}±31,98e^{-3}	242,7e^{-3}±58,54e^{-3}	465,9e^{-3}±28,81e^{-3}	450,6e^{-3}±27,95e^{-3}
Rk	ohm	11,75±256,6e^{-3}	12,3±240,4e^{-3}	10,92±386,1e^{-3}	22,44±558,6e^{-3}	12,38±988,1e^{-3}	12,32±475,8e^{-3}
C11	F	1,867e^{-6}±712,8e^{-9}	2,215e^{-3}±974,8e^{-6}	1,376e^{-6}±544,4e^{-9}	273,8e^{-3}±25,98e^{-3}	1,22e^{-6}±665,4e^{-9}	1,248e^{-6}±651,1e^{-9}
L12		54,55±6,481e^{-3}	41,2±6,077e^{-3}	52,93±6,11e^{-3}	461±12,96e^{-3}	1,138±562e^{-3}	1,025±557,8e^{-3}
rm13	ohm	49,05±3,92	47,03±2,887	75,23±5,487	153,7±353,4e^{-6}	27,74±2,326	31,09±2,843
rk14	ohm	37,84±35,96e^{-3}	33,96±69,57e^{-3}	21,54±4,538e^{-3}	912,8e^{-3}±7,435e^{-6}	33,08±3,089	31,39±3,065
ym15	S*s^a	298,5e^{-3}±16,96e^{-3}	317,8e^{-3}±16,39e^{-3}	501,4e^{-3}±27,17e^{-3}	2,164±322,6e^{-3}	211,5e^{-3}±14e^{-3}	221,5e^{-3}±14,73e^{-3}
a16		1±10,07e^{-3}	1±6,249e^{-3}	996,8e^{-3}±8,716e^{-3}	741,2e^{-3}±339,1e^{-9}	1±9,723e^{-3}	999,5e^{-3}±11,36e^{-3}

Çizelge 5.11. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (e)

Parametreler	Birim	125.döngü	130.döngü	135.döngü	140.döngü	145.döngü	150.döngü
Ra	ohm	2,289±983,1e^{-3}	1,713±559,6e^{-3}	1,973±970,2e^{-3}	1,095±866,6e^{-3}	2,386±629,9e^{-3}	15,26±1,169
Re	ohm	13,44±665,4	10,65±189,8e^{-3}	9,692±207,8e^{-3}	9,652±191,5e^{-3}	12,81±651,3e^{-3}	12,99±817,4e^{-3}
Yo7	S*s^a	1,52e^{-3}±605e^{-6}	1,635e^{-3}±760,8e^{-6}	1,534e^{-3}±870,9e^{-6}	2,178e^{-3}±903,5e^{-6}	1,471e^{-3}±765,6e^{-6}	1,031e^{-3}±337,7e^{-6}
a8		503,1e^{-3}±39,05e^{-3}	354,4e^{-3}±27,99e^{-3}	338,5e^{-3}±34,46e^{-3}	319,1e^{-3}±29,49e^{-3}	501,9e^{-3}±29,57e^{-3}	453e^{-3}±29,36e^{-3}
Rk	ohm	10,4±737,4e^{-3}	14,46±338,7e^{-3}	14,11±364,2e^{-3}	15,12±347e^{-3}	10,35±837,8e^{-3}	11,12±448,6e^{-3}
C11	F	1,702e^{-6}±797,2e^{-9}	1,331e^{-3}±869,1e^{-6}	1,006e^{-6}±268,4e^{-9}	1,411e^{-3}±904,8e^{-6}	1,089e^{-6}±547,1e^{-9}	1,366e^{-6}±808,1e^{-9}
L12		4,314±694,5e^{-3}	4,181±541,9e^{-3}	11,91±8,615e^{-3}	78,01±7,693e^{-3}	23,84±7,811e^{-3}	27,06±139e^{-3}
rm13	ohm	4,154±446,7e^{-3}	7,194±564,3e^{-3}	165,6±10,26	50,03±1,472e^{-3}	72,76±4,65e^{-3}	181,4±4,148
rk14	ohm	103,4±8,512	101,8±9,71	2,966±522e^{-3}	16,53±3,315e^{-3}	7,893±5,84e^{-3}	4,632±614,8e^{-3}
ym15	S*s^a	32,57e^{-3}±2,846e^{-3}	57,31e^{-3}±3,809e^{-3}	1,522± 94,05e^{-3}	532,7e^{-3}±53,87e^{-3}	841,4e^{-3}±68,82e^{-3}	1,996±155,2e^{-3}
a16		867,6e^{-3}±52,02e^{-3}	1±8,14e^{-3}	908,9e^{-3}±1,1e^{-3}	939,4e^{-3}±15,22e^{-3}	1±10,5e^{-3}	999,3e^{-3}±14,23e^{-3}

