

Gelecek Lityum-Hava Bataryalarında: 800 Kilometrelik Batarya...

LİTYUM-İYON BATARYALAR KULLANIM DIŞI*

Winfried W. Wilcke, Ho-Cheol Kim

Genellikle insanlar gün içerisinde araba kullanmak istedikleri için bütün gece bataryaları doldurmaları gerekebilir. Bu nedenle, 800 km ya da 500 millik bir uzaklık, Ar-Ge Projesi Battery500'un hedefi olarak belirlenmiştir. Bu proje, 2009 yılında San Jose/Kaliforniya'daki IBM Almaden Araştırma Merkezi'nde başladı; Avrupa, Asya ve ABD'deki ticari ve akademik katılımcılarla çokuluslu bir ortaklık haline gelerek büyüdü. Proje metal hava teknolojisi üzerine dayanmakta olup; günümüzün en gelişkin teknolojisi lityum-iyon bataryadan daha fazla enerjiyi belli bir kütle halinde batarya içinde depolayabilmektir. Henüz ticarileştirme sürecinden uzak olmakla birlikte bu bataryaların gelecekte arabalarda kullanılabilmesi için yeterince gelişme kaydedildi.

Elektrik motorları arabalar için ideal uygunlukta bir güç kaynağıdır. Hafif ve son derece güçlüdür; yüzde 90'ı aşan verim sağlar; karmaşık şanzıman gerektirmez ve yol alma sırasında büyük moment üretir. Buna karşılık, içten yanmalı motorlar yüksek devirde dönünceye kadar büyük moment üretmezler.

İdeale yakın bir sistem oldukları ileri sürülmesine rağmen, elektrikli arabaların en büyük sorunu bataryalarının düşük enerji hacmidir. Benzin, kilogram başına yaklaşık 13 bin vat saat (Wh) toplamasına karşılık, en iyi lityum-iyon hücreleri yalnızca 250 Wh/kg depolar. Buna ek olarak, aktarım çubukları, soğutma sistemleri, batarya yönetim sistemleri ile birlikte tamamlayıcı batarya ekipmanlarının kütlesi ve bütün sistemin enerji yoğunluğu yarıya kadar düşer. Benzinin ham enerji yoğunluğunun yüzde 1'i gibi az bir bölümünü bataryalar sağlar.

Benzin ve bataryaların enerji yoğunluğu arasındaki bu büyük fark, rekabetçi elektrikli arabalar üretiminin olanaksız olduğunu gösteriyor olmasına rağmen Tesla Model S'in başarısı bunun yapılabileceğini ortaya koymuştur. Elektrikli arabaları üstün kılan önemli bir etken batarya enerjisinin tekerleklerdeki hareket ettirici güce dönüştürülmesiyle sağlanan, ABD'deki benzin yakıtlı arabaların ortalama verimliliğinin hemen hemen 6 katı olan yüksek verimliliklerdir. Bunun yanında elektrikli araç üreticilerinin, tasarımlarına uygun olarak sığdırabilecekleri en büyük ve ağır bataryayı koymalarına rağmen, yine de 500 millik uzaklık hedefini yakalamaları olası değildir. Sonuç olarak, elektrikli araç bataryalarının 800 km'lik menzile erişmesi için lityum-iyon hücrelerinin enerji yoğunluğunun en az iki katına ulaşması gerekmektedir.

Maliyet, en az enerji yoğunluğu kadar önemlidir. Günümüz bataryaları, kilovat saat (kWh) başına 200-300 dolara mal olmaktadır ki ortalama bir kWh başına 5 ya da 6 km giden bir arabanın 800 km'lik uzaklığı kat edebilmesi için 30 bin dolar ile 45 bin dolara mal olacak 150 kWh'lık bir bataryaya ihtiyacı olacaktır. Bu teknoloji gerçekten yerleşecekse kWh başına fiyatın en fazla 100 dolara düşmesi zorunludur. Bu fiyat noktasında arabaların enerji tüketimi ve bakımındaki daha düşük işletme maliyetleri ile birlikte böylesi duyarlı bir aracı kullanmanın verdiği memnuniyet piyasada başarıyı getirecektir.

