

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM HAVA PİLLERDE ENERJİ DEPOLAMA
VE YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Ahsen AKBULUT ULUDAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi A. Suna ERSES YAY

Ocak 2021

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİTYUM HAVA PİLLERDE ENERJİ DEPOLAMA
VE YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ**

DOKTORA TEZİ

Ahsen AKBULUT ULUDAĞ

Enstitü Anabilim Dalı : ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 11 / 01 /2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Dr. Öğr. Üyesi
Aliye Suna ERSES YAY
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr.
İ. Ayhan Şengil
Üye**

**Prof. Dr.
Ahmet ALP
Üye**

**Prof. Dr.
Nihal BEKTAŞ
Üye**

**Doç. Dr.
Miraç ALAF
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Ahsen Akbulut Uludağ

2021

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanmasında her türlü imkânı sağlayan değerli danışmanım Sayın Dr. Öğretim üyesi Aliye Suna ERSER YAY'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini bir an olsun eksik etmeyen, sevgiyle beni yetiştiren annem Ayşe AKBULUT'a ve sevgi, şefkat ve tecrübesiyle bana destek olan, yolumu aydınlatan hem hocam hem babam Prof. Dr. Hatem AKBULUT'a tüm kalbimle teşekkür ederim. Hayat arkadaşlığı boyunca benden anlayış ve desteğini esirgemeyen kıymetli eşim Onur ULUDAĞ'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

Tez çalışması boyunca benden desteğini ve tecrübesini esirgemeyen LİPGUM SARGEM (Sakarya Üniversitesi Lityum pil geliştirme ve uygulama merkezi) ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde gerçekleştirilen çalışmaları 314508 numaralı hibe anlaşması altında (STABLE-Stable elektrikli araçlar için yüksek-kapasiteli uzun çevrim ömürlü lityum hava pilleri) projesi kapsamında destekleyen Avrupa Birliği Yedinci Çerçeve Programına (FP7) teşekkür ederim.

Doktora tezim, hayatımın her aşamasında tüm güçleri ile yolumu aydınlatan, beni her zaman destekleyen, sevgi ve anlayışlarıyla sarıp cesaretlendiren kıymetli anne ve babama ithaf edilmiştir.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
PİLLER.....	10
2.1. Pil Çeşitleri.....	15
2.1.1. Birincil (şarj edilemez) piller.....	15
2.1.2. İkincil (şarj edilebilir) piller.....	16
BÖLÜM 3.	
LİTYUM-HAVA (OKSİJEN) PİLLERİ.....	24
3.1. Hava Katot.....	27
3.2. Lityum Metal Anot.....	30
3.3. Elektrolit.....	32
3.3.1. Aprotik/susuz elektrolitler.....	35
3.3.2. Sulu elektrolitler/hibrit elektrolitler.....	41
3.3.3. Katı hal elektrolitler.....	42
3.3.4. Polimer-seramik nanokompozit elektrolitler.....	43

3.4. Lityum Tuz Kriterleri.....	46
 BÖLÜM 4.	
YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ	48
4.1. Yaşam Döngüsü Analizi Tanımı.....	49
4.2. Yaşam Döngüsü Analizi Tarihçesi.....	51
4.3. Yaşam Döngüsü Analizi Metodolojisi.....	53
4.3.1. Amaç ve kapsam tanımı.....	54
4.3.1.1. Hedef tanımlanması.....	55
4.3.1.2. Kapsam tanımlanması.....	56
4.3.2. Yaşam döngüsü envanter analizi.....	58
4.3.3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi.....	60
4.3.4. Yaşam döngüsü yorumu.....	65
4.4. Yaşam Döngüsü Veri Tabanları ve Yazılımları.....	65
 BÖLÜM 5.	
PİL TEKNOLOJİSİNDE YENİ GELİŞMELER VE YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ UYGULAMALARI	66
5.1. Pil Teknolojisi.....	66
5.2. Pillerin Yaşam Döngüsü Analizi.....	72
 BÖLÜM 6	
METARYAL VE METOT	79
6.1. Li-O ₂ Pillere Ait Deneysel Çalışmalar.....	79
6.1.1. Elektrolitlerin hazırlanması.....	81
6.1.2. Elektrokimyasal test hücresi hazırlama.....	83
6.1.3. Elektrokimyasal testler.....	84
6.1.3.1. Çevrimsel (dönüşümlü) voltametri (CV) testleri.....	84
6.1.3.2. Galvanostatik şarj ve deşarj testleri.....	87
6.1.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS).....	88
6.1.4. Karakterizasyon Analizleri.....	91
6.1.4.1. Raman spektroskopisi.....	92

6.1.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	93
6.2. Li-O ₂ Pillere Ait YDA Çalışması Genel Metodu.....	95
6.2.1. Hedef ve kapsam.....	95
6.2.2. YDA envanter analizi.....	98
6.2.3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi.....	104
6.2.4. Kullanım aşaması.....	106
6.2.4.1. Batarya ağırlığını taşımak için gerekli ekstra güç ihtiyacı.....	106
6.2.4.2. Şarj/deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı.....	106
6.2.5. Modelleme.....	107
6.2.6. Boyut seçimine göre batarya dizaynı.....	108
6.2.6.1. Seri bağlı hücre ve modül sayısı.....	108
6.2.6.2. Batarya kapasitesi ve mesafe.....	108
6.2.6.3. Batarya ve paketin geri kalanının ağırlığı.....	109
6.2.6.4. Kaynaktan tekere, bataryadan tekere enerji tüketimi ve servis ömrü.....	110
6.2.6.5. Çevrim sayısı ve elde edilen güç (delkWh).....	111
6.2.6.6. Hassasiyet analizi.....	113
6.2.6.7. Kullanım aşaması.....	113

BÖLÜM 7

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA	116
7.1. Pil Testi Deneysel Bulguları.....	116
7.1.1. Çevrimsel (döngüsel) voltametri (CV) testleri.....	116
7.1.2. Galvanostatik şarj vedeşarj testleri.....	118
7.1.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri.....	125
7.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri.....	129
7.1.5. Raman spektroskopisi.....	134
7.2. Yaşam Döngüsü Analizi Sonuçları.....	138
7.2.1. Küresel ısınma potansiyeli (GWP).....	139
7.2.2. Abiyotik kaynakların tüketim potansiyeli (ADP).....	145

7.2.3. İnsan toksisitesi.....	150
7.2.4. Hassasiyet analizi.....	157
 BÖLÜM 8	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	165
8.1. Sonuçlar.....	165
8.2. Öneriler.....	169
 KAYNAKLAR.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	171
	183



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
ADP	: Abiyotik kaynakların tüketim potansiyeli
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
BM	: Birleşmiş milletler
BYS	: Batarya yönetim sistemi
CH ₄	: Metan
CTUh	: Karşılaştırmalı toksik birim-insan
CO ₂	: Karbondioksit
CV	: Çevrimsel voltametri
DOD	: Deşarj derinliği
EIS	: Elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EMITFSI	: 1-etil-3-metil imidazolyum-bis(triflorometilsülfonil)imid
EPA	: ABD Çevre koruma kurumu
EV	: Elektrikli araç
GDL	: Gaz difüzyon tabakası
Gt	: Gigaton
IL	: İyonik sıvı
ILCD	: Uluslararası Referans Yaşam Döngüsü Veri Sistemi
IPCC	: Uluslararası iklim değişikliği paneli
ISO	: Uluslararası standartlar kuruluşu
kWh	: kilowatt.saat
Li ₂ CO ₃	: Lityum karbonat
Li ₂ O	: Lityum oksit
Li ₂ O ₂	: Lityum peroksit
LISICON	: Lityum süper iyonik iletken malzeme
LiPF ₆	: Lityum heksaflorofosfat

LiTFSI	: Lityum triflorometilsülfonilimid
mA	: Miliamper
mAh	: Mili amper saat
mm	: Milimetre
μm	: Mikrometre
nm	: Nanometre
N ₂ O	: Azot oksit
OCV	: Açık devre potansiyeli
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
PC	: Polipropilen karbonat
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEO	: Polietilen oksit
PHEV	: şarj edilebilir hibrit araç
PVDF	: Polivinilidenflorit
PVDF-HFP	: Poly (vinylidene flüoride-co-hexafluoropropylene)
R	: Direnç
RTIL	: Oda sıcaklığı iyonik sıvısı
Sb	: Antimon
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SETAC	: Çevre toksikolojisi ve kimyası topluluğu
SiO ₂	: Silisyum dioksit
SOC	: batarya şarj durumu
TEGDME	: Tetra etilen glikol dimetil eter
UNEP	: Birleşmiş milletler çevre programı
V	: Voltaj
YDA	: Yaşam döngüsü analizi
Wh	: Watt.saat
XRD	: X-ışınları kırınım difraksiyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Küresel sıcaklık artışı tahminleri.....	3
Şekil 1.2	Atmosferdeki CO ₂ gaz emisyonu.	3
Şekil 1.3.	2017 yılı sera gazı emisyonu sektörel dağılımı.	4
Şekil 1.4.	1970-2010 yılları taşıma kaynaklı sera gazı emisyon değerleri.....	4
Şekil 1.5.	Ülkelere ait yıllık şarjlı binek araç satışları.....	6
Şekil 2.1.	Şarj edilebilir lityum iyon pile ait şarj-deşarj mekanizması.....	10
Şekil 2.2.	Mineral yağ içinde lityum metali.....	13
Şekil 2.3.	Pillerin pratik ve teorik enerji yoğunlukları.....	19
Şekil 2.4.	Bir metal hava pi hücresi yapısı ve çalışma prensibine ait şema.....	19
Şekil 2.5.	Metal hava pil çeşitleri.....	20
Şekil 3.1.	Lityum hava pil hücresi.....	24
Şekil 3.2.	O ₂ 'nin muhtemel parazitik reaksiyonlarının şematik gösterimi (Li ⁺ 'ya sahip LiO ₂ , çözücüler ve anyonların Li ₂ O ₂ ve / veya Li-O ₂ hücrelerinde yan ürünlere yol açtığı anyonlar.)	25
Şekil 3.3.	Lityum hava pillerinin performansını etkileyen sınırlayıcı faktörler.....	27
Şekil 3.4.	Li-hava pilindeki 0.2 mA cm ⁻² 'lik bir akım yoğunluğunda Li anot ve hava katodunun voltajları.....	29
Şekil 3.5.	(a) Şarj edilebilir pillerde Lityum Metali sınırlayıcı faktörler, (b) Lityum ayrılma/birikme işlemi şematik gösterimi	31
Şekil 3.6.	Lityum hava pillerinde kullanılan elektrolit tipleri.....	33
Şekil 3.7.	Yaygın olarak kullanılan polimerlerin yapısal formülleri. Kırmızı çizgiler Li ₂ O ₂ ile reaksiyona girdiğinde tercihen ayrılan bağları göstermektedir	44
Şekil 3.8.	Nanopartikül kompozit polimer elektrolitte lityum iyon transferinin şematik çizimi.....	46