Çizelge 5..12. 3. pile ait eşdeğer devre elemanlarının döngüsel değerleri (f)

Parametreler	Birim	155.döngü	160.döngü	165.döngü
Ra	ohm	3,364±744,8e^{-3}	2,101±941,4e^{-3}	2,32±866,5e^{-3}
Re	ohm	14,06±383,9e^{-3}	12,87±601,7e^{-3}	13,61±745,3e^{-3}
Yo7	S*s^a	1,122e^{-3}±581,3e^{-6}	3,014e^{-3}±886,2e^{-6}	1,936e^{-3}±651,4e^{-6}
a8		621,1e^{-3}±57,76e^{-3}	409,3e^{-3}±28,69e^{-3}	479,6e^{-3}±34,31e^{-3}
Rk	ohm	7,596±621,1e^{-3}	11,63±508,5e^{-3}	9,798±395,3e^{-3}
C11	F	1,547e^{-6}±395,6e^{-9}	1,325e^{-6}±774,8e^{-9}	1,269e^{-6}±640,5e^{-9}
L12		1,027±67,84e^{-3}	37,55±9,599e^{-3}	30,34±3,124e^{-3}
rm13	ohm	137,8±212,6e^{-3}	414,6±21,58	87,17±5,671
rk14	ohm	3,535±500,8e^{-3}	1,094±56,95e^{-3}	4,551±783,7e^{-3}
ym15	S*s^a	1,547±238,4e^{-3}	5,214±271,4e^{-3}	987,6e^{-3}±63,35e^{-3}
a16		948,9e^{-3}±39,79e^{-3}	998,3e^{-3}±2,77e^{-6}	945,3e^{-3}±1,656e^{-3}

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Lityum iyon piller pek çok alanda kullanılabilen önemli bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Kullanılacağı sistemlerde pilin iç yapısının anlaşılması ve sisteme uygun olarak seçilmesi verimlilik için büyük önem teşkil etmektedir. Pillerin optimizasyonunun ve çevrim ömrü iyileştirmesinin sağlanabilmesi adına yapılan çalışmalar gelecek teknolojiler için temel oluşturacaktır.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmada; üç adet lityum iyon pil sırasıyla 5 mA, 2,5 mA ve 1 mA değerinde deşarj akımları uygulanarak şarj-deşarj döngüsüne tabi tutulmuştur. 5 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 1.pil çevrim ömrünü 60 döngüde tamamlarken, 2,5 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 2.pil 105 ve 1 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 3.pil ise 165 döngüde çevrim ömürlerini tamamlamışlardır.

Grafiklerde görüleceği üzere, üç pile ait ilk 60 döngüde elde edilen anot, katot ve elektrolit dirençlerinin ortalamaları sonucu 1.pil en düşük çevrim ömrüne sahip olmasına karşın diğer pillere kıyasla yer yer daha düşük ya da diğer pillere ait direnç değerlerine yakın direnç değerlerine sahiptir. Bunun sebebi yüksek akımlarda çevrimin daha kısa sürmesi ile daha hızlı hareket eden lityum iyonlarının tabakalarda daha derine nüfuz etmeden hızla katota ya da anota ulaşması olarak yorumlanabilir. Lityum iyonlarının hızla ve daha kısa yolla negatif ya da pozitif elektrota ulaşması daha az direnç ile karşılaşmasına sebep olmuştur. Düşük akımlarda ise iyonların elektrolit arayüzeyinden geçmesi için gereken enerji bariyeri daha belirgindir. Yüksek akım uygulandığında itici gücün yüksekliği bu bariyerin daha kolay aşılmasını sağlar bu da ölçülen iç direnci düşürür. Yüksek akımlarda lityum iyonları elektrolitten geçmeye zorlanır fakat bu zorlama sonucu pilin iç yapısı hasar görür ve çevrim ömrü kısalır.