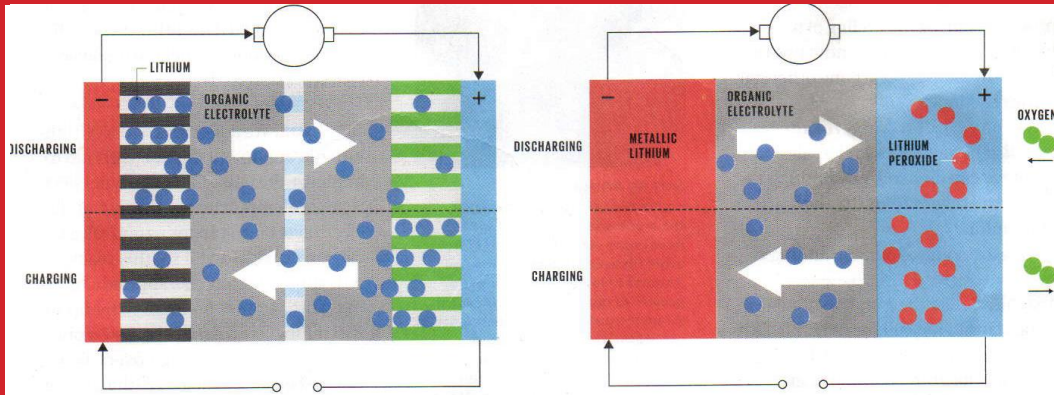
Bununla birlikte bu 800 km'lik menzile sahip bataryayı nasıl bulacağız? Öncelikle, son teknoloji ürünü lityum-iyon bataryalardan başlayalım.

ELEKTROT İÇERİSİNDE YA DA ÜZERİNDE

Bir lityum iyon batarya, lityum iyonları elektrotun içine koyar; bir lityum hava bataryası ise daha hafif elektrotlara izin vererek elektrotun en üstündeki lityum ve oksijeni birleştirir.

Lityum iyon bir batarya, lityum iyonları bir elektrottan diğerine paralel yapar, bu hareketin yönü bataryanın yüklenmesine ya da boşaltılmasına bağlıdır. İyonlar, enterkalasyon olarak adlandırılan bir süreçte elektrotun atomik katmanları arasına yerleşir. Batarya kapasitesi, hacme yani elektrot kütlesine bağlıdır.

Lityum hava bataryası, lityum iyonları elektrot yüzeyinde oksijenle tepkimeye sokarak lityum peroksit oluşturur. Şarj etme tepkimeyi tersine çevirir. Kimyada, bataryanın kapasitesi elektrotun hacmine değil, yüzey alanına bağlıdır. Çok hafif bir elektrotun, yüksek enerji yoğunluğu oluşturarak çok fazla enerji depolayabilmesinin nedeni de budur.



* Bu çalışma, IEEE Spectrum Dergisi'nin Mart 2016 sayısında yayımlanmıştır.

Geleneksel ya da enterkalasyon (eklemlenmiş) lityum iyon bataryalar, kurşunlu bir sistemdir. Bu sistem bir elektrottan yapılmış grafitte (anot-pozitif elektrot) ve tipik olarak kobalt, nikel ya da mangan gibi geçişli metallerin çeşitli oksitlerinden yapılmış karşıt elektroda (katot) sahiptir. Her iki elektrot da çözülmüş lityum tuzları içeren sıvı organik elektrolit içerisine batırılmıştır. Bu elektrolitte, lityum iyonlar bir elektrottan diğerine hareket eder; geçiş yönü bataryanın yüklenmesine ya da boşaltılmasına bağlıdır. Elektrolite batırılmış olan elektrotlar arasında, kısa devre yapmalarını engelleyen gözenekli bir polimerik (çoğuz) ayırıcı bulunmaktadır. İyonlar kendilerini elektrot materyalin atom katmanları arasına yerleştirir. Enterkalasyon olarak bilinen bu süreç tersine çevrilebilirdir ki bu da yeniden şarj edilmeye izin verir.