Şekil 4.1.	YDA aşamaları.....	50
Şekil 4.2.	YDA'nın uygulama alanlarına göre kullanım sıklığı.....	50
Şekil 4.3.	Yaşam döngüsü analizi metodolojik çerçeve.....	54
Şekil 4.4.	Bir ürünün yaşam döngüsüne ait girdi ve çıktılar.....	59
Şekil 4.5.	Etki değerlendirmesi aşamaları.....	61
Şekil 6.1.	MBRAUN LABstar Glovebox.....	81
Şekil 6.2.	EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri.....	83
Şekil 6.3.	Lityum hava test hücresi montajının şematik gösterimi.....	84
Şekil 6.4.	Literatürdeki bazı çalışmalara ait CV eğrisi örnekleri.....	85
Şekil 6.5.	CV eğrilerinin genel kullanım şekilleri.....	86
Şekil 6.6.	Gamry marka reference 600 ve referenve 3000 model potensiyostat/galvanostat cihazları.....	86
Şekil 6.7.	Galvanostatik şarj/deşarj testlerinin yürütüldüğü MTI-BST8-MA elektrokimyasal analiz cihazı.....	87
Şekil 6.8.	EIS ölçümü ve veri toplama sistemi.....	89
Şekil 6.9.	Tipik bir Nyquist grafiği ve evreleri.....	89
Şekil 6.10.	Elektrot yüzeyinde yük transfer reaksiyonu için eşdeğer devre modeli diyagramı.....	90
Şekil 6.11.	RAMAN RXN1 spektroskopi cihazı.....	93
Şekil 6.12.	Taramalı elektron mikroskobu bileşenleri.....	93
Şekil 6.13.	Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu.....	94
Şekil 6.14.	YDA sistem sınırları.....	96
Şekil 6.15.	Batarya paketinin içeriği ve birleştirilmesi.....	102
Şekil 7.1.	İlavesiz TEGDME-LiPF ₆ elektrolitine ait 5 çevrimlik CV değerleri.....	117
Şekil 7.2.	İlavesiz TEGDME-LiPF ₆ elektrolitine ait kapasite-voltaj eğrisi.....	118
Şekil 7.3.	PVDF ilaveli elektrolitlere ait kapasite-voltaj eğrileri.....	119
Şekil 7.4.	PVDF ve nanoseraamik partikül ilaveli elektrolitlere ait kapasite- voltaj eğrileri.....	120
Şekil 7.5.	Elektrokimyasal testler sonucu elde edilen karşılaştırmalı kapasite- çevrim sayısı grafiği	123
Şekil 7.6.	Nyquist eğrileri için fitlenmiş eşdeğer devre modeli.....	125

Şekil 7.7. Pil hücrelerine ait empedans spektrumları.....	126
Şekil 7.8. Çevrim sonrası grafen / %30 α -MnO ₂ katodun yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.....	130
Şekil 7.9. Grafen/%30 α -MnO ₂ katot çevrim öncesi ve çevrim sonrası Raman spektrum grafiği.....	134
Şekil 7.10. İlaveli pil hücrelerinde kullanılan katotlara ait Raman spektrum grafikleri.....	136
Şekil 7.11. %1 PVDF batarya KIP sonuçlarına proses katkıları (kg CO ₂ -eş/km).....	141
Şekil 7.12. %1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃ batarya KIP sonuçlarına proses katkıları (kg CO ₂ -eş/km).....	142
Şekil 7.13. %1 PVDF + %0,5 SiO ₂ batarya KIP sonuçlarına proses katkıları (kg CO ₂ -eş/km).....	143
Şekil 7.14. %1 PVDF batarya AKTP sonuçlarına proses katkıları (kg Sb-eş/km).....	148
Şekil 7.15. %1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃ batarya AKTP sonuçlarına proses katkıları (kg Sb-eş/km).....	149
Şekil 7.16. %1 PVDF + %0,5 SiO ₂ batarya AKTP sonuçlarına proses katkıları (kg Sb-eş/km).....	149
Şekil 7.17. Seçili bataryalara ait insan toksisite grafiği.....	150
Şekil 7.18. %1 PVDF batarya insan toksisitesi-kanser etkisi grafiği.....	152
Şekil 7.19. %1 PVDF batarya insan toksisitesi-kanser dışı etki grafiği	153
Şekil 7.20. %1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃ batarya insan toksisitesi-kanser etkisi grafiği.....	154
Şekil 7.21. %1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃ batarya insan toksisitesi-kanser dışı etki grafiği.....	154
Şekil 7.22. %1 PVDF + %0,5 SiO ₂ batarya insan toksisitesi-kanser etkisi grafiği.....	155
Şekil 7.23. %1 PVDF + %0,5 SiO ₂ batarya insan toksisitesi-kanser dışı etki grafiği.....	156
Şekil 7.24. Seçili bataryalara ait ülke bazında toplam KIP grafiği.....	158

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	25 °C’de sulu çözeltilerdeki standart elektrot potansiyelleri. (SHE’a karşı Volt)	11
Tablo 2.2.	Yaygın olarak kullanılan birincil piller.....	16
Tablo 2.3.	Sulu alkalın elektrolitle hazırlanmış bazı metal hava hücrelerine ait elektrokimyasal reaksiyonlar.....	21
Tablo 3.1.	Elektrolit tiplerine göre lityum hava piller.....	34
Tablo 3.2.	Sulu olmayan lityum hava pillerinde çoğunlukla kullanılan elektrolit çözücülerine ait fiziksel özellikler.....	40
Tablo 3.3.	Sulu elektrolitler ve çözünürlük değerleri.....	41
Tablo 4.1.	Yaygın olarak kullanılan yaşam döngüsü etki kategorileri.....	62
Tablo 4.2.	Çevre etki kategorileri ve parametre eşdeğer birimleri.....	63
Tablo 4.3.	Çevresel etki değerlendirme metodolojileri.....	64
Tablo 6.1.	Hazırlanan elektrolitlerin bileşenleri.....	82
Tablo 6.2.	Li-O ₂ pilde bulunan malzemeler.....	99
Tablo 6.3.	Li-O ₂ pil üretim modeli.....	101
Tablo 6.4.	1 kg BYS, paket ve soğutma sistemi malzeme bilgisi.....	104
Tablo 6.5.	Nissan Leaf elektrikli araç batarya özellikleri.....	107
Tablo 6.6.	10 Ah’lık Li-O ₂ pil hücrelerine ait özellikler.....	107
Tablo 6.7.	DOD ve çevrim sayısı arasındaki ilişki.....	112
Tablo 6.8.	Ülkelere ait elektrik verileri.....	113
Tablo 6.9.	25 kWh lityum hava bataryaya ait özellikler.....	115
Tablo 7.1.	Eşdeğer elektrik devresinde fitlenmiş çevrim öncesi ve çevrim sonrası direnç değerleri.....	125
Tablo 7.2.	Seçili bataryalara ait önemli özellikler.....	139
Tablo 7.3.	Seçili bataryalara ait GWP verileri (kg CO ₂ -eş/km).....	140

Tablo 7.4.	Farklı lityum iyon batarya teknolojilerinin EV ve PHEV için KIP etkisi (gr CO ₂ -eş/km).....	144
Tablo 7.5.	Seçili bataryalara ait ADP verileri (kg Sb-eş/km)	147
Tablo 7.6.	Seçili bataryalara ait insan toksisitesi-kanser etkisi verileri (CTUh).....	151
Tablo 7.7.	Seçili bataryalara ait insan toksisitesi-kanser dışı etki verileri (CTUh).....	151
Tablo 7.8.	%1 PVDF batarya ülke bazında KIP sonuçları (kg CO ₂ -eş/km)...	159
Tablo 7.9.	%1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃ batarya ülke bazında KIP sonuçları (kg CO ₂ -eş/km).....	160
Tablo 7.10.	%1 PVDF + %0,5 SiO ₂ batarya ülke bazında KIP sonuçları (kg CO ₂ -eş/km).....	160

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum Hava Pilleri, TEGDME, Polimerik ve İnorganik Katkılar, Çevrim Ömrü, Kararlılık, Yaşam Döngüsü Analizi, Emisyon, Küresel Isınma

Lityum hava piller, teorik olarak günümüzün en iyi lityum iyon pil teknolojilerinden en az 10 kat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle, elektrikli araçlarda egzoz emisyonlarını düşürecek bir teknoloji ortaya çıkarabileceği beklentisi doğmuştur. Bu pillerin teorik kapasitesi yüksek olmasına rağmen pratikte elde edilebilen kapasite ve enerji yoğunluklarının geliştirilmesi için araştırmalar sürdürülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, laboratuvar ölçeğinde üretilen Li-hava pillerden elde edilen veriler kullanılarak, içten yanmalı motorlu taşıtlara ve diğer pil teknolojilerine kıyasla lityum-hava pillerin çevresel etkilerini analiz ederek avantaj ve dezavantajlarını ortaya koymaktır. Bu tez çalışmasında, hava geçirgen katodun lityum oksit ile tıkanmasını önlemek ve lityum metal anot stabilitesini sağlayabilmek için TEGDME+LiPF₆ elektrolite PVDF polimer ve Al₂O₃, SiO₂ nano seramik partikül ilaveleri yapılmıştır. Nikel köpük üzerine kaplanmış grafen/α-MnO₂ nanokompozit, hava geçirgen katot olarak kullanılmıştır. ECC-Air test hücrelerinde cam elyaf separatör, lityum metal ise anot olarak kullanılmıştır. Hücreler 2,15-4,25 V'luk bir voltaj aralığında test edilmiştir. Sonuçlar, ağırlıkça %1 PVDF ve %0,5 Al₂O₃, %0,5 SiO₂ seramik nanopartikül ilavelere sahip hibrit elektrolitlerin, hücrenin stabilitesini, şarj-deşarj kapasitesini ve çevrim verimini arttırdığını göstermiştir. Elektrokimyasal çevrim testlerinden sonra, katot morfolojileri reaksiyon ürünlerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu SEM ve Raman analizleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışma kapsamında, Lityum hava pillerin üretimi, teknolojisinin gelişimi ve kullanımının Yaşam döngüsü Analizi (YDA) yapılarak incelemek ve geleceğin enerji depolama teknolojilerinden olacak batarya teknolojisini geliştirmek ve çevresel açıdan yönlendirmek amacı güdülmüştür. Lityum hava hücreleri, ham madde üretimi, katot imalatı, hücre hazırlanması, batarya birleştirilmesi ve bataryanın elektrikli bir araçta kullanılma süreçleri göz önüne alınarak analiz edilmiştir. Fonksiyonel birim olarak içten yanmalı motorlu araçlarla ve diğer pil teknolojileri ile mukayesenin kolay olabilmesi için “1km başına çevresel etki” ortak paydası tercih edilmiştir. YDA etkileri, küresel ısınma potansiyeli, abiyotik kaynakların tükenmesi ve insan toksisitesi açısından ölçülmüştür. YDA sonucunda, bataryanın çevresel etkilerinin büyük oranda pil hücresi için katot üretimi esnasında ihtiyaç duyulan yüksek elektrik enerjisinden kaynaklandığı tespit edilmiştir. Henüz araştırmaların başında olunan lityum hava pil teknolojisinin, fosil yakıtlar ile çalışan içten yanmalı motorlardan daha düşük emisyon değerine sahip olduğu tespit edilmiştir.

ENERGY STORAGE AND LIFE-CYCLE ASSESSMENT IN LITHIUM AIR BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Lithium Air Cells, TEGDME, Polymeric and Inorganic Additives, Cycle Life, Stability, Life Cycle Assessment, Emission, Global Warming

Since lithium air batteries theoretically have at least 10 times higher energy density than today's best lithium-ion battery technology, the expectation has arisen that they can create a technology that will reduce exhaust emissions in electric vehicles. Although the theoretical capacity of these batteries is high, researches are being carried out to improve the capacity and energy density that can be obtained in practice.

The aim of this study is to analyze the environmental effects of lithium-air batteries compared to internal combustion engine vehicles and other battery technologies, and to reveal their advantages and disadvantages. In this thesis study, PVDF polymer and Al_2O_3 , SiO_2 nano ceramic particles were added to TEGDME + LiPF_6 electrolyte to prevent clogging of air permeable cathode with lithium oxide and to ensure lithium metal anode stability. Graphene / $\alpha\text{-MnO}_2$ nanocomposite coated on nickel foam was used as air permeable cathode. Glass fiber separator and lithium metal were used as anode in ECC-Air test cells. Cells were tested in a voltage range of 2.15-4.25 V. The results showed that hybrid electrolytes with additions of 1% PVDF and 0.5% Al_2O_3 , 0.5% SiO_2 by weight of ceramic nanoparticles increased cell stability, charge-discharge capacity and cycle efficiency. After the electrochemical cycle tests, scanning electron microscopy SEM and Raman analyzes were performed to determine the reaction products of cathode morphologies.