2 ve 3.pillerin sürdürebildiği 105 şarj-deşarj döngüsü kıyaslandığında; 2.pile ait anot direnci değerlerinin ortalaması 8,48 iken 3.pilde bu değer 7,12'dir, 2.pile ait katot direnci değerlerinin ortalaması 16,94 iken 3.pilde bu değer 13,575'tir, elektrolit direnci değerleri ortalaması ise 2.pilde 12,11 iken 3.pilde bu değer 11,85 olarak hesaplanmıştır. Döngü sayısı arttıkça kıyaslamalar daha netlik kazanabilmektedir. 2,5 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 2.pilin, 1 mA değerinde deşarj akımına maruz kalan 3.pile kıyasla anot, katot ve elektrolit direnç değerleri ortalamaları daha yüksektir.

Pillerin kendi içlerinde anot, katot ve elektrolit dirençlerinin değişimlerine bakıldığında bariz değişimin anot dirençlerinde olduğu ona kıyasla biraz daha az olmasına karşın katot dirençlerinde de önemli değişimler yaşandığı gözlemlenmiştir. Anotta kullanılan malzeme yapısı, döngü sayısı arttıkça oluşacak katı elektrolit ara yüzey etkisi anotta gözlemlenen direnç değişimindeki etkenler arasında gösterilebilir. Elektrolit direnci ise tüm pillerde dengeli bir dağılım göstermiştir. Sonuçlar, lityum-iyon pilin çevrim ömrünün geliştirilmesi için özellikle anot tarafında iyileştirmeye gidilebileceğini göstermektedir.

Çalışma sonucu; 1.pile ait verilere bakılarak çevrim ömrünün yüksek deşarj akımlarında çok daha hızlı iç yapı bozulmasına bağlı azaldığı düşünülmektedir. Pilin maruz kalacağı düşük deşarj akımları ile gerçekleştirilecek döngülerde pilin çevrim ömrünün daha uzun olacağı öngörülmektedir. Üç pilde de elde edilen veriler bunu destekler niteliktedir. 2 ve 3. pil verilerine dayanarak düşük deşarj akımı ile şarj-deşarj döngüsü gerçekleştirilen bir pilin iç dirençlerinin de daha düşük olacağı görülmektedir.

Çalışma sonucu lityum iyon pillerde; anot tarafı öncelikli olmak üzere anot ve katot tarafında iyileştirme çalışmaları gerçekleştirilebileceği sonucu elde edilmiştir. Deşarj akımlarının çevrim ömrüne etkisinin farklı parametreler dahil edilerek yorumlanabileceği öngörülmektedir. Deşarj akım değeri pil yaşlanması üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Lityum iyon pillerin kullanılacağı sisteme göre deşarj akımları optimizasyonunun sağlanması çevrim ömrünü bariz bir şekilde etkileyecektir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Armand, M. Axmann, P., Bresser, D. Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novak, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Zhang, H., (2020), *Lithium-ion batteries- Current state of the art and anticipated developments*, Journal of Power Sources, 479: 228708, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708.

Barre, A., Deguilhem, B., Grolleau, S., Gerard, M., Suard, F., Riu, D., (2013), *A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications,* Journal of Power Sources, 24: 680-689, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.040.

Buberger, J., Kersten, A., Kuder, M., Eckerle, R., Weyh, T., Thringer, T., (2022), *Total CO_2-equivalent life- cycle emissions from commercially available passenger cars*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 159:112158, https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112158.

