

## PİL VE BATARYALARIN ÖMÜRLERİ

Taşınabilir cihazların vazgeçilmez enerji kaynakları olan piller bünyelerindeki aktif maddelerin kaybı ve istenmeyen kimyasal veya fiziksel değişimlerin sonucunda ömürlerini nihayetinde tüketirler.

Ömür kavramını ay veya yıl olarak tanımlamaktan ziyade, çevrim ömrü olarak ifade etmek daha doğru olacaktır. Buna göre bir şarj (doldurma) ve bunu takiben yapılacak bir deşarj (boşaltma) işleminin karşılığına bir çevrim denilmektedir. Tek kullanımlık veya diğer bir ifadeyle şarj edilemeyen türdeki pillerin çevrim ömrünün bir olduğunu rahatlıkla söyleyebiliriz. Buna karşılık şarj edilebilir tip pillerde 500-1500 çevrime ulaşılması mümkün olabilmektedir. Her bir çevrim sonucunda pil başlangıçta sahip olduğu nominal enerji kapasitesini bir miktar kaybeder ve kapasite başlangıca nazaran %60-70'e düştüğü zaman o cihaz için pil ömrünü tamamlamıştır. Pil ömrü tanımlamasında iç direnç kavramı da geçerlidir. Piller kullanıldıkça iç dirençleri yükselmeye başlar ve genellikle iç direnç başlangıca nazaran 1,3 - 2,0 misli arttığında pilin ömrü tamamlanmıştır. Ancak iç direnç ölçümü zor olduğundan, ömür tespitinde çevrim sayısının esas tutulması genellikle kabul edilmektedir.

Belirtilmesi gereken diğer bir husus, yukarıda tanımlanan çevrim sayısı kavramında pillerin tam şarjlı durumdan tamamen deşarj edilmiş duruma geçmeleri esas tutulmuştur. Eğer deşarj işlemleri tam yapılmayıp kısmi olarak gerçekleştirilirse çevrim ömrü çok daha uzun olacaktır.

Piller, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine geri dönüşümlü veya geri dönüşümsüz olarak çevirebilen elektro kimyasal cihazlardır. Bu dönüşüm esnasında istenilen kimyasal reaksiyonlara paralel olarak, maalesef istenmeyen bazı yan reaksiyonlarda oluşur ve bu yan reaksiyonlar pilin aktif maddelerini negatif yönde etkiler. Aktif kütlelerin bu şekilde etkilenmesi, aktif kütlede azalma olmasa dahi, zaman içerisinde elektroliti tutan bölmenin çeperlerinde meydana gelen istenmeyen fiziksel ve kimyasal değişimler pil ömrünün ayrıca kısılmasına yol açar.

Pillerin ömrünü kısaltan dahili ve harici etkenler aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır.

### Sıcaklık

Pil bünyesindeki gerilim ve sıcaklık farklılıkları kimyasal reaksiyonları etkileyen en önemli faktörlerdir. Sıcaklık arttıkça kimyasal reaksiyonların hızı da artar. Bu nedenle sıcaklık artışı pil performansını arttırıcı bir neden olarak görülse de, istenmeyen reaksiyonların da paralel biçimde artması sonucunda pil ömründe kayıplar ortaya çıkar. Diğer taraftan, pillerin depolama esnasındaki raf ömürleri ve şarjlarını muhafaza etme özellikleri önemli ölçüde bahis konusu istenmeyen bu yan reaksiyonlara bağlıdır. Ayrıca bu tür reaksiyonlar elektrotların pasifleşmesine, korozyona ve bünyeden gaz çıkışı artışına yol açarlar. Genelde pil sıcaklığının 10°C artması kimyasal reaksiyon hızının ikiye katlanması demektir. Dolayısıyla 30°C sıcaklıkta 1 saat görev yapabilen bir pil 15°C sıcaklıkta 2 saat hizmet ömrüne sahip olacaktır. Sıcaklık etkisini göstermek için verilebilecek en bariz örnek, nikel-metalhidrit (NiMH) pilleridir. Bahis konusu piller depolama esnasındaki sıcaklık artışından çok etkilenirler. Yapılan testlerde NiMH pillerinin 45°C sıcaklıktaki sürekli depolamalar sonucunda kapasitelerinin %60'ını kaybettikleri görülmüştür. Bütün pil türleri için her 10°C'lik sıcaklık artışının pillerdeki kendiliğinden ortaya çıkan şarj kaybı hızını iki misli arttırdığı bir gerçektir ve yukarıdaki açıklamalardan da sıcaklık artışının pillerin baş düşmanı olduğu rahatlıkla söylenebilir.