Within the scope of the study, it was aimed to examine the production, development of technology and use of Lithium air batteries by performing Life Cycle Assessment (LCA) and to develop and environmentally guide the battery technology. Lithium air cells have been analyzed considering the processes of raw material production, cathode manufacture, cell preparation, battery assembly and use of the battery in an electric vehicle. The common denominator of "environmental impact per 1 km" has been chosen as a functional unit in order to make it easy to compare with internal combustion engine vehicles and other battery technologies. LCA effects were measured in terms of global warming potential, depletion of abiotic resources and human toxicity. It has been determined that the environmental effects of the battery are largely due to the high electrical energy required during cathode production for the battery cell.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

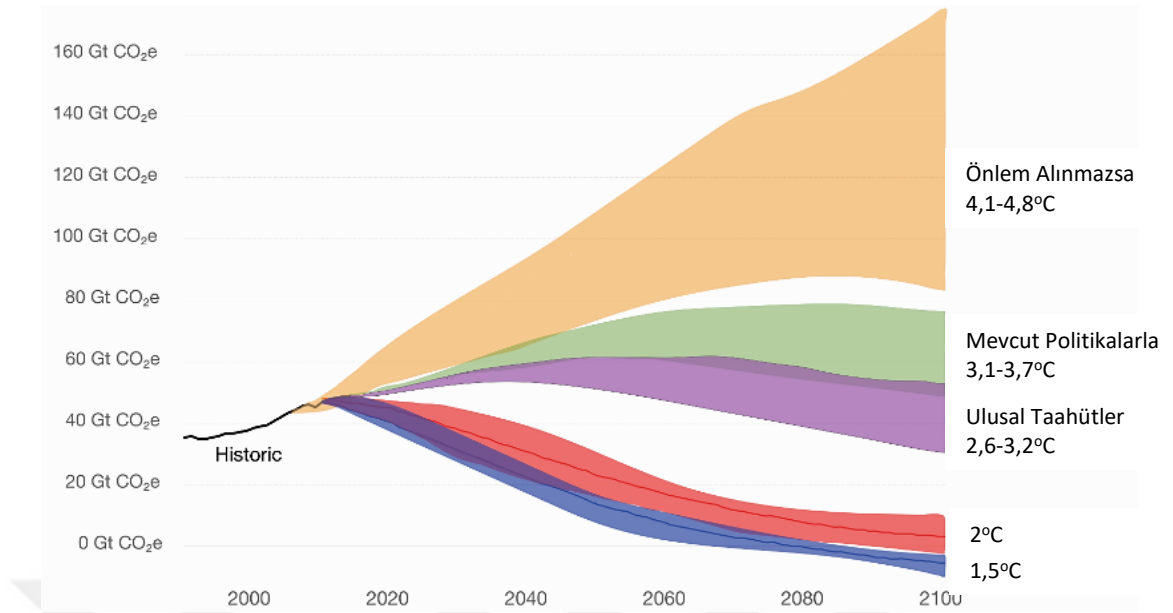
Çevre sorunları ilk olarak 1850’li yıllarda kendini göstermiştir. Sanayi devrimi ile birlikte üretimin artmasının ardından, bir süre sonra artan atık miktarları bir çevre sorunu haline gelmiştir. O günden bu zamana, gittikçe artan nüfus ve buna bağlı olarak artan tüketim miktarı, çevre sorunlarının ciddi boyutlara ulaşmasına neden olmuştur [1]. Özellikle 1850’li yıllardan sonra atmosferde sera etkisi yapan gazların iklim dengelerini bozması, doğaya salınan toksik maddeler, zararlı atık ve artıklar, hava, su, toprak ve yeraltı zenginliklerinin bilinçsiz kullanımları sonucu küresel ısınma, sera etkisi, ozon tabakasının incilmesi, asit yağmurları, çölleşme ve erozyon gibi pek çok çevresel sorun ortaya çıkmıştır [1, 2]. Karbondioksit (CO_2), metan (CH_4) ve azot (N_2O) gibi sera gazlarının atmosferdeki miktarının artması çevre sorunlarının her geçen gün daha ciddi bir boyuta ulaşmasına neden olmaktadır. Doğal sera gazı olan bu gazlar, yerküreye gelen güneş ışınımına karşı geçirgen, ancak geri salınan uzun dalgalı yer ışınımına karşı az geçirgen gazlardır. Bu durum, yer küremizin sıcaklık dengesini korumaktadır. Ancak, bu sera gazı miktarındaki yüksek artış, yerkürenin normalden fazla ısınmasına, dolayısıyla iklim sisteminde değişimlere ve çevre sorunlarına yol açmaktadır. İklim değişikliği üzerine gerçekleştirilen hükümetler arası panel (International Panel on Climate Change) IPCC 5. Değerlendirme Raporuna göre, “1951-2010 yılları arasında küresel sıcaklıklardaki artış, kesin olarak (%95-%100 ihtimalle) insan etkilerinden kaynaklanmaktadır [1].”

Antropojenik sera gazı emisyonları popülasyon, ekonomik aktivite, yaşam şekli, enerji kullanımı, arazi kullanımı, teknoloji ve iklim politikalarına göre değişiklik göstermektedir. 2014 yılında yayınlanan IPCC 5. Değerlendirme raporunda, bu faktörler dikkate alınarak 21. Yüzyılın sonunda sera gazı emisyonlarının atmosferdeki muhtemel konsantrasyonları 4 farklı senaryo ile tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu

tahminlerin ilkinde sıkı önleme politikaları uygulandığı (RCP2.6), ikisinde orta seviyeli önlemler alındığı (RCP4.5 ve RCP6.0), dördüncüsünde ise en az düzeyde tedbir alındığı (RCP8.5) kabulleri yapılmıştır. Gelecekteki iklim koşulları, gelecekteki antropojenik emisyonlara bağlı olduğu kadar, geçmişten gelen antropojenik emisyonlara da bağlıdır. 1986-2005 yılları arasındaki küresel yüzey sıcaklık değişimleri dikkate alınarak 21. Yüzyılın sonlarında (2081-2100) oluşacak sıcaklık değişimleri tahmin edilmeye çalışılmıştır. Buna göre en sıkı tedbirler alınan RCP2.6 senaryosu için sıcaklık artışı $0,3^{\circ}\text{C}$ ile $0,7^{\circ}\text{C}$, RCP4.5 için $1,1^{\circ}\text{C}$ ile $2,6^{\circ}\text{C}$, RCP6.0 için $1,4^{\circ}\text{C}$ ile $3,1^{\circ}\text{C}$ ve RCP8.5 için $2,6^{\circ}\text{C}$ ile $4,8^{\circ}\text{C}$ arasında olabileceği belirtilmiştir [3].

2015 yılında Paris İklim Anlaşması, Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi içinde, sera gazı emisyonlarının yarıdan fazlasını oluşturan en az 55 tarafın anlaşmayı onaylaması sonucunda kabul edilmiştir. Paris İklim Anlaşması ile küresel sıcaklık artışının, endüstriyelleşme öncesi döneme kıyasla 2°C 'nin altında tutulabilmesi hedeflenmiştir [4, 5].

2019 yılı itibariyle, gezegenin ortalama yüzey sıcaklığı 19. Yüzyılın ortalarından bu zamana $1,1^{\circ}\text{C}$ artmıştır. Son 138 yılın en sıcak yılı 2016, 2. Yıl 2015, 3. Yıl ise 2017 olmuştur. Bu artış, uzun vadeli bir ısınma eğilimine doğru devam etmektedir. Yürütülen bir diğer çalışmada, 2100 yılı sonuna kadar gerçekleşecek ortalama sıcaklık artışının $1,5^{\circ}\text{C}$ 'de sabitlenebileceği belirtilmiştir. Ancak bunun için küresel olarak çok acil ve hızlı bir şekilde emisyonların azaltılması ile ilgili önlemlerin alınması gerekmektedir ve bu senaryo gerçekçi görülmemektedir. Bir diğer senaryo ise, yine küresel ölçekli önlemlerle sıcaklık artışının 2100 yılında 2°C 'nin altında tutulmasını içermektedir. Tüm ülkelerin, Paris Anlaşmasında belirlenen hedeflerine uymaları durumunda, 2100 yılına kadar gerçekleşecek sıcaklık değişimlerinin $2,6 - 3,2^{\circ}\text{C}$ arasında olacağı tahmin edilmektedir. Sıcaklıkların 2°C altında tutulabilmesi için, tarafların Paris Anlaşmasında verdikleri taahhütlerin ötesine geçmeleri gerekmektedir. Eğer hiç tedbir alınmazsa, 5. IPCC raporunda da belirtildiği gibi 2100 yılında sıcaklık artışının $4,8^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşacağı öngörülmektedir [6]. Küresel sıcaklık artışına ait tahminler Şekil 1.1.'de gösterilmiştir.



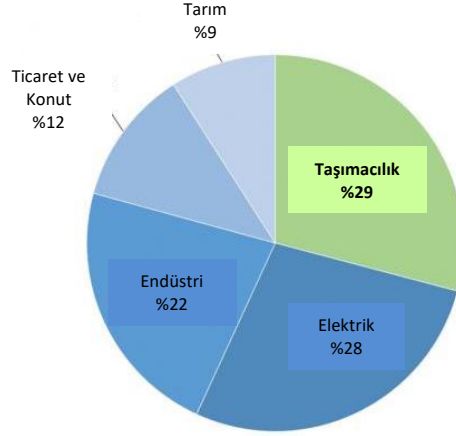
Şekil 1.1. Küresel Sıcaklık Artışı Tahminleri [6].

Karbondiyoksit gazı, küresel ısınma potansiyeli diğer sera gazlarına oranla daha düşük olsa da, küresel ısınmaya neden olan en önemli gaz özelliği taşımaktadır. Bunun nedeni, enerji eldesinde fosil yakıtların kullanılması sonucu karbondiyoksit gazının atmosfere çok yüksek miktarlarda bırakılmasıdır. Karbondiyoksit gazının toplam sera gazı miktarı içindeki payı %80'dir [1]. Küresel sıcaklık artışının 2°C'de sınırlandırılabilmesi hedefini tutturabilmek için atmosferdeki CO₂ oranının 450 ppm seviyesini aşmaması gerekmektedir. Şekil 1.2. Atmosferdeki karbondiyoksit gazı emisyonunun yıllar bazında değişimini göstermektedir. Ocak 2019 tarihinde okunan değer 413,76 ppm olarak kaydedilmiştir [7].



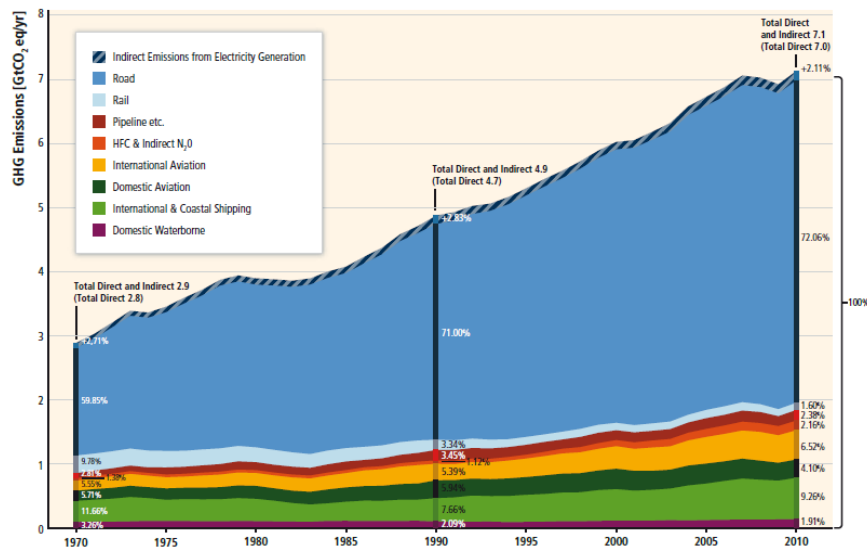
Şekil 1.2. Atmosferdeki CO₂ gaz emisyonu değişimi [7].