Elektrotlar, bir dış devre yoluyla bağlanırsa, elektronlar ekli dış devre üzerinden akarken, lityum-iyonlar negatif elektrottan pozitif elektrota geç eder. Böylece batarya boşalır. Dıştan uygulanan bir gerilim iyon akışını tersine çevirecek, batarya yeniden yüklenecektir. Batarya kapasitesi, enterkalasyon için ne kadar malzeme bulunduğuna bağlıdır. Diğer bir deyişle, batarya kapasitesi hacimle, yani anot ve katot kütlesiyle ilgilidir.

Ancak metal hava bataryaları, enterkalasyondan ziyade gerçek bir elektrokimyasal tepkime kullanır. Daha açık bir şekilde, metali lityum olarak kabul edersek, bataryanın boşaltılması sırasında metalik lityum anot, lityum iyonları serbest bırakır; bunlar elektrolit boyunca hareket eder ve katottaki oksijenle birleşerek lityum peroksit (Li_2O_2) biçimini alırlar. Geleneksel bir lityum iyon bataryada olduğu gibi, batarya içerisindeki lityum iyon akışını dengelemek için elektronlar dışsal yük devresi boyunca akar. Lityum peroksit; üç katılımcının (lityum iyon, elektron ve oksijen) karşılaştığı ve tepkimeye girdiği gözenekli karbon katot yüzeyinde birikir. Tepkime bir yüzeyde meydana geldiği için, katodun hacmi ya da kütlesi, çok geniş bir yüzeye sahip olmadıkça önemli değildir. Bu batarya türünün bu derece yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının en temel nedeni de budur.

Yeniden yükleme, bu olayların sırasını tersine döndürür: Dışarıdan uygulanan bir gerilim lityum peroksidi parçalar, oksijen çevreye dağılır ve metal iyonlar elektron kazandıkları anoda geri geç ederler ve böylece yeniden metal kütlesine dönüşürler.

Bu genel ilke, birkaç farklı metale uygulanabilir. Lityum hava, sodyum hava ve potasyum hava kendilerini yeniden şarj edebildiklerinden olabilecek sistemlerdir. Çinko, magnezyum, demir ya da alüminyum gibi daha ağır metallerin şarj edilmesi çok zor olduğundan, dikkate alınmamaktadır.

Çalışmamız lityum ve sodyum üzerine odaklanmaktadır. Öncelikle daha fazla enerji depolama kapasitesine sahip olan lityumla başlayalım. Dışarıdan gelen pek çok kimyasal tepki bu hücreler içindeki maddeleri dağıtır. Bu yan etkileri anlamak için, bu hücrelerin döngüsü sırasında tüketilen ve üretilen gazları titizlikle ölçeriz. Bunun için, IBM Almaden Araştırma Merkezi'nde yaptığımız karmaşık diferansiyel elektro-kimyasal kütle spektrometresini kullanırız. Bu benzer araştırmalardaki gaz ölçmeye yönelik sekiz istasyonu ön plana çıkarır.

Bize gerçekte temel kavrayışları veren de bu ölçüm olmuştur. Örneğin, ilk lityum hava hücrelerinin şarj olurken, boşaltım boyunca harcadıklarına oranla çok daha az oksijeni serbest bıraktıklarını göstermiştir (Deneylerin çoğunda hava yerine kuru oksijen kullandık).

İdeal bir hücrede, boşaltım sırasında harcanan oksijen miktarı şarj edilirken serbest bırakılan miktara tamamıyla eşit olmalıdır. Bulgumuz bu nedenle olumsuz bir durumu ortaya çıkarı-

yordu; çünkü şarj etmede Li_2O_2 'nin parçalanması sırasında serbest kalan oksijenin çoğunun bizzat hücrenin bileşenlerine, özellikle elektrolite saldırıyor olduğunu göstermekteydi. Hücreler şarj olmuyor, yalnızca kendi kendini yok ediyordu!