## **Basınç**

Pillerin iç basıncındaki değişmelerin etkileri yalnız sızdırmaz tip pillerde görülür. Sızdırmaz tabirinden, pillerin içerden dışarıya veya dışardan içeriye herhangi bir türdeki gaz, sıvı, vs.'yi geçirmeme özelliğine sahip olmaları anlaşılır.

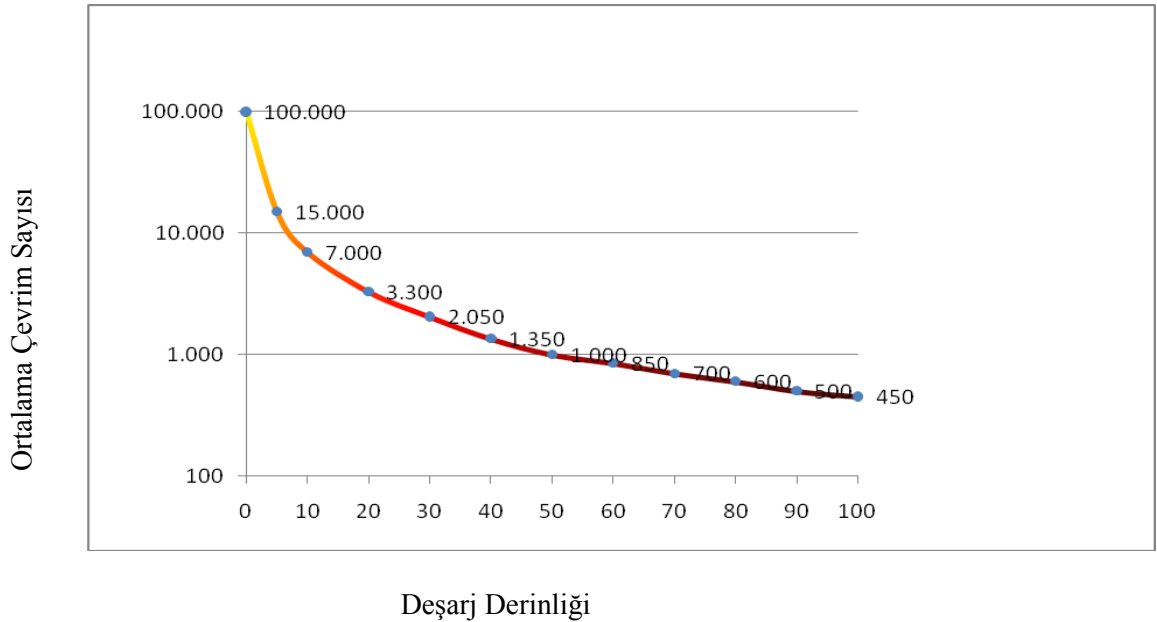
İç basıncın artması genellikle sıcaklık artışı sonucunda ortaya çıkar. Pil bünyesinden yüksek akımların çekilmesi veya çevre sıcaklığının yüksek olması aktif kütleyi teşkil eden kimyasal maddelerde şişme ve genişleme meydana getirir ve bunun sonucunda da iç basınç artar. Aşırı şarj akımları da sıcaklık artışına yol açarlar ve bunun aşırı seviyelere ulaşması durumunda ise iç basınç çok yükselerek, gaz çıkışına sebebiyet verilir.

Pil iç basıncının çok yükselmesi pil bünyesinde mekanik hasarlarada yol açabilir. Örneğin kısa devreler oluşması, şekil değişiklikleri, şişmeler ve sonuçta pil dış kabının parçalanması gibi.

Sızdırmaz türdeki pillerde basınç artışları sonucunda ortaya çıkan gaz basıncını düşürmek ve gazları dışarıya atmak üzere emniyet ventili tabir edilen mekanizmalar pil bünyesine yerleştirilmiştir. Gövdeleri çelik olan nikel-kadmiyum ve nikel-metalhidrit piller için bu tür ventiller özellikle çok önemlidir.

## **Deşarj Derinliği**

Pillerde çevrim ömrü ile şarj derinliği arasında logaritmik bir bağlantı mevcuttur ve şarj derinliği azaldıkça çevrim ömrü uzar. Bahis konusu bağlantıyı gösteren bir grafik aşağıda verilmiştir.