Sera gazı emisyonunun CO₂ eşdeğeri cinsinden 2017 yılı sektörel kaynaklı dağılımına ait grafik Şekil 1.3.'de verilmiştir. Şekil 1.3. incelendiğinde toplam sera gazı emisyonunun %29'unun taşımacılık kaynaklı olduğu, bunu %28 ile elektrik üretimi takip etmektedir [8].



Şekil 1.3. 2017 yılı sera gazı emisyonu sektörel dağılımı [8].

IPCC 5. Değerlendirme raporuna göre taşıma sektörüne ait sera gazı emisyonu 1970 yılından 2010 yılına %250 oranında artmış ve 2.8 Gt CO₂ eş' den 7 Gt CO₂ eş değerine yükselmiştir. Şekil 1.4.'de 1970-2010 yılları arasında taşıma sektörüne ait sera gazı emisyonları ve taşıma türlerine göre emisyon dağılımı verilmiştir. 2010 yılına kadar gerçekleşen emisyon artışının %80'i karayolu ulaşımından kaynaklanmaktadır [9].



Şekil 1.4. 1970-2010 yılları taşıma kaynaklı sera gazı emisyon değeri [9].

Herhangi bir azaltıcı tedbir alınmaması durumunda taşımadan kaynaklı sera gazı salınımının, diğer enerji kullanım alanlarından kaynaklı emisyon salınımlarından çok daha hızlı bir artış göstererek 2050 yılında 12 Gt CO₂ eş/yıl değerine ulaşacağını tahmin edildiği IPCC 5. Değerlendirme raporunda belirtilmiştir [9].

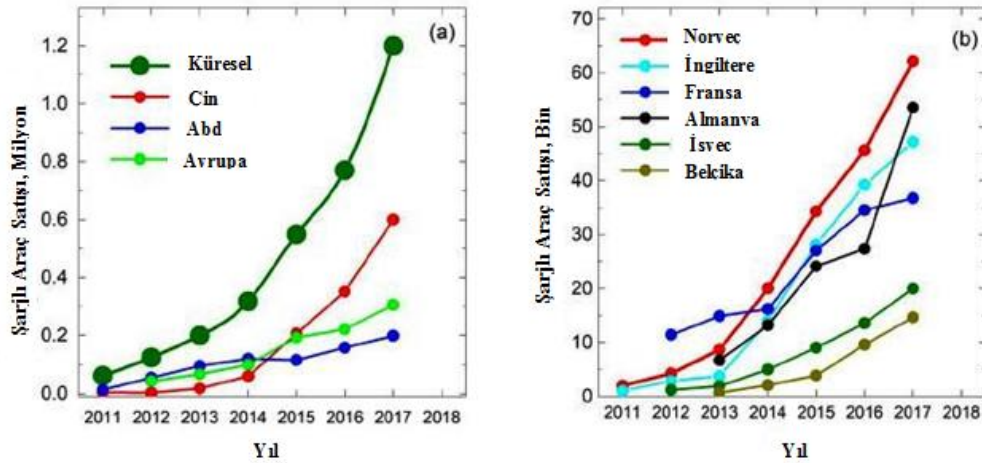
Tüm dünyada büyümekte olan ulaşım, yakıt ve sera gazı emisyonlarını azaltma ihtiyacı, bilim adamlarını çevreye duyarlı çözümler aramaya yönlendirmiştir. Bu durum fosil yakıt kullanımına karşı bir kamuoyu oluşmasına neden olmuş ve çevreyi korumak için çeşitli çevresel politikalar geliştirilmesi kaçınılmaz hale gelmiş, netice itibari ile “sürdürülebilirlik” kavramı doğmuştur [2, 10, 11].

Sürdürülebilirlik; gelecek kuşakların ihtiyaçlarını karşılama olanaklarından ödün vermeden, temel ihtiyaçların karşılanması ve bunun için gerekli ürün ve hizmetlerin kullanımı esnasında doğal kaynak tüketiminin, toksik madde, atık ve kirlетici emisyonlarının en aza indirilmesine imkan veren teknolojilerin tercih edilmesidir [11]. Bir ürün ve/veya hizmetin sürdürülebilirliğine karar verebilmek için bu ürün ve/veya hizmete ait üretimin ilk aşamasından son aşamasına kadar her bir basamağının (yaşam döngüsünün) çevresel etkilerinin incelenmesi gerekmektedir [2, 11].

Yaşam Döngüsü Analizi (YDA) bu amaçla dünya çapında yaygın olarak kullanılan bir çevresel değerlendirme metodudur. YDA malzeme, enerji kullanımı, üretim yöntemi ve süreci, dağıtım, geri dönüşüm ve atık yok etme tercihleri konularını içermektedir. YDA, kaynak kullanımının ve çevresel izlerin kapsamlı çevresel sonuçlarını en aza indirmek için fırsatları sistematik olarak tanımlar ve değerlendirir. Bu yönetime ait en ayrıntılı ve güncel bilgiler, Uluslar Arası Standartlar Kuruluşu (ISO) tarafından hazırlanan ISO 14040 standart serisinde bulunmaktadır [2, 11].

Rüzgar türbinleri, güneş panelleri ve elektrikli araçlar (EV’ler) dahil yenilenebilir enerji teknolojileri sürdürülebilir bir geleceğin gerekli bir parçasıdır. BM’nin 2015 yılında BM Genel Kurulu tarafından kabul edilen Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri, yenilenebilir enerji teknolojileri kullanımının önemini vurgulamaktadır. Paris İklim Anlaşması’nın küresel sıcaklık artışını 2°C’nin altında tutma hedefini karşılamak için

fosil yakıtlara bağımlılığın azaltılması gerekecektir. Bu geçişi desteklemek için hükümetler, işletmeler ve tüketiciler yenilenebilir enerji teknolojilerine önemli miktarda yatırım yapmaktadır. Ulaşımdan kaynaklı sera gazı emisyonlarının azaltılması ve bunu yaparken de sürdürülebilir bir teknolojiye faydalanılması yolunda en iyi alternatiflerden biri pil ile çalışan elektrikli araçların geliştirilmesidir [12]. Şekil 1.5. Küresel ölçekte ve ülke bazında yıllık şarjlı binek araç satışlarına ait verileri göstermektedir. 2011 yılında toplam 60000 adet olan satışlar, 2017 yılında 1,2 milyona ulaşmış durumdadır. 2011 yılından bugüne gerçekleşen büyümenin bundan sonra da hızla devam edeceği öngörülmektedir [13].



Şekil 1.5. Ülkelere ait yıllık şarjlı binek araç satışları [13, 14].

Fransa 2040 yılına kadar gaz ve dizel araç satışını sona erdireceğini açıklarken, Birleşik Krallık tüm yeni arabaların yarısının 2030'a kadar hibrit ve elektrikli olacağını taahhüt etmiştir. Elektrikli araçların 2040 yılına kadar tüm yeni araçların %55'ini ve küresel filonun %33'ünü oluşturması beklenmektedir. Norveç'te araç satışlarının %28'den fazlası elektrikli. Hollanda, İsveç, Fransa ve Birleşik Krallık gibi ülkelerde elektrikli araçların tüketiciler tarafından tercih edilirliğinin arttığı gözlenmektedir [12].

Elektrik enerjisinden faydalanmak sadece petrol kaynaklarının kullanımını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda petrol tüketiminden kaynaklanan karbon emisyonu üretimini ortadan kaldırır. Bu senaryo, sürdürülebilir bir teknoloji olan yenilenebilir enerji kaynaklarının (güneş, rüzgar, hidroelektrik) geliştirilmesi ile güçlü bir şekilde

bağlantılıdır. Bu vasıta ile sera gaz emisyonlarının azaltılması için gerekli elektrik enerjisinin üretilmesi mümkün kılınmaktadır [10].

Elektrikli araç teknolojisinin geliştirilmesi için bugüne kadar pek çok enerji kaynağı üzerine çalışmalar yapılmıştır. 90'lı yıllarda kurşun asit bataryalar yaygın olarak kullanılmış ancak düşük enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle alternatif kaynaklar araştırılmaya devam edilmiştir. Nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit, lityum-polimer, sodyum sülfür ve sodyum-metal klorür bataryalar da elektrikli araçlarda kullanılmak üzere geliştirilen diğer batarya teknolojileridir. Günümüzde pek çok elektrikli araçta lityum-iyon bataryalar kullanılmaktadır. Ancak lityum iyon bataryalara sahip araçların tek şarjla gidebildiği mesafe 160 km ile sınırlıdır. Ayrıca, benzin 13000 Wh/kg teorik enerji yoğunluğuna sahipken, lityum iyon bataryaların enerji yoğunluğu 160-250 Wh/kg civarındadır. Lityum iyon bataryaların enerji yoğunluğunun benzininkinin çok gerisinde kalması, elektrikli araçların yaygınlaşmasında bir engel teşkil etmektedir. Bu nedenle alternatif batarya sistemleri üzerine çalışmalar devam etmektedir. Lityum hava, çinko hava, magnezyum hava ve alüminyum hava bataryaları gibi metal-hava bataryaları gelecekte elektrikli araçlarda kullanılmak için umut vaat eden batarya teknolojileridir. Bu bataryalar, pilin ana reaktifi olarak havadaki oksijeni kullanmaktadırlar ve bu da batarya ağırlığının azalması ve enerji depolama alanının artması demektir. Tüm bu metal hava bataryaları içinde lityum hava bataryaları sahip oldukları yüksek teorik enerji yoğunlukları ile benzine alternatif olarak düşünülmektedir [15]. Lityum hava bataryaları elektrikli araçlara uygulandığında, teorik kapasitesi dikkate alındığında tek şarjla 800 km den daha fazla yol alabileceği öngörülmektedir. Tek şarjla 160 km yol alabilen günümüz teknolojisi lityum iyon bataryalar ile mukayese edildiğinde lityum hava bataryalar ticari kullanım için oldukça umut vaat edicidir [16].

Lityum hava batarya teknolojisi her ne kadar umut vaat eden bir teknoloji olsa da, pratik uygulamalarda elde edilen enerji yoğunlukları kısıtlıdır. Lityum hava bataryalarında, poroz karbon katotun gözeneklerinin tıkanmasına neden olan geri dönüşümsüz deşarj ürünleri oluşması ve bataryaya gerekli oksijen sağlanamaması dolayısıyla bataryanın birkaç çevrim çalışabilmesi sorunu batarya teknolojisinin

ticarileşmesi önünde bir engeldir. Ayrıca, anot malzemesi olarak kullanılan lityum metalinin dendritik büyümesi sonucu hücrede kısa devreler olabilmektedir. Lityum metali havanın nemine karşı oldukça reaktiftir ve korunması gerekmektedir. Lityum hava bataryalarında kullanılan elektrolitler batarya performansı üzerinde yüksek etkiye sahiptir. Agresif özelliğe sahip oksijen varlığında, oksijene aşırı duyarlı elektrolitler bozunarak bataryanın kararsızlığına neden olurlar. Ayrıca, deşarj esnasında gerçekleşecek reaksiyonlar ve netice olarak reaksiyon ürünleri seçilen elektrolit cinsine göre farklılık göstermektedir. Sonuç olarak lityum hava bataryalarının teorik olarak tahmin edilen enerji yoğunluğuna ulaşabilmesi, elektrolitin yüksek çevrilebilirliğe ve enerji yoğunluğunu arttıran özelliğe sahip olmasına yüksek oranda bağlıdır. Sulu, susuz, katı ve sulu/susuz elektrolitler lityum hava bataryalarda kullanılan elektrolit çeşitleridir. Susuz elektrolitler lityum metali üzerinde SEI – Solid Electrolyte Interphase (katı elektrolit arayüzeyi) oluşturmaları nedeniyle lityum metali koruyucu ve dendrit oluşumunu azaltıcı bir etkiye sahiptir. Bataryanın çevrimi esnasında oluşan deşarj ürünlerinin yüksek oranda geri dönüştürülebilir olması ve bu sayede katottaki gözenek tıkanmalarının önüne geçilmesi amacıyla susuz elektrolitler lityum hava batarya teknolojisini geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda umut vaat etmektedir [15-17].