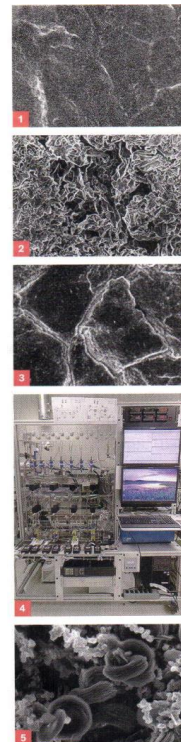
Zürih'teki IBM kardeş laboratuvarımızın yardımıyla, deneyler ve bilgisayar benzetimleri ile bu parazit tepkinin kaynağını bulduk. Temel sorunun organik elektrolitimiz olduğunu ve parçalandığını tespit ettik. Bu andan itibaren, sorunu çözmek için epeyce yol aldık. Son hücrelerimiz şarj olduğunda, yeni elektrolitimiz boşaltım sırasında aldığı oksijenin çoğunu serbest bırakmaya olanak verdi. Bunun yanında, varlıkları hala en az bir parazit tepkimenin göstergesi olduğu için, hücre döngüsü sırasında üretilen hidrojen ve suyu da dikkatlice gözlemledik.

Şimdiye kadar boşaltımı kuramsal olarak maksimumdan daha az sınırlandırabilmiş olmamıza rağmen, 200 yüklem-boşaltım (şarj-deşarj) döngüsü elde edebildik.

Temel bulgularımızdan bazıları şunlardır:

ANOT: Standart bir lityum iyon hücresindeki grafit anottan farklı olarak, metalik lityum anotlarımızın yüzeyleri, şarj etme sırasında dendrit adı verilen yosunsu ya da ağacimsi yapıları büyütürken, önemli ölçüde değişmektedir. Bu dendritler tehlikelidir, çünkü hücreye kısa devre yapabilecek anot ve katot arasında iletken yollar meydana getirmektedir.

Lityum iyonların kaynakları ve anot arasına özel bir ayırıcı koyarak dendrit oluşumunu sınırlandırma konusunda büyük bir başarı elde ettik. Bu ayırıcı, nanometre ölçekte gözenekler içeren bir katmandan (hem organik hem de inorganik maddeleri denedik) oluşmaktadır. Bu, iyon akımların akışını tek düzenli bir şekilde dağıtmak için yeterince küçüktür ve böylece dendrit oluşumu bastırılır. Standart bir ayırıcı ile yalnızca bir kaç döngüden sonra bile dendritler oluşurken, bu nano gözenekli ayırıcı ile yüzlerce döngü için metal pürüzsüz kalmaktadır. İyon iletken camları polimer bir matrisle (çok parçalı bir ara dolgu) birleştiren diğer membran (ayırıcı) bile daha iyi çalışmaktadır.



ÇOK PÜRÜZLÜ DEĞİL: Elektrotlar arasında basit bir ayırıcı olan bir lityum anot, ilk aşamada pürüzsüzdür (1), fakat 10 boşaltım-yükleme döngüsünden sonra yüzeyi pürüzlü hale gelir. Bu durum tehlikeli dendritlerin büyüdüğünü gösterir. (2) Bu makalenin yazarları, nano gözenekli bir ayırıcı kullandıkları zaman, yüzey aynı sayıdaki döngüye rağmen düzgün kalmıştır. (3) Yazarlar gazları yönlendirerek lityum hava bataryasındaki tepkimeleri bir kütle spektrometresiyle incelediler. (4) Lityum ve oksijen arasındaki ana tepkime, elektron mikroskopunda simit benzeri yapılar olarak görünen lityum peroksidi üretti. (5)

Neyse ki elektrikli bir aracın büyük bataryası binlerce değil de yüzlerce döngü gerektirir. Örneğin, 500 mil menzilli bir aracın, 200 bin millik (yaklaşık 320 bin km) ömür süresince yalnızca 400 kere tam şarj edilmesi gerekir.

ELEKTROLİT: Kullandığımız gelişmiş elektrolit çözücü moleküller, hücrenin çalışması sırasında üretilen oksijen ve diğer bileşenler tarafından parçalara ayrılabilir. Henüz ticari olarak kullanışlı lityum hava hücreleri için yeterince sağlam olan bir çözücü bulamadık, ancak oldukça iyi çalışan bir çözücü karışımı elde ettik.