Bernhart, W., (2019), *Challenges and Opportunities in Lithium-ion Battery Supply*, Eftekhari, A., Future Lithium-ion Batteries, 316-334, Royal Society of Chemistry, https://doi.org/10.1039/9781788016124-00316.

Cavaliere, D., Ikezawa, A., Okajima, T., Arai, H., (2024), *Reduced artifacts in dynamic electrochemical impedance spectroscopy applied to battery degradation analysis*, Journal of Power Sources, 621: 235316, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235316.

Chen, J.M., (2021), *Carbon neutrality: Toward a sustainable future*, The Innovation, 2(3): 100127, https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100127.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Dhillion, S., Hernandez, G., Wagner, N.P., Swensson, A.M., Brandell, D., (2021), *Modelling capcaity fade in silicon-graphite composite electrodes for lithium-ion batteries*, Electrochemica Acta, 377: 138067, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138067.

Göçmen, Ş., Göçmen, S., Cetkin, E., (2023), *A review on battery thermal management strategies in lithium-ion and post-lithium batteries for electric vehicles*, Journal of Thermal Engineering, 9(4): 1070-1091, https://doi.org/10.18186/thermal.1334238.

Hannan, M.A., Lipu, M.S.H., Hussain, A., Mohammed, A., (2017), *A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electrical vehicle applications: Challenges and recomendations*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 78: 834-854, http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.001.

Hassan, Q., Algburi, S., Sameen, A.Z., Salman, H.M., Jaszczur, M., (2023), *A review of hybrid renewable energy systems: Solar wind-powered solutions: Challenges, opportunities, and policy implications*, Results in Engineering, 20: 101321, https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101621.

Idoko, G.O., Petrescu, L., Cazacu, E., Petrescu, M.C., (2024), *Lithium-ion Battery Behaviour Considering Different Operating Parameters*, Scientific Bulletion of the University Politehnica of Bucharest, 89: 289-300.

Iurilli, P., Brivio, C., Wood, V., (2021), *On the use of electrochemical impedance spectroscopy to charactrize and model the aging phenomena of lithium-ion batteries: a critical review*, Journal of Power Sources, 505:229860, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229860.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Jahangir H., Zahirina, H., Tayebnia, M., Yavarinasab, M., Enferadi, J., Nodehi, M., Simka, W., Baghayeri, M., (2025), *Electrochemical modelling in lithium batteries: Pathaways to next- generation Power sources*, Journal of Power Sources, 654: 237833, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2025.237833.

Jenu, S., Hentunen, A., Haavisto, J., Pihlatie, M., (2022), *State of health estimation of cycle aged large format lithium-ion cells based on partial charging*, Journal of Energy Storage, 46: 103855, https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103855.

Jouhara, H., Khordehgah, N., Serey, N., Almahmoud, S., Lester, S.P., Machen, D., Wrobel, L., (2019), *Applications and thermal management of rechargeable batteries for industrial applications*, Energy, 170:849- 861, https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.12.218.

Junior, C.A.R., Sanseverino, E.R., Gallo, P., Amaral, M.M., Koch, D., Kotak, Y., Diel, S., Walter, G., Schweiger, H.G., Zanin, H., (2024), *Unraveling the Degradation Mechanisms of Lithium-Ion Batteries*, Energies, 17: 3372, https://doi.org/10.3390/en17143372.

Ketjoy, N., Mensin, Y., Mensin, P., Kaewpanha, M., Khakhu, S., Chantarapongphan, C., Sulaiman, S.I., (2025), *Development of a Degradation Model for Lifespan Prediction: A Case Study on Grid-Scale Battery Energy Storage Systems in Thailand*, Batteries, 11:429, https://doi.org/10.3390/batteries11110429.

Koech, A.K., Mwandila, G., Mololani, F., Mwanga, P., (2024), *Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review*, South African Journal of Chemical Engineering, 50: 321-339. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.09.008.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Liao, Z., Zhang, S., Li, K., Zhang, G., Habetter, T.G., (2019), *A survey of methods for monitoring and detecting thermal runaway of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 436: 226879, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226879.