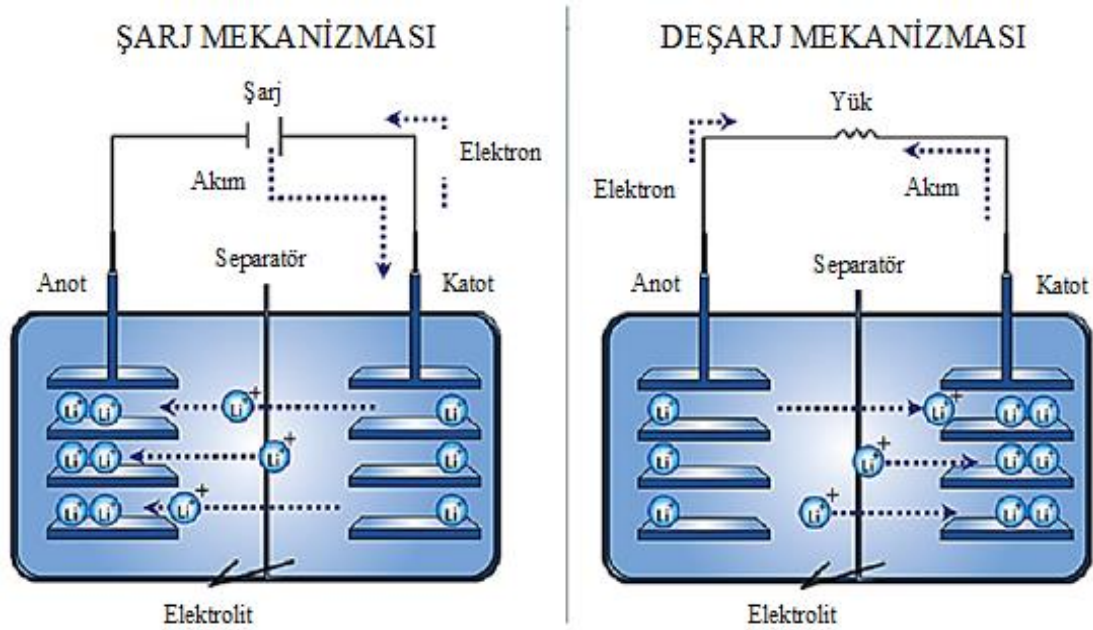
Bu çalışmanın amacı, petrol kaynaklı sera gazı emisyonunu azaltmaya yardımcı olacak bir lityum hava pil üretmek ve bu pilin çevresel etkilerini yaşam döngüsü analizi kullanarak belirlemektir. Bu amaçla tez çalışmasında susuz bir çözücü olan tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME) içerisinde LiPF_6 tuzu çözülerek elektrolitler üretilmiştir. Üretilen elektrolitlere polimerik (PVDF) ve inorganik nano seramik tozlar (Al_2O_3 , SiO_2) eklenmiştir. Bu sayede pilin kapasitesinin ve elektrokimyasal kararlılığının artırılması hedeflenmiştir. Üretilen pillerin laboratuvar sonuçları dikkate alınarak seçilen pillere, lityum hava bataryaların gelecekte ticari olarak kullanılması durumunda oluşabilecek çevresel etkilerinin incelenmesi ve teknolojinin geliştirilmesi aşamasında bu etkilerin giderilmesi veya minimuma indirilmesi amacıyla yaşam döngüsü analizi (YDA) uygulanmıştır. YDA, ISO 14040'a uygun olması, dünyada en fazla kullanılan YDA yazılımı olması, içerdiği veri tabanının ve

metotların kalitesi, kullanım kolaylığı gibi nedenlerden dolayı SimaPro 8.4.0.0 yazılımı kullanılarak uygulanmıştır.



BÖLÜM 2. PİLLER

Piller, en genel tanımla, elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon (redoks) reaksiyonları vasıtasıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren enerji depolama cihazlarıdır. Bir pil hücresinin en temel üç bileşeni anot, katot ve elektrolittir. Anot; negatif elektrottur. Deşarj boyunca oksidasyon tepkimesi bu elektrotta meydana gelir ve dış devreye elektron verir. Katot ise deşarj boyunca redüksiyon tepkimesinin gerçekleştiği pozitif elektrottur ve dış devreden gelen elektronları alır. Elektrolit, şarj ve deşarj esnasında iyonların akışını sağlamak için kullanılan, katı veya sıvı iletken malzemedir. Tekrar kullanılabilir pillerde şarj esnasında deşarj reaksiyonlarının tam tersi meydana gelir. Katot dış devreye elektron verip yükseltgenirken, anot elektron alarak indirgenir [18-20]. Şekil 2.1’de şarj edilebilir lityum iyon pile ait şarj-deşarj mekanizması gösterilmektedir [21].



Şekil 2.1. Şarj edilebilir lityum iyon pile ait şarj-deşarj mekanizması [21].

Pil hücresinde elektrotlarda meydana gelen reaksiyonlar sonucunda bir potansiyel fark oluşur. Bu fark, standart potansiyel (gerilim) olarak adlandırılmaktadır.

$$E^0_{\text{hücre}} = E^0_{\text{redoks}} (\text{katot}) - E^0_{\text{redoks}} (\text{anot}) \quad (2.1)$$

Daniel Hücresindeki reaksiyonlar dikkate alındığında [22];



Standart potansiyel, redüksiyon ve oksidasyon potansiyelleri arasındaki farktan oluşur. Bir elektrotun potansiyeli hesaplanırken, referans elektrotu olarak hidrojen elektrot kullanılmaktadır. Standart şartlarda (10^5 Pa basınç, 298.15 K sıcaklık ve 1 Mol) Hidrojen elektrotun potansiyeli ($V=0$) sıfır olduğundan, gerilimi hesaplanacak elektrot, standart hidrojen elektrotuna (SHE) bağlanarak potansiyeli hesaplanmaktadır [23]. Her bir elektrotun potansiyeli, seçilen elektrot üzerinde gerçekleşen redüksiyon olarak yazıldığından, standart elektrot potansiyelleri (E^0_{red}) redüksiyon potansiyelleri olarak Tablo 2.1.'de gösterilmiştir. tablolaşmıştır [24].

Tablo 2.1. 25 °C'de sulu çözeltideki standart elektrot potansiyelleri (SHE'a karşı Volt) [24].

Elektrot	Oksidasyon Reaksiyonu	Standart Potansiyel (Volt)	
Li Li ⁺	Li $\longrightarrow$ Li ⁺ + e ⁻	+3.040	İndirgeyici
K K ⁺	K $\longrightarrow$ K ⁺ + e ⁻	+2.924	
Ca Ca ²⁺	Ca $\longrightarrow$ Ca ²⁺ + 2e ⁻	+2.870	
Na Na ⁺	Na $\longrightarrow$ Na ⁺ + e ⁻	+2.710	
Al Al ³⁺	Al $\longrightarrow$ Al ³⁺ + 3e ⁻	+1.660	
Zn Zn ²⁺	Zn $\longrightarrow$ Zn ²⁺ + 2e ⁻	+0.762	
Fe Fe ²⁺	Fe $\longrightarrow$ Fe ²⁺ + 2e ⁻	+0.441	
Cd Cd ²⁺	Cd $\longrightarrow$ Cd ²⁺ + 2e ⁻	+0.403	
Ni Ni ²⁺	Ni $\longrightarrow$ Ni ²⁺ + 2e ⁻	+0.236	
Sn Sn ²⁺	Sn $\longrightarrow$ Sn ²⁺ + 2e ⁻	+0.140	
Pb Pb ²⁺	Pb $\longrightarrow$ Pb ²⁺ + 2e ⁻	+0.126	Yükseltiyici
Pt H ₂ H ⁺	H ₂ $\longrightarrow$ 2H ⁺ + 2e ⁻	0.000	
Cu Cu ²⁺	Cu $\longrightarrow$ Cu ²⁺ + 2e ⁻	-0.337	
Ag Ag ⁺	Ag(s) $\longrightarrow$ Ag + e ⁻	-0.799	
Hg Hg ⁺	Hg(l) $\longrightarrow$ Hg ²⁺ + 2e ⁻	-0.920	
Cl ₂ Cl ⁻	2Cl ⁻ $\longrightarrow$ Cl ₂ (g) + e ⁻	-1.359	

Pil hücresinde standart şartlarda, oluşan kimyasal reaksiyonlardan elde edilebilecek maksimum elektrokimyasal iş Gibbs Serbest Enerji denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır [22, 23].

$$\Delta G = -nFE_{\text{hücre}} \quad (2.5)$$

n : reaksiyonda bulunan iyon sayısı,

F : Faraday sabiti (bir mol elektronun yükü (96500 C)),

E : Standart şartlarda elektrot potansiyeli (hücre voltajı)

$$\Delta G^0 = -RT \ln Q \quad (2.6)$$

R : Gaz sabiti,

T : Mutlak sıcaklık (kelvin),

Q : Reaksiyon katsayısı

$$-nFE_{\text{hücre}}^0 = -RT \ln Q \quad (2.7)$$

$$E_{\text{hücre}}^0 = (RT)/(nF) \ln Q = (0,0592V/n) \log Q \quad (2.8)$$

Bir hücrenin kapasitesi, kulomb veya amper-saat olarak tanımlanan bir reaksiyonda yer alan toplam yük miktarıdır. Genellikle kapasiteler malzemenin kütlesi tarafından normalleştirilir ve gravimetrik özgül kapasiteler, gram başına miliamper-saat (mAh/g) olarak rapor edilir. Pillerin özgül enerjisi (enerji yoğunluğu) S_E , Wh/ kg cinsinden verilir ve spesifik kapasite, sistemin voltajıyla çarparak hesaplanır [18]. Bataryaların enerji yoğunluğu pratik ve teorik olmak üzere iki şekilde hesaplanır. Teorik enerji yoğunluğu hesaplanırken, elektrokimyasal tepkimeye katılan anot, katot ve elektrolitin ağırlığı ya da hacmi dikkate alınarak hesaplama yapılır. Bataryaların pratik enerji yoğunluğunun hesaplanmasında ise, toplam ağırlık ya da hacim dikkate alınır. Bu nedenle, bataryaların tipi ve imalatı, pratik ve teorik enerji yoğunluğu arasında 5 kata kadar fark oluşmasına neden olabilmektedir [20].

$$S_E \text{ (spesifik enerji)} = \text{Voltaj (V)} \times \text{amper-saat (Ah)} \quad (2.9)$$

Pil gücü, C oranlarında ölçülen akımın bir fonksiyonudur. 1 C oranı, pili bir saat içinde tamamen boşaltmak için gerekli akım miktarı olarak tanımlanır. En yüksek hücre voltajına sahip en hafif anot ve katot malzemeleri en büyük enerjiye yol açar. Tablo 2.1.'de verilen sulu çözeltilerde standart elektrot potansiyeli tablosu incelendiğinde Lityum' un yüksek indirgeyici özelliğe sahip bir elektrot olduğu görülmektedir. Lityum bilinen en elektropozitif elementtir. Ayrıca, periyodik cetvelin hidrojen ve helyumdan sonra gelen en küçük atomudur. Mol başına 6,94 g ağırlıkla, suda yüzebilen hafif bir metaldir. Lityumun sahip olduğu bu özellikler, bugün yürütülen pil çalışmalarının büyük çoğunlukla lityum metaline dayalı olmasını sağlamıştır. Lityum bazlı pil sistemleri yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve geliştirilmeye çalışılan yeni pil teknolojileri ile daha yüksek enerji yoğunluklarının elde edilebilmesi için umut vaat etmektedir [18, 25].