KATOT: Şarj sırasında elektrolitlerin parçalanmasını hızlandıran ve karbondioksit açığa çıkaran istenmeyen katalitik etkiyi en az indirmek için, karbon katodumuza çok az miktarda LiNO_2 (lityum nitrat) ekledik. Buna rağmen, bu tepkime; uygulanan yükleyici gerilimin (şarj gerilimi) bataryanın çalışma geriliminden hala 700 milivolt (mV) daha yüksek olmasını gerektirmektedir. Bu derece yüksek bir aşırı gerilim elektrik verimliliğini azaltır; bu yükleme sırasında bataryaya pompalanan, şarjın boşaltılması sırasında geri dönen enerjinin dağılımıdır. Her ne kadar düşük karbon katotla elde edilenden daha iyi olsa da (1200 mV üzerinde), pratik kullanım için hala çok yüksektir. Karbonla metal oksiti değiştirdiğimizde de benzer sonuçlar aldık.

KATALİZÖRLER: Metal hava bataryalarında bilinçli olarak kullanılan katalizörlerin olumlu ve olumsuz yanları çoğu bilimsel tartışmanın konusudur. Katalizörler genellikle aşırı gerilimde belirgin bir azalmaya neden olurlar, ancak net bir fayda iddia etme noktasında son derece ihtiyatlı olmalıdır; çünkü katalizörler genellikle elektrolitlerin yok olmasını hızlandırır. Aynı zamanda kuramsal çalışmalarımız, lityum oksijen tepkimesindeki enerji hareketinin her iki yönde oldukça düşük olduğunu göstermektedir. Bu sebeple katalizörlere gerek yoktur.

HAVA HAZIRLAMA: Bu cihazlara lityum hava hücreleri diyoruz, aslında çoğunlukla kuru oksijen gazlarını kullanıyoruz. Buradaki vurgu "kuru" kelimesindedir; çünkü bunu kullanılabilir yapmak için nitrojene değil yalnızca havadaki su buharını ve karbondioksiti yok etmeye ihtiyacımız var. Ticari bir bataryada bunu yapmak adına, bu teknolojinin enerji avantajını korumak için yeterince hafif, verimli ve güvenilir bir hava temizleme sistemi yaratmak üzere önemli bir mühendislik çabası ortaya koymamız gerekmektedir.

Bir başka göze çarpan mühendislik görevi ise, çok daha büyük hücreler için nasıl ölçeği arttıracağımız ve bunları özel olarak hazırlanmış bir batarya yönetim sistemi içeren çok hücreli bölme ve takımlar içerisine nasıl entegre edeceğimizdir. Orijinal hücrelerimiz kabaca 13 milimetre boyunda, 76 mm çapında olup, 100'e 100 mm ölçülerinde olan sürümleri test ediyoruz.

Projenin tümü, yüksek özgül enerji yoğunluğu (birim kütle başına enerji) elde etme amacıyla harekete geçirilmiştir.

Gelinen durumda lityum-oksijen tepkimesi, 3 bin 460 Wh/kg'lık kuramsal enerji yoğunluğuna sahiptir ve bu değer herhangi bir lityum-iyon enterkalasyon kimyasının kuramsal sınırından çok daha yüksektir. Uygulamadaki enerji ise, tepkimenin parçası olmayan hücre bileşenleri tarafından verilen atıl kütle yüzünden hem enterkalasyon hem de metal-hava yapısı için kuramsal değerlerden çok daha düşük olmaktadır. Bunlar arasında elektrolit, hücre kılıfı, akım kolektörleri (toplayıcıları) ve ayırıcı bulunmaktadır. Ayrıca bir lityum hava bataryası hücredeki ortam havasını kullanma hazırlamak için

ihtiyaç duyulan makinenin atıl kütlelerini de içermektedir. Arabalar için lityum-hava bataryalarında uygulanabilir bir gelişme sağlamayı zorlu bir görev haline getiren mühendislik sorunları bunlardır.