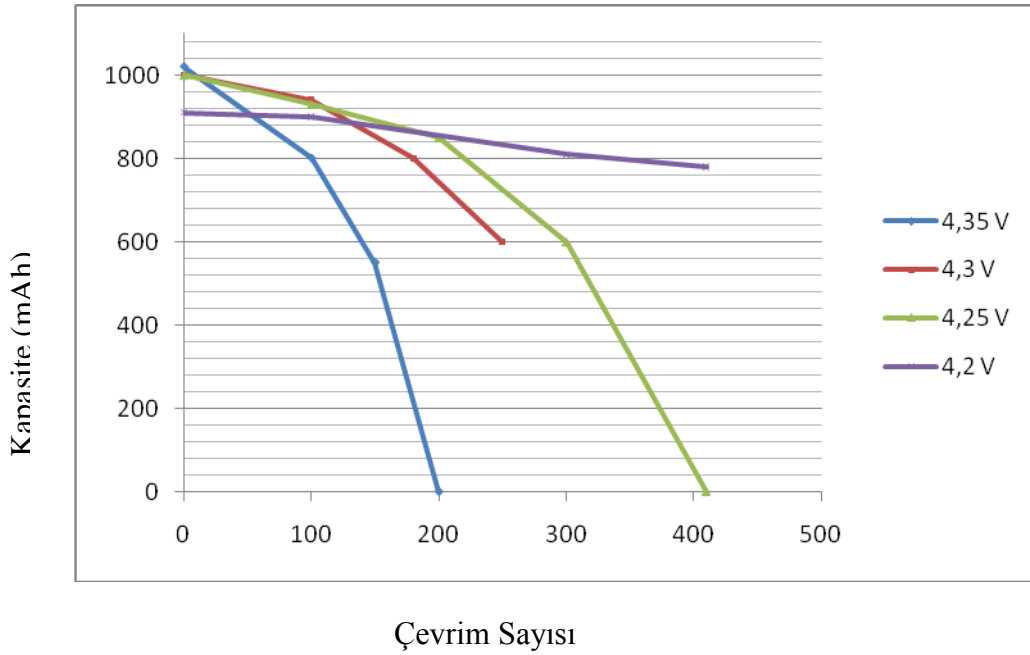


Yukarıdaki bağlantı bir çok pil çeşidi için geçerlidir ve bu özelliklerden yararlanılarak bir çok ürün çeşidinde çevrim ömrünü uzatmak mümkün olmuştur. Örneğin genellikle lityum-iyon pillerinin kullanıldığı cep telefonlarında deşarj derinliğini %25-30 dolaylarında tutarak çevrim

ömrünü 5-6 misli arttırmak mümkündür. Düşük deşarj akımları ve flaş şarjların uygulandığı mikro-uygulamalarda ise 300.000 – 500.000 çevrim ömürleri elde edilebilmektedir.

### **Sari Seviyesi**

Bazı pil sistemlerinde mesela lityum pillerinde, şarj akım seviyesinin sınırlandırılması çevrim ömrünün uzamasına yol açar. Diğer bir deyişle bu tür pillerde tam şarj yerine, kısmi şarj uygulamaları avantajlıdır. Aşağıdaki grafikte lityum-iyon pillerinin değişik şarj sonu gerilimlerinde ortaya çıkan çevrim ömürleri gösterilmiştir.



### **Gerilim**

Şarj edilebilir türdeki piller, içlerindeki kimyasal maddelerin türüne bağlı olarak belirli bir çalışma gerilim seyrini gösterirler. Pillerin öngörülen gerilim sınırları dışına çıkmaları pil içersinde istenmeyen kimyasal reaksiyonların başlamasına yol açar. Tam şarjlı durumdaki bir pilin aktif kütlesi pilin kullanımı için hazır duruma gelmiştir ve bu durumdaki pile daha fazla enerji yüklenmesi pilin ısınmasına, geri dönüşümü mümkün olmayan kimyasal reaksiyonların başlamasına ve neticede performans kaybına neden olur. Şarj işleminin daha da sürdürülmesi sıcaklık ve iç basınç artışı sonucunda pilin parçalanarak veya patlayarak zehirli gazlar salınımı ve yangına sebebiyet verecektir. Aynı şekilde pillerin belirlenen deşarj sonu gerilimlerinin altında çalışmaları da aktif kütlelerinde kayıplara yol açabilmektedir.