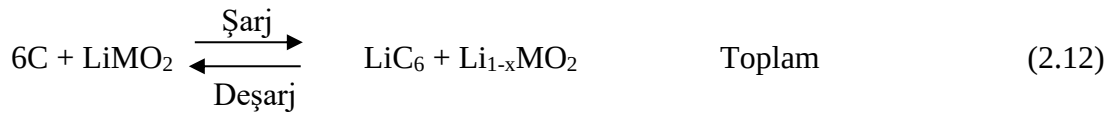
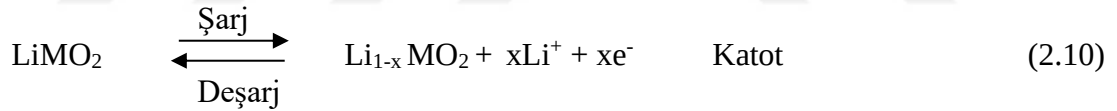
Şekil 2.2. Mineral yağ içinde lityum metali [26].

Yüksek kapasitesi (3,96 Wh/kg), yüksek voltaj ve geniş bir sıcaklık aralığında çalışabilme özelliği, lityum metalinin hem birincil hem de ikincil piller için ideal bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Lityum anotlar birincil piller için güvenli olmakla birlikte, ikincil piller için bazı güvenlik sorunları bulunmaktadır. İkincil pillerde şarj işlemi esnasında metalik lityumun yüzeyi, orijinalden daha geniş yüzey alanına sahip poroz bir tabakayla kaplanır. Şarj ve deşarj işlemlerinin devam etmesiyle birlikte, yüzey alanındaki artış da devam eder ve lityum metalinin termal kararlılığı azalır.

Lityum anodu üzerinde oluşan yüksek yüzey alanına sahip lityum dendritler, seperatör boyunca büyüyerek katota ulaşır ve sonuçta pil hücresi içerisinde kısa devre oluşma riski ortaya çıkar [18].

Metalik lityumun yerini iyonik lityumun (Li^+) alması dendrit büyümesi sorununu çözmektedir. Lityum iyon kavramı, metalik lityum anotları grafit gibi interkalasyon bileşikleri ile değiştirmeyi içerir. Karbon bazlı anot malzemeleri, elektrot / elektrolit arayüzeyini stabilize eder ve lityum metali dışındaki voltajlarda çalışabilir. Yaygın olarak kullanılan katot interkalasyon elektrot malzemeleri Co, Mn, Ni, Fe gibi geçiş metallerini içerirler. LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiNiO_2 ve $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ bileşikleri de kullanılan katot malzemelerinin en bilindik örnekleridir. Bu bileşiklerin kullanıldığı katot malzemeleri, latisleri içerisinde lityum metali içerirler. Bu şekilde, şarj sırasında lityumun harcanması ve deşarj sırasında geri kazanılmasıyla yüksek valanslı oksidasyona maruz kalırlar [18].

Şarj esnasında lityum, katottan ayrılarak elektrolit boyunca hareket eder ve grafit anot içerisine katılır. Deşarj işlemi esnasında da anottan çıkarak katota geri döner [18].



Lityum iyon piller, en gelişmiş pil sistemlerinden biri olmasına karşın, sorunsuz sistemler değildir. Tam şarjda grafit, her hekzagon başına sadece bir lityum (LiC_6) içerir. Sonuç olarak, grafit için kapasite 3861 Ah/g 'dan 372 mAh/g 'a düşer. Elektrolit ve elektrotlar arasında, lityum iyon transferini ve hücre kapasitesini azaltan birtakım reaksiyonların gerçekleşmesi, pil hücresinin iç direncini artırır. Şarj-deşarj prosesinin devam etmesiyle elektrolit-elektrot ara yüzeyinde devam eden reaksiyonlar sonucunda

hücrenin sıcaklığı yükselmeye başlar. Bu da uzun süreli depolama yapılması durumunda güvenlik problemlerine yol açar. 2006 yılında Dell marka dizüstü bilgisayarların bir sürümünde yangın çıkmış ve daha güvenilir lityum iyon pillerin üretilmesine ihtiyaç duyulmuştur [18].

2.1. Pil Çeşitleri

Elektrokimyasal piller, tekrar şarj edilebilme özelliklerine göre birincil (şarj edilemez) ve ikincil (şarj edilebilir) piller olarak sınıflandırılmaktadır. Birincil pillerde reaksiyon hücre içinde gerçekleşir ve tersinir değildir. İkincil pillerde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar tersinir reaksiyonlardır. İkincil kaynaktan pile yüklenen güçle reaksiyon başa döndürülür. Pillerin tek kullanımlık ya da uzun çevrimler kullanılabilir olması, farklı alanlarda talep görmesini ve yaygınlaşmasını sağlayan etkenlerdendir [19].

2.1.1. Birincil (şarj edilemez) piller

Belirli miktarda reaktif içeren birincil piller, yalnızca bir defa deşarj edilebilirler. Deşarj işlemi esnasında reaktif bileşenler tamamen harcanır ve pilin tekrar şarj edilmesi mümkün olmaz. Tarihte ticari olarak kullanılan ilk pil, Voltaik pil ya da Galvanik pil olarak da bilinen Volta Pili'dir. 1800 yılında Alessandro Volta tarafından keşfedilen Volta pili, tuzlu su ile ıslatılmış bezlere sarılı bakır ve çinko disklerden meydana gelmektedir. 1836 yılında John Frederic Daniell tarafından, çinkonun, negatif yüklenmiş sülfat ile tepkimeye girmesiyle çalışan Daniell pili geliştirilmiştir. Daniell pilin katot aktif malzemesinden kaynaklanan kendiliğinden deşarj olma sorunu, ticari olarak kullanımını kısıtlamıştır. Pilin üzerinde yapılan çalışmalar devam etmiş ve 19. Yüzyılın sonuna kadar Grove Hücreleri, Gravity Hücreleri, Lenclanche Hücreleri ve Çinko-Karbon hücreleri geliştirilmiştir. 1870-1890'lı yıllarda geliştirilen ilk kuru pil özelliği olma niteliğini taşıyan Çinko karbon pilleri, çinko elektrot, %0,05-0,5 arasında kurşun ve %0,01-0,05 arasında kadmiyum içermektedir. Bazı Çinko-karbon pillerinde korozyonu önlemek ve pil performansını arttırmak amacıyla civa da kullanılmaktadır [19, 25].

Kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, kurşun, çinko gibi insan sağlığına zararlı ve çevre açısından potansiyel tehlike arz eden çeşitli metallerin kullanımından kaçınılmaya çalışılmaktadır. Ayrıca, gün geçtikçe gelişen teknolojiyle beraber artan enerji ihtiyacı, enerji yoğunluğu yüksek pil arayışlarını arttırmıştır. Bu nedenle çalışmalar yüksek enerji yoğunluğuna sahip ve toksik olmayan Lityum elementi üzerine yoğunlaşmıştır. Yaygın olarak kullanılan birincil pillere ait bilgiler Tablo 2.2.'de verilmiştir [19, 25].

Tablo 2.2. Yaygın olarak kullanılan birincil piller [27, 28].

Pil Sistemleri	Anot	Katot	Elektrolit	Voltaj(V)	Kapasite (mAhg ⁻¹)
Çinko - Karbon (Leclanche)	Zn	MnO ₂	NH ₄ Cl ve ZnCl ₂ (sıvı çözelti)	1,6	220
Çinko - Karbon (Çinko Klorit)	Zn	MnO ₂	ZnCl ₂ (sıvı çözelti)	-	-
Mg/MnO₂	Mg	MnO ₂	MgBr ₂ ve Mg(ClO ₄) (sıvı çözelti)	-	-
Zn/Alkalın/MnO₂	Zn	MnO ₂	KOH (sıvı çözelti)	1,5	220
Cd/HgO	Cd	Hg	KOH (sıvı çözelti)	-	-
Zn/Ag₂O	Zn	Ag ₂ O/AgO	KOH ya da NaOH (sıvı çözelti)	1,34	190
Çinko/Hava	Zn	O ₂ (hava)	KOH (sıvı çözelti)	1,65	660
Li/SO₂	Li	SO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi	3,1	380
Li/MnO₂	Li	MnO ₂	Organik Çözücü Tuz Çözeltisi	3,5	290

2.1.2. İkincil (şarj edilebilir) piller

Dışarıdan verilen elektrik enerjisi ile elektrokimyasal reaksiyonun tersine işlemesi, reaktantların orijinal hallerine dönerek tekrar depolanmalarını sağlar. Bu şekilde

depolanan elektrokimyasal enerji tekrar kullanılabilir. İkincil piller, uzun şarj-deşarj ömrüne sahip olmaları nedeniyle tercih edilmelerinin yanı sıra, çevre dostu olmaları nedeniyle de tercih edilmektedir [25].

Kurşun asit piller, ters akım geçirilmesiyle tekrar şarj edilebilen ilk pil tipidir ve 1859 yılında Gaston Plante tarafından icat edilmiştir. Anotta kurşun, katotta kurşun oksit sülfürik aside daldırılmış şekilde bulunmaktadır. Yüksek akım oranlarında ve düşük sıcaklıklarda çalışabilirler. Anot ve katot elektrotlarına ait reaksiyonlar denklem (2.13) ve (2.14)'de verilmektedir [25, 27].



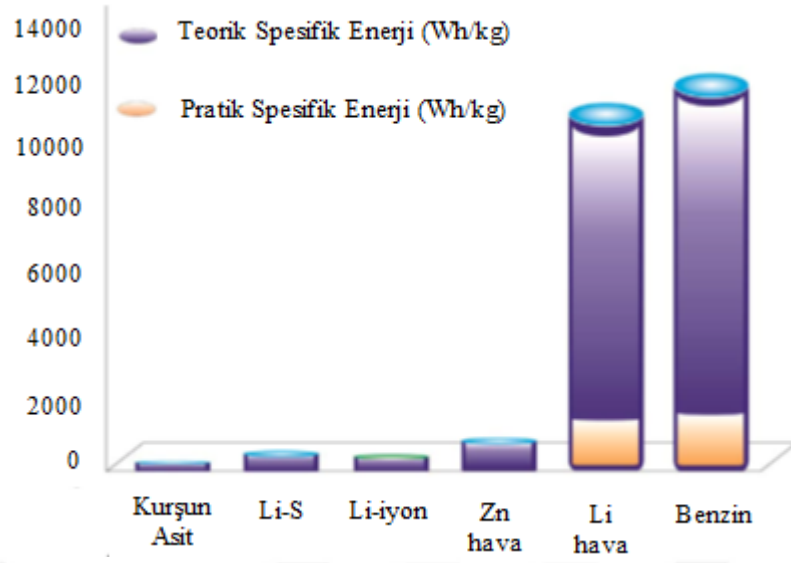
Nikel kadmiyum piller, 1899 yılında Waldwar Jungner tarafından icat edilmiştir. Katot olarak nikel oksihidroksit (NiOOH), anot olarak Cd ve elektrolit olarak KOH ya da NaOH gibi alkali sıvı elektrolit içermektedirler. Nikel kadmiyum piller, yüksek akım oranlarında ve düşük sıcaklıklarda çalışabilmektedir. Ancak, bu pillerde bulunan kadmiyum elementi son derece toksik bir maddedir ve bertarafı da sorun oluşturmaktadır. Ni-Cd pillerinin tehlikeli atık sınıfına girmesi, şarj edilebilir pil teknolojisinde farklı alternatifler üzerinde yoğunlaşılmasında önemli bir nedendir. Dünyada son 30 yılda Ni-Cd pil üretimi için 16.000 ila 18.000 ton kadmiyum kullanıldığı bilinmektedir. Çöp depolama alanlarında bulunan kadmiyumun %50'si Ni-Cd pillerden ileri gelmektedir [19, 20].