Li, D., Danilov, D.L., Bergveld, H.J., Eichel, R.A., Notten, P.H.L., (2019), *Understanding Battery Aging Mechanisms*, Eftekhari, A., Future Lithium-ion Batteries, 220-247, Royal Society of Chemistry, https://doi.org/10.1039/9781788016124-00220.

Li, Y., Guo, W., Stroe, D.I., Zhao, H., Kristensen, P.K., Jensen, L.R., Pedersen, K., Gurevich, L., (2024), *Evolution of aging mechanisms performance degradation of lithium-ion battery from moderate to severe capacity loss scenarios*, Chemical Engineering Journal, 498: 155588, https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155588.

Lipu, M.S.H:, Hannan, M.A., Hussain, A., Hoque, M.M., Ker, P.J., Saad, M.H.M., Ayob, A., (2018), *A review of state of health and remaining useful life estimation methods for lithium-ion battery in electric vehicles: Challenges and recommendations*, Journal of Cleaner Production, https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.065.

Luo, G., Zhang, Y., Tang, A., (2023), *Capacity Degradation and Aging Mechanisms Evolution of Lithium-Ion Batteries under Different Operation Conditions*, Energies, 26: 4232, https://doi.org/10.3390/en16104232.

Madani, S.S., Shabeer, Y., Allard, F., Fowler, M., Ziebert, C., Wang, Z., Panchal, S., Chaoui, H., Mekhilef, S., Dou, S.X., See, K., Khalilpour, K., (2025), *A Comprehensive Review on Lithium-Ion Battery Lifetime Prediction and Aging Mechanism Analysis*, Batteries, 11:127, https://doi.org/10.3390/batteries11040127.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Moralı, U., Erol, S., (2020 a), *18650 lityum-iyon ve 6HR61 nikel-metl hibrit tekrar şarj edilebilir pillerinin elektrokimyasal empedans analizi*, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 35(1): 297-309, https://doi.org/10.17341/gazimmfd.463280.

Moralı, U., Erol, S., (2020 b), *Analysis of electrochemical impedance spectroscopy response for commercial lithium-ion batteries: modeling of equivalent circuit elements*, Turkish Journal of Chemistry, 44: 602-613, https://doi.org/10.3906/kim-1910-72.

Muenzel, V., Hollenkamp, A.F., Bhatt, A.I., Hoog, J., Brazil, M., Thomas, D.A., Mareels, I., (2015), *A Comparative Testing Study of Commercial 18650-Format Lithium-Ion Battery Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 162(8): 1592-1600, https://doi.org/10.1149/2.0721508jes.

Noura, N., Boulon, L., Jemei, S., (2020), *A Review of Battery State of Health Estimation Methods: Hybrid Electric Vehicle Challenges*, World Electric Vehicle Journal, 11: 66, https://doi.org/10.3390/wevj11040066.

Nyman, A., Zavalis, T.G., Elger, R., Behm, M., Lindbergh, G., (2010), *Analysis of the Polarization in a Li-Ion Battery Cell by Numerical Simulations*, Journal of The Electrochemical Society, 157(11): A1236-A1249, https://doi.org/10.1149/1.3486161.

Pohlmann, S., Mashayekh, A., Buberger, J. Estaller, J., Wiedenmann, A., Kuder, M., Neve, A., Weyh, T., (2025), *Correlation analysis and feature axtraction using impedance spectroscopy over aging of lithium-ion batteries*, Journal of Energy Storage, 105: 114715, https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114715.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Qi, C., Wang, H., Li, M., Li, C., Li, Y., Wei, N., Zhang, H., (2025), *Study on the Multi-Stage Evolution of Thermal Runaway and the Flammability Treshold of Gas Generation in Lithium Iron Phosphate Based on SOC Gradient*, Micromachines, 16:544, https://doi.org/10.3390/mi16050544.

Song, L., Zhou, Z., Ju, X., Wang, B., Rojas- Alva, U., Zhou, X., Yang, L., (2025), *Experimental study on thermal runaway characteristics and fire hazards of lithium-ion batteries in semi- confined space of transportation*, Journal of Energy Storage, 128: 117220, https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117220.