Nikel-metalhidrit pillerinin 0,2 volt seviyesindeki aşırı şarja sürekli tabi tutulmalarının çevrim ömürlerini yaklaşık %40 mertebesinde kısalttığı belirlenmiştir. Aynı şekilde 0,3 volt'luk aşırı şarjlar lityum-iyon pillerinin ömrünü %66 oranında azaltabilmektedir.

### **Yaşlanma**

Pil bünyesindeki elektrolit maddesi ve elektrotların başlangıçtaki kristal yapıları, üreticinin bu maddelere uyguladığı üretim proseslerine ve elektrotlar üzerinde gerçekleştirilen kaplama işlemlerine bağlıdır. Piller cihazlarına yerleştirildiğinde, kullanım profili kullanıcı tarafından belirlenir. Pil ömrü boyunca bünyedeki malzeme kompozisyonlarında istenilmeyen değişiklikler olmasa dahi, aktif maddelerin mikro yapılarında yavaş yavaş değişiklikler ortaya çıkar ve bu değişimler hep negatif yönlüdür. Neticede pilin hizmet veremez duruma gelmesi kaçınılmazdır.

Pillerin yaşlanma sürecinde aktif kütlelerinin hem kimyasal ve hem de kristal yapısı değişir. Bu süreçte daha büyük kristallerin oluştuğu ve elektrotlar üzerinde metal partiküllerinin biriktiği görülür. Bahis konusu değişimler sonucunda;

- Kristal yapıdaki büyümeler pilin iç direncini arttırdığından, pil kapasitesi düşmeğe başlar.
- Kristal yapısındaki değişiklikler ve metal partiküllerinin oluşması elektrotların bir nevi şişmesine yol açar. Bu durum elektrolit ve separatör maddeleri üzerindeki basıncı arttırdığından, elektrotlar birbirlerine yaklaşmağa başlar ve neticede pilin kendiliğinden deşarj olma özelliği artar.
- İleri aşamalarda kristal yapı değişiklikleri ve metal partiküllerin oluşumu separatör maddesinin de delinmesine sebebiyet verecektir. Bunun sonucunda çok yüksek oranlarda şarj kayıpları ve kısa devrelerin oluşması kaçınılmazdır ve bu da pillerde geri dönüşümü mümkün olmayan ömür kayıpları demektir.

### **Stres**

Lityum-iyon pillerinde şarj ve deşarj aşamalarında lityum iyonlarının elektrot bünyelerine girişi ve çıkışı zamanla elektrotların şişmesine veya büzülmesine sebep olur. Bu işlemlerin sürekli tekrarlanması elektrotların yapısının zayıflamasına yol açar ve neticede elektrotların akım ileten elemanlarla bağlantısı azalacağından, pil şişmeğe başlar. Pil bünyesinde oluşan bu tür stresler pilin şarj tutma kapasitesini azalttığı gibi, sonuçta pil ömrünün de tamamlanmasına yol açar.

Elektrotların şişme veya büzülme dereceleri elektrot olarak kullanılan malzemelerin cinsine çok bağlıdır. Örneğin lityum kobalt oksit tipi elektrotlarla %9-11 oranında hacim artışları görülürken, pil ömrü de yavaş yavaş kısalmağa başlar. Buna karşılık lityum demir fosfat elektrotları ile hacim değişiklikleri negatiftir ve bu nedenle daha uzun çevrim ömürleri elde edilebilir.

### **Hafıza Etkeni**

Hafıza etkeni olarak bilinen oluşum yalnız şarj edilebilen pillerde görülür. Nikel-kadmiyum pilleri bir önceki deşarj seviyesini hatırlama özelliğine sahiptirler ve hemen bir sonraki şarj işleminde de bu seviyeye ulaşacak şarjı kabul etme eğilimindedirler. Nikel-metalhidrit pillerinde ise hafıza etkeninin şiddeti daha düşüktür. Hafıza etkeninin temel nedeni düşük seviyeli deşarjların (sığ deşarjlar) üst üste tekrarlanması sonucunda pil elektrotlarının kristal yapısının değişmesi, büyümesi ve bilahare pil iç direncinin artarak, kapasite düşüklüğünün ortaya çıkmasıdır. Düşük akımlarla yapılan uzun süreli şarj işlemleri (trickle şarj) ve yüksek sıcaklıklardaki şarjlar da hafıza etkenine yol açarlar. Lityum iyon pilleri ile hafıza etkeni yaşanmaz.