Nikel Metal Hidrür (Ni-MH) piller, 1980'li yılların sonunda Standford Ovshinsky tarafından oluşturulmuştur. Ni-Cd pillerde bulunan anot yerine, çevreye dost bir metal alaşımı (V, Ti, Zr, Cr, Co ve Fe) kullanılması ile Ni-MH piller ortaya çıkmıştır. Uzun pil ömrüne ve geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilen Ni-MH pillerin kendi kendinedeşarj olma hızları yüksektir [19].

Lityum iyon piller üzerine yapılan ilk çalışmalar 1970'li yıllara kadar uzanmaktadır. İlk olarak 1970 yılında Whittingham Exxon iş birliği ile Lew Urry tarafından katotu

TiS₂, anodu Li olan bir lityum iyon pil üretilmiştir. Ancak bu pilin oksijenle tepkimesi sonucu gerçekleşen ani patlama, araştırmacıları alternatif katot malzemesi arayışına yönlendirmiştir. 1980 yılında Profesör J. Goodenough tarafından oksijenle kombine edilmiş kobalt metal katot kullanılan lityum pil geliştirilmiştir. Lityum iyon piller üzerine çalışmalar devam etmiş ve 1991 yılında Sony tarafından anodu grafit, katodu LiCoO₂ olan ilk ticari lityum iyon pili üretilmiştir. Lityum iyon pillerin ticarileşmesiyle beraber kullanım alanları da artmış ve lityum iyon pil üretimi pek çok ülkede ticari önem kazanmıştır. Bugün kullanılan telefon, laptop, dijital kamera, fotoğraf makinaları gibi pek çok cihazda lityum iyon pilleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, askeri uygulamalarda da kullanımı mevcuttur. Yıllar içerisinde yapılan çalışmalar lityum pillerin performansını arttırmış ve dolayısıyla elektrikli araçlarda kullanılmasını mümkün kılmıştır. Diğer pillerle mukayese edildiğinde yüksek çalışma voltajı (2,5 – 4,2 V), yüksek spesifik enerjisi (ortalama 150 Wh/kg) ve enerji yoğunluğu (ortalama 400 Wh/L), geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilmesi (-20°C – 60°C aralıklarında şarj, -40°C – 65°C aralıklarında deşarj), kendiliğinden deşarj olma oranının düşük olması (ayda %2 – 8) ve yüksek çevrim ömrüne (1000 çevrimden fazla) sahip olması lityum iyon pillerin kullanımını arttırmıştır [25, 29].

Lityum iyon pil teknolojisi her ne kadar elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılsa da petrol (13000 Wh/kg) ile mukayese edildiğinde enerji yoğunluğunun düşük olması nedeniyle hala petrole rakip bir teknoloji haline gelememiştir. Diğer taraftan, daha az CO₂ emisyonu üreten yeşil enerjiye olan ilgi de yandığı zaman çevreye yüksek CO₂ emisyonu salınmasına neden olan petrolden güne uzaklaşılmasına yol açmıştır. Lityum, çinko, magnezyum, alüminyum gibi metalleri içeren metal hava pilleri, diğer şarj edilebilir pillerle mukayese edildiğinde daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle gelecek nesil elektrikli araçlar için petrole ve Li-iyon pil teknolojisine alternatif olarak ümit vaat etmektedir [16]. Şekil 2.3. pillerin pratik ve teorik enerji yoğunluklarının mukayeselerini göstermektedir [30].



Şekil 2.3. Pillerin pratik ve teorik enerji yoğunlukları [30].

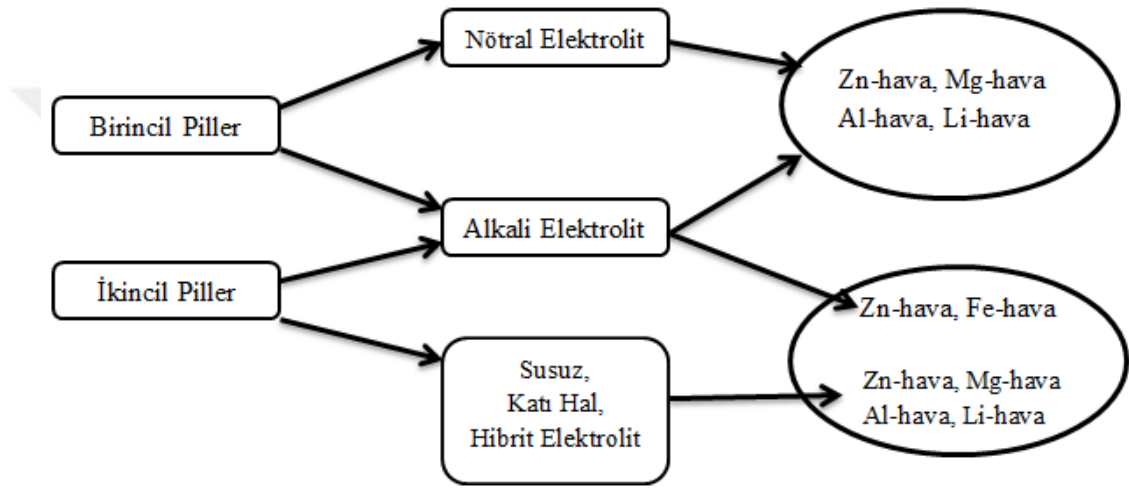
Metal hava pillerinde anot yüksek enerji yoğunluklu bir metal ve katot aktif malzeme de havadan alınan oksijendir. Bir metal hava pil hücreğine ait şematik gösterim Şekil 2.4.'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Bir metal hava pil hücreği yapısı ve çalışma prensibine ait şema [31].

Bu piller, hücrede kullanılan metal anot ve havadan alınan oksijen arasındaki redoks reaksiyonları ile elektrik üretir. Deşarj esnasında metal anot oksitlenir ve elektronlar harici devreye salınır. Aynı zamanda oksijen katoda yayılır, elektronları anottan alır ve metal iyonlarıyla birlikte metal oksitleri oluşturur. Hücre şarj edildiğinde reaksiyon

tersine döner. Oksijenin sıvı içerisinde çözünürlüğü genellikle düşük olduğundan, indirgenmeyi hızlandırmak için bir katalizör kullanılabilir ve katot elektrokimyasal reaksiyonları esas olarak sıvı-gaz-katı ara yüzeyinde (üç fazlı bölgede) gerçekleşir. Sonuç olarak, elektrolitin oksijen taşıma özellikleri, pil performansını belirlemede önemli rol oynamaktadır [31]. Metal hava pilleri içerdikleri elektrolit cinsine göre iki gruba ayrılmaktadır. Biri, neme karşı duyarlı olmayan sulu elektrolitli sistem, diğeri ise neme duyarlı aprotik çözücülerin kullanıldığı sistemdir [32]. Şekil 2.5.'de metal hava pil çeşitleri şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Metal hava pil çeşitleri [15].

Farklı metal türleri ve bunların reaksiyon mekanizmalarına bağlı olarak çeşitli metal hava pilleri mevcuttur. Ayrıca, elektrokimyasal reaksiyonlar ve genel ürün, metal hava pilinde kullanılan metale bağlı olarak değiştiği gibi, pillerde kullanılan elektrolitlere ve katalizörlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu nedenle metal hava pillerine ait katot reaksiyonları, kullanılan elektrolit cinsi dikkate alınarak incelenmektedir. Tablo 2.3.'de sulu alkalın elektrolitle hazırlanmış bazı metal hava pil hücrelerine ait elektrokimyasal reaksiyonlar örnek olarak verilmiştir [31].

Metal hava pilleri, katodik aktif malzeme olan oksijenin sürekli ve neredeyse sonsuz bir harici kaynaktan (havadan) beslendiği kabul edilen açık hücre yapısına sahiptir. Bu özellik metal hava pillerini yakıtı metal olan bir yakıt hücresine benzetir.

Tablo 2.3. Sulu alkalın elektrolitle hazırlanmış bazı metal hava hücrelerine ait elektrokimyasal reaksiyonlar [31].

Metal hava hücresi	(a) Anot (g) genel reaksiyon
Zn-hava	(a) $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ (g) $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$
Mg-hava	(a) $2\text{Mg} + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{e}^-$ (g) $2\text{Mg} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2$
Al-hava	(a) $\text{Al} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^-$ (g) $4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$
Li-hava	(a) $\text{Li} + \text{OH}^- \rightarrow \text{LiOH} + \text{e}^-$ (g) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{LiOH}$

Şekil 2.3.'te de görüldüğü gibi, metal hava pilleri diğer pil teknolojilerine oranla daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bunun nedeni, oksijenin hücrede depolanmaması ve değerlik elektron sayısının atom çekirdeğine oranının yüksek olduğu bir metal kullanılmasıdır. Özellikle Li-hava (oksijen) pilleri neredeyse benzinin teorik enerji yoğunluğuna eşdeğer olan, 11700 Wh/kg gibi yüksek bir teorik enerji yoğunluğuna sahiptir. Teorik enerji yoğunlukları mukayese edildiğinde metal hava pilleri ve yakıt pilleri, mevcut benzinli motor sistemlerinin sahip olduğu itiş gücüne ulaşabilecek teknolojiler olarak göze çarpmaktadır. Yakıt pillerinin, çevre dostu olmaları, yüksek enerji dönüşüm verimlilikleri, hızlı başlatma/kapatma gibi avantajlarıyla enerji sorunlarına gelecekte çözüm olacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte, yakıt pilleri, hidrojen üretimi/depolanması/taşınması, hücre tasarımı, elektrotların düşük stabilitesi ve yüksek malzeme maliyeti gibi zorluklarla karşı karşıya kalmaktadır [31].

Ca, Al, Fe, Cd ve Zn gibi metaller, sulu sistemler için uygundur. Özellikle çinko hava pilleri, alternatif enerji depolama amacıyla kullanım için oldukça güçlü bir potansiyele sahiptir. Al – hava hücreleri çinko hava hücrelerinden çok daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen, Al alkali çözeltide çinkodan daha kolay aşınabilmektedir. Ayrıca, Zn, düşük maliyetli ve daha bol bulunan bir metaldir. Çevreye duyarlı ve düşük denge potansiyeline sahip olması, ayrıca uzun raf ömrü çinko hava pillerini cazip kılmaktadır. Zn-hava pillerinin teorik spesifik enerji yoğunluğu 1084 Wh/kg'dır [32].

Metal-hava pilleri arasında en yüksek enerji yoğunluğuna sahip (Şekil 2.3.) şarj edilebilir Li-O₂ pilleriyle ilgili yapılan ilk çalışma, Abraham ve Jiang'ın Li⁺ iletken bir organik polimer elektrolit membran, Li metal anot ve kompozit karbon katot

kullanarak 1996 yılında gerçekleştirdikleri çalışmadır. Sonrasında 2006 yılında Read, elektrolit ve hava katot formülasyonunun, aprotik Li-O₂ pil performansını etkilediğini bulmuştur. Bruce ve arkadaşları 2006 yılında Li-O₂ üzerine yaptıkları çalışmalarla, pillerin onlarca çevrim boyunca sürdürülebilir olduğunu göstermiştir. Bu gelişmeler sonucunda Li-O₂ pilleri pratik uygulamalar için ümit vaat edici bulunmuştur ve araştırmacıların ilgisi, şarj edilebilir Li-iyon pillerin yerini alacak böyle bir sistemin avantajlarından yararlanmak amacıyla Li-O₂ pilleri üzerine yoğunlaşmıştır [31, 32].