Soylu, E., Bayir, R., (2016), *Measurement of Electrical Conditions of Rechargeable Batteries*, Measurement and Control, 49(2): 72-81, https://doi.org/10.1177/0020294016629178.

Strielkowski, W., Civin, L., Tarkhanova, E., Tvaronaviciene, M., Petrenko, Y., (2021), *Renewable Energy in the Sustainable Development of Electrical Power Sector: A Review*, Energies, 14:8240, https://doi.org/10.3390/en14248240.

Tanchangya, T., Rahman, J., Waaje, A., Roshid, M., Islam, N., (2025), *Impact of Fossil Fuels, Renewable Energy Consumption, and Economy on Carbon Emissions in Switzerland*, Environment, Innovation and Management, https://doi.org/10.1142/S3060901125500127.

Tanim, T.R., Yang, Z., Colclasure, A.M., Chinnam, P.R., Gasper, P., Lin, Y., Yu, L., Weddle, P.J., Wen, J., Dufek, E.J., Bloom, I., Smith, K., Dickerson, C.C., Evans, M.C., Tsai, Y., Dunlop, A.R., (2021), *Extended cycle life implications of fast charging for lithium-ion battery cathode*, Energy Storage Materials, 41: 656-666, https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.001.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Teliz, E., Zinola, C.F., Diaz, V., (2022), *Identification and quantification of ageing mechanisms in Li-ion batteries by Electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta, 426: 140801, https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140801.

Varini, M., Campana, P.E., Lindbergh G., (2019), *A semi-emprical electrochemistry-based model for Li-ion battery performance prediction over lifetime*, Journal of Energy Storage, 25:100819, https://doi.org/10.1016/j.est.2019.100819.

Waldmann, T., Wilka, M., Kasper, M., Fleischhammer, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., (2014), *Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries: A Post-Mortem study*, (2014), Jounal of Power Sources, 262: 129-135, http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.112.

Wang, J., Liu, P., Hicks- Garner, J., Sherman, E., Soukiazian, S., Verbrugge, M., Tataria, H., Musser, J., Finamore, P., (2011), *Cycle-life model for graphite- LiFePO$_4$ cells*, Journal of Power Sources, 196: 3942-3948, https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.134.

Wang, T., Wang, H., Shen, X., Lu, C., Pei, L., Xu, Y., Wang, W., Li, H., (2025), *Review of Aging Mechanism and Diagnostic Methods for Lithium-Ion Batteries*, Energies, 18: 3884, https://doi.org/10.3390/en18143884.

Wang, Z., Deng, R., Wang, Y., Pan, F., (2024), *Comparison of Construction Strategies of Solid Electrolyte Interface (SEI) in Li Battery and Mg Battery- A Review*, Molecules, 29:4761, https://doi.org/10.3390/molecules29194761.

Wu, Y., Keil, P., Schuster, S.F., Jossen, A., (2017), *Impact of Temperature and Discharge Rate on the Ageing of a LiCoO$_2$/LiNi$_{0.8}$Co$_{0.15}$Al$_{0.05}$O$_2$ Lithium-Ion Pouch Cell*, Journal of Electrochemical Society, 164(7): A1438, https://doi.org/10.1149/2.0401707jes.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Xu, X., Wang, S., Wang, H., Hu, C., Jin, Y., Liu, J., Yan, H., (2017), *Recent progresses in the suppression method based on the growth mechanism of lithium dendrite*, Journal of Energy Chemistry, https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.11.010.

Xu, X., Yu, C., Tang, S, Sun, X., Sı, X., Wu, L., (2019), *State-of-Health Estimation for Lithium-Ion Batteries Based on Wiener Process With Modeling the Relaxation Effect*, IEEE Access Vol. 7, 105186, https://doi.org/10.1109/ACCESS.2019.2923095.

Zhang, Z., Ji, C., Liu, Y., Wang, Y., Wang, B., Liu, D., (2024), *Effect of Aging Path on Degradation Characteristics of Lithium-Ion Batteries in Low-Temperature Environments*, Batteries, 10:107, https://doi.org/10.3390/batteries10030107.