Lityum-hava teknolojisini yapmak bir yana lityum-oksijen teknolojisi için uygulanabilir enerji yoğunluğunu belirtmek için bile çok erkendir. Bu sayılar mühendislik detaylarına bağlıdır ve proje hali hazırda malzemelerin ve kimyanın temel bilimi üzerine odaklanmıştır. Ancak, öncelikle elde edilen sonuçlar umut verici niteliktedir. Örneğin ham karbon katot materyalinde 15 kWh/kg değerinde özgül bir enerji yoğunluğu ölçtük. Ancak önceden belirtmiş olduğumuz gibi uygulamada enerji yoğunluğu, hücre içerisindeki diğer bileşenlerin tümünün kütle oranında büyük ölçüde azalacaktır. Bugün için uygulanabilir şekilde ulaşılabilir olduğumu düşündüğümüz en iyi tahminimiz hücre seviyesinde 800 Wh/kg düzeyindedir. İlk uygulanabilir metal-hava bataryalar; otobüslerde, kamyonlarda ve hava temizleme makinesinin kütlelerini daha kolay bir şekilde barındırabilecek olan diğer büyük araçlarda kullanılabilir. Ancak bu teknoloji aile araçlarına ulaştığında en köklü değişim gelecek; bugünün elektrikli araçları menzil sorununu ortadan kaldırırken insanlığı benzine bağımlılıktan ve benzinin neden olduğu çok sayıda sorundan kurtaracaktır.

SODYUM: Daha Az Enerji Daha Fazla Kararlılık

Sodyum-hava bataryalar, lityum-hava yapısdakinden daha düşük bir enerji yoğunluğuna sahip olsa da bir başka ilgi çekici olasılık olarak değerlendirilmektedir. Yalnızca bir elektron kullanan ve böylece sodyum peroksit yerine bir süperoksit üreten tepkimenin yapısı daha düşük enerji ile sonuçlanır.

Bu, enerji yoğunluğunu anlamda iki kat azaltmaktadır. Bu tepkimenin kuramsal özgül enerjisi yaklaşık olarak kilogram başına 1.100 vat saattir. Diğer yandan sodyum-hava bataryalar, lityum-hava bataryalardan daha etkili bir şekilde doldurulmaktadır, çünkü çok düşük aşırı gerilime sahiptir (700 mV yerine 20mV'tan daha düşük). Sonuç olarak çalışırken gerilimin 3 volttan düşük seviyelerde tutulması olasıdır; bu şekilde de lityum hava sisteminde gözlemlenen yıkıcı oksidasyon ve kayda değer ölçüdeki elektrolit yıkımından bileşenler korunur. Bunu, verimlilik değerlerini yüzde 98'in üzerinde ölçerek kanıtlanmış bulunmaktayız. Bu sonuçlar döngü sırasında iyi bir güvenilirlik sağlanmasına olanak vermektedir: 50 döngünün ardından hücrenin kapasitesi esasen değişmez. Üstesinden gelinmesi gereken bazı teknik sorunlar bulunmaktadır. Örneğin, aynı güçteki bir piston motorun soğurduğu havaya benzer bir hava akımı gerektiren lityum hava bataryalarına göre; oksidasyonun mahiyetinden dolayı sodyum-hava bataryalar, iki kat kadar fazla hava soğurmaktadırlar. Ayrıca, küçük bir sodyum parçasının şiddetli bir şekilde su ile tepkimeye geçtiği yüksek kimyasal tepkisinin dikkate alınması gerekir. Buna nazaran lityum nadir bulunmaktadır ve ucuz değildir. Ancak sodyum en az sofrata kadar yaygındır ve pahalı değildir. Sodyum-hava hücrelerinde kullanılan malzemeler lityum-iyon batarya için kullanılan malzemelerden on kat daha ucuzdur. Uzun vadede ise lityum-metal bataryaları en iyi performans vadetmektedir; ancak güvenilirlik, düşük maliyet ve buna rağmen özgül enerji sağlanması açısından sodyum-hava teknolojisi bugünün bataryaları ile daha uzak gelecekte yapılacak bataryalar arasında bir köprü görevi görebilir. ■