Hafıza etkeni çoğu kez geri dönüşümlüdür ve oluşan büyük kristaller eski yapılarına döndürülerek, pilin normal kapasitesini elde etmek mümkündür. Bunun için pillerin birkaç kez kontrollü biçimde zayıf akımlarla 1,0 volt altına kadar deşarj edilmeleri ve sonra tekrar tam şarjlı duruma getirilmeleri yeterlidir. Kapasitelerini önemli ölçüde kaybetmiş pillerde hafıza etkeni bu prosesle silinmeyebilir ve tam aksine pilin kendiliğinden deşarj olma özelliği artabilir. Bu duruma gelmiş pil artık kullanılmamalıdır. Çok uzun sürelerle depolamada kalmış pillerde de tembellik etkisi görülür ve bu gibi durumlarda yukarıda belirtilen birkaç deşarj/şarj çevrimi ile pilleri orijinal kapasitelerine döndürmek mümkündür.

### **Elektrolit Kaybı**

Pillerde elektrolit kaybı, pilin sızdırmazlığını sağlayan kısımlarının yıpranması ile ortaya çıkar. Sızdırmazlık ne kadar iyi olursa olsun, uzun sürede elektrolit maddesi içersindeki solventlerin

geçirgenliği artar ve neticede pil kurumaya başlar. Bu durum pillerin kuru bir atmosferde veya çok sıcak ortamlarda tutulması ile de hızlanır.

Ancak elektrolit kaybı yalnız fiziksel bir oluşum değildir. Elektro-kimyasal sistemdeki çözümler ve aktivitesi olmayan diğer maddelerin oluşumu da elektrolit kaybına yol açabilir. Piller bünyesinde meydana gelebilecek korozyon, gaz çıkışları ve buharlaşmalar bunlara örnektir ve bu gibi oluşumlar sonucunda pilin kapasitesini kaybetmesi kaçınılmazdır.

### **Basınç Ventilleri**

Bu günün modern teknolojileri ile üretilen pillerde elektrolit kaybını önlemek üzere çok iyi sızdırmazlık koşulları yaratılmış durumdadır. Ancak çelik gövdeli nikel-kadmiyum ve nikel-metalhidrit pillerinin bünyesinde meydana gelebilecek aşırı basınç artışları sonucunda oluşacak gazları dışarı atmak üzere, lastik veya plastikten yapılmış ventiller (tıpalar) bulunur. Yüksek Basınçlara ulaşıldığında bu ventiller açılarak gazlar dışarıya atılır ve bu suretle çelik dış gövdenin parçalanması önlenmiş olur. Ancak bu gaz çıkışları esnasında bir miktar aktif maddenin de dışarıya atılması söz konusu olduğundan, pilin kapasitesinin etkilenmesi ve düşmesi görülebilir. Ventili açılmış pilin ağırlığının orijinal pil ağırlığı ile mukayesesi sonucunda pilden ne miktarda elektrolit kaybı olduğunu tespit etmek mümkündür.

### **Akma (Sızıntı)**

Çinko-karbon tipi pillerin kullanımında akma olayları geçmiş yıllarda zaman zaman görülmüştür. Bu tür pillerde dış gövde çinkodur ve aynı zamanda pilin negatif elektrotunu da bu gövde oluşturur. Deşarj işlemi sırasında çinko gövde elektro-kimyasal reaksiyona girdiğinden, zamanla yenilerek incelmeğe başlar ve neticede bir noktadan delinir. Bunun sonucunda da pil bünyesinden dışarıya elektrolit sızıntısı başlar. Böyle bir oluşum neticesinde pilde kapasite kaybı meydana geldiği gibi pilin üst ve alt kısımlarında akıntılar görülür. Akıntı durumu pilin + ve - kutuplarında korozyon demektir. Gelişmiş malzeme ve tekniklerin kullanıldığı günümüzün üretimlerinde çinko-karbon pillerinde akma olayı asgariye indirilmiştir.

### **Üretim Hataları ve Toleranslar**

Aynı kimyasal yapıda, aynı ölçülerde ve aynı elektrik kapasitelerine sahip, ancak farklı üreticiler tarafından imal edilmiş pillerin aynı cihazda kullanılmaları esnasında farklı performansların elde edildiği bilinen bir gerçektir.

Üretici firmalar bu farklılıkları asgari seviyede tutma çabaları gösterebilirler dahi, aktif maddeyi teşkil eden kimyasalların kalitelerinin farklı oluşu ve farklı kaynaklardan temin edilmiş olmaları kaçınılmazdır. Bunun sonucunda da aktif maddelerin konsantrasyonu ve bünyelerindeki gayri safiyelerin seviyesi pil gerilimini, iç direnci ve kendiliğinden deşarj olma özelliklerini farklı kılan en önemli faktörleri teşkil eder.

Pillerin bünyelerinde yer alan çeşitli metal, plastik, karton, vs. gibi parçaların ölçüleri ve bu parçaların konumları da pil performansını ve ömür sürecini etkileyebilir. Bu gibi parçalar üzerindeki yüzey hataları, pürüzler, çapaklar ve parçaların zamanla yerlerinden oynamaları bir süre sonra kısa devrelere sebep olabilir. Bahis konusu parçaların pilin üretim aşamasında tam yerlerinde olmamaları ise pilin içersine yeterli miktarda elektrolit maddesi doldurulamamasına yol açar. Elektrot yüzeylerinin pürüzsüz olmaları da performans açısından önemlidir.

### **Kapasite Eşleştirilmesi**

Gerek şarj edilebilen ve gerekse şarj edilemeyen pillerden iki veya daha fazlası seri veya paralel bağlanılarak nominal gerilimi veya kapasiteyi katlamak mümkündür. Bu şekildeki oluşumlara batarya bloğu veya kısaca batarya denilmektedir. Bataryayı teşkil eden her bir pilin

performans karakteristiği bir diğerinden farklıdır. Bu durum yukarıda da belirtildiği üzere, üretim aşamasında meydana gelen farklılıklardan, batarya bünyesindeki sıcaklık değişimlerinden ve her bir pilin diğerlerine göre farklı ömür sürecine sahip olmasından ötürüdür. Dolayısıyla özellikle şarj edilebilen pillerden oluşturulmuş bataryalarda her bir pilin şarj kabul seviyesi bir diğerinden farklı olabilmektedir. Neticede batarya içersinde en zayıf, yani en düşük kapasiteye sahip olan pil diğer pillerden önce tam şarjlı duruma geçer ve hemen akabinde de aşırı şarj ortamı oluşmaya başlar. Aşırı şarjın sürekli olması o pilin ısınması, iç basıncın artması, aktif kimyasal kütleinin hacimce gelişmesi, gaz oluşumlarının başlaması, vs. demektir. Şarj/deşarj çevrim sayıları arttıkça batarya içersindeki en zayıf pil ömrünü diğer pillere nazaran daha önce tamamlar ve bu durum bataryanın genel performansını etkileyeceğinden, bir noktadan sonra batarya görev yapamaz duruma gelir. Aynı oluşum pillerindeşarj aşamasında da gerçekleşir.

Yukarıda belirtilen durumu önlemek bakımından ve bir tedbir olarak, batarya oluşturulmadan önce pillerde kapasite eşleştirilmesi prosesi gerçekleştirilir. Her bir pilin enerji kapasitesinin bir diğerine nazaran farklı olduğu gerçeği göz önünde tutularak, kapasite farklılıkları %3-5 mertebesinde değişen pillerle bataryanın oluşturulması, yani aynı batarya içersindeki pillerin mümkün olduğu kadar yakın kapasitelere sahip olmaları ilerde doğabilecek sorunları büyük ölçüde önleyecektir.

## **SONUC**

Pil ve batarya kullanımlarında ömrü etkileyecek çok farklı faktörlerin bulunduğu yukarıdaki açıklamalardan rahatlıkla anlaşılır. Ancak özetle şu hususlara muhakkak riayet edilmesi önemle tavsiye edilir :

1. Pillerden öngörülen değerin üzerindeki şiddetlerde akımların çekilmemesi,
2. Pillerin kısa devrelere maruz bırakılmaması,
3. Pillerin aniden aşırı yüklere tabi tutulmaması,
4. Pillerin çok düşük veya çok yüksek sıcaklıklarda kullanılmaması veya depolanmaması,
5. Pillerin yalnız üreticisi tarafından tavsiye edilen şarj cihazı ile şarj edilmesi,
6. Pillerin aşırı şarjlara uzun sürelerle tabi tutulmaması,
7. Pillerin aşırı seviyelere kadardeşarj edilmemesi (sıfır volt veya negatif gerilimlere ulaşılmaması),
8. Pillerin darbelere, şoklara, titreşimlere, vs. tabi tutulmaması,

Savaş ARNA  
Kimya Y. Mühendisi

Kaynakça .

- Taşınabilir Piller ve Bataryalar – Savaş Arna / Mart 2007
- [www.mpoweruk.com](http://www.mpoweruk.com)