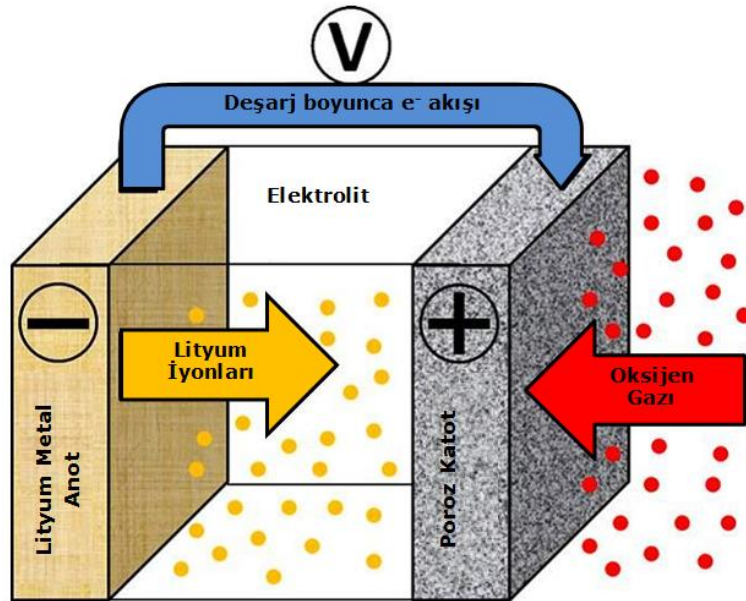
Diğer pil teknolojilerinde olduğu gibi, metal hava pilleri de bir takım bilimsel ve teknolojik problemle karşı karşıyadır. Ana problem, anodun düşük kullanım verimliliğine ve katotun durgun kinetiğine bağlı olarak pratik enerji yoğunluğunun limitli olmasıdır. Anodun elektrolitle teması boyunca ağır pasivasyonu ve anodun korozyona uğraması, çözülmesi gereken problemlerden biridir. Metal oksitlerin, hidroksitlerin ya da diğer metal türlerinin anot yüzeyinde birikmesi (SEI tabakası oluşumu), elektrolit erişimini engeller ve böylece kalan aktif maddenin deşarjı engellenmiş olur. Oluşan SEI tabakası, pil performansını doğrudan etkiler ve tabakanın bileşimi oksijen varlığından etkilenir. Metal anotun kendiliğinden boşalması ve aşınması, anodun kulombik verimini düşürür ve pilin raf ömrü kısalmır. Elektrolit, metal – hava pil sistemlerinin en kritik elemanıdır. Her metal – hava pil sistemi, pil gereksinimlerine uygun özellikte elektrolite ihtiyaç duyar. Genel olarak, stabil, uçuculuğu düşük, toksik olmayan, geniş elektrokimyasal çalışma penceresine sahip ve yüksek oksijen çözünürlüğü olan bir elektrolit bulmak, tüm sistemler için ortak amaçtır. Hava katotları, yani hava elektrotu da metal – hava pillerinde önemli role sahiptir. Hava elektrotu üç özelliğe sahip olmalıdır. Gazın difüzyonu ve deşarj ürünlerinin birikmesi için hacimli ve birbiri ile bağlantılı kanallar, elektron transferini kolaylaştırmak için yüksek elektriksel iletkenlik ve oksijen indirgenme ve oluşum reaksiyonlarının verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için yüksek katalitik aktivite, tüm metal hava pil sistemlerinde, katotta aranan en önemli özelliklerdir. Katot için genel problem yüksek potansiyel ve oksijenin geri dönüşümsüz kimyasal formlarının oluşmasıdır. Katottaki reaksiyonlar oldukça karmaşık olabilmekte ve alt reaksiyonlar pek çok durumda belirsiz kalmaktadır. Hava elektrotu maalesef metal hava pillerinin en karmaşık, pahalı ve hacimli bileşeni olarak görülmektedir [32, 33].

Sonuç olarak, metal hava pillerinin tam potansiyelinin elde edilmesi için öncelikle temel oksijen kimyasının anlaşılması önem arz etmedir. Sonrasında oksijen indirgenme (ORR) ve/veya oksijen yükseltgenme (OER) reaksiyonlarının iyileştirilmesi için yüksek verimli hava elektrotlarının ve elektrolitlerin geliştirilmesi temel araştırma hedefleridir [32].



BÖLÜM 3. LİTYUM-HAVA (OKSİJEN) PİLLERİ

Küresel ısınma ve sınırlı petrol rezervleri, geleneksel araç endüstrisi üzerinde büyük baskı yaratmaktadır. Şarj edilebilir pillerle çalışan elektrikli araçlar, petrol kullanımından kaynaklı baskıyı ve egzoz emisyonlarından kaynaklı hava kirliliğini ortadan kaldırması bakımından araç endüstrisi için umut vaat etmektedir. Bugüne kadar elektrikli araçlarda ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerle şarj başına 400 km sürüş mesafesine ulaşabilen elektrikli araçlar geliştirilmiştir. Ancak, elektrikli araçlarda kaydedilen ilerleme ile geline bu noktaya rağmen, geleneksel benzinli motorlarla mukayese edildiğinde lityum iyon pillerin enerji yoğunlukları hala düşük bulunmaktadır. Bu nedenle, elektrikli araçlar yeni enerji depolama teknolojilerinin kullanılması büyük bir gereksinim olarak görülmektedir. Son yıllarda pek çok araştırma grubu, ticari pillerden çok daha yüksek teorik enerji yoğunluğu nedeniyle lityum hava pilleri geliştirmek üzerine çalışmalar yürütmektedir [34, 35].

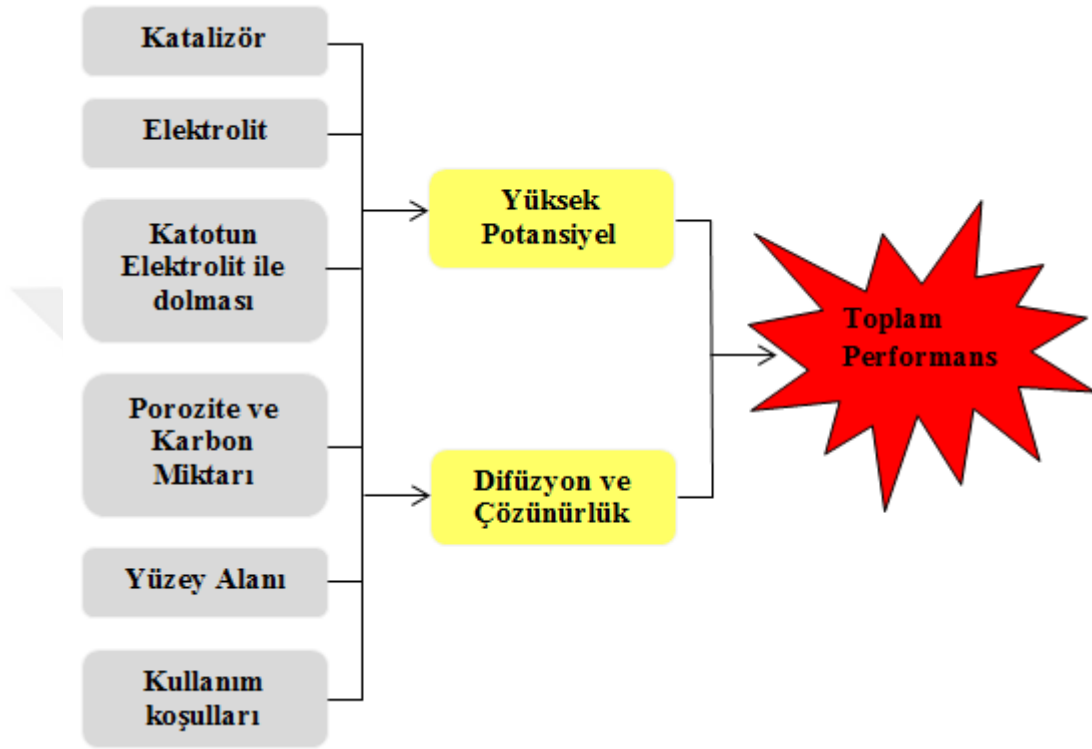


Şekil 3.1. Lityum hava pil hücresi [36].

Susuz lityum iyon teknolojisi ilk olarak 1996 yılında, bir pil teknisyeninin yarı-hücre Li/grafit lityum iyon piline kazayla küçük bir miktar oksijen vermesiyle keşfedilmiştir. Hücre voltajındaki hızlı artışı gören Dr. K. M Abraham, bir dizi deney geliştirerek lityum hava pilini ortaya çıkarmıştır [18]. Abraham ve Jiang tarafından 1996 yılında lityum hava pillerle ilgili yayınlanan ilk makalede, lityum metal anot, lityum iletken jel tipi polimer elektrolit, katalizörlü karbon kompozit katot kullanılmıştır. Bu ilk çalışmayı takip eden on yıl boyunca, lityum hava pilleri üzerine yeterince çalışma yapılmamıştır. 2006 yılında, Bruce ve arkadaşları, lityum metal anot, 1 M LiPF_6 – polipropilen karbonat (PC) susuz elektrolit ve mangan dioksitli poröz karbon katot içeren bir lityum hava pili üzerine çalışma yapmış ve ardından bu piller üzerine olan ilgi artmaya başlamıştır [35]. Bugün, lityum hava pilleri oldukça yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahip olmaları dolayısıyla araştırmacıların ilgisini yoğun olarak çekmesine rağmen, pratikte elde edilen veriler benzinle çalışan içten yanmalı motorlarla kıyaslandığında nispeten düşük kalmaktadır. Lityum hava piller, kendine özgü zorluklarla karşı karşıyadır ve bu zorlukların her biri üstesinden gelmek için özel ve etkili yöntemler gerektirmektedir. Bu nedenle, lityum hava pilleri elektrikli araçlarda ticari kullanım için üretilmek isteniyorsa, üzerinde yoğun araştırmalar yapılması gereken, henüz başlangıç düzeyinde bir teknoloji olarak görülmektedir [35-37].

Benzinli sistem de dahil olmak üzere, karbon ve hidrojen bağları ile enerji depolayan her sisteme termodinamik açıdan bakıldığında, bir miktar enerjinin kaybedildiği görülmektedir. Bu nedenle, enerji depolama aygıtlarının hiçbiri %100 verimle çalışmamaktadır. Lityum hava pillerinde de verim, pili oluşturan bileşenlerin tümünün yapısına bağlıdır. Her bileşen kendi iç direncine sahiptir ve bu da elektrokimyasal reaksiyon kinetiklerinde düşüşe ve dolayısıyla şarj transfer mekanizmasında kısıtlanmalara yol açar. Düşük bir iç direnç ve verimli bir yük transfer mekanizması, enerji depolama hücresinin yüksek performansla çalışmasını sağlayan etkin kinetiğe karşılık gelir. Tipik bir lityum hava pilinde, elektronlar elektrot malzemesi içinde tutulurken, oksijen hem gaz hem de çözelti fazındadır ve lityum iyonları elektrolit çözeltisinde bulunur. Deşarjıyla birlikte, oksijen molekülleri katottan elektron alır ve lityum iyonları ile birleşerek yarı hücre reaksiyonunu tamamlar. Bileşimin

tamamlanması için her reaktifin, reaksiyon kinetiğini yavaşlatan ve pilin genel performansını etkileyen kendi direncini yenmesi gerekmektedir. Lityum hava pillerinin performansını etkileyen en önemli sınırlayıcı faktörleri gösteren bir akış şeması Şekil 3.3.'te görülmektedir.



Şekil 3.3. Lityum hava pillerinin performansını etkileyen sınırlayıcı faktörler [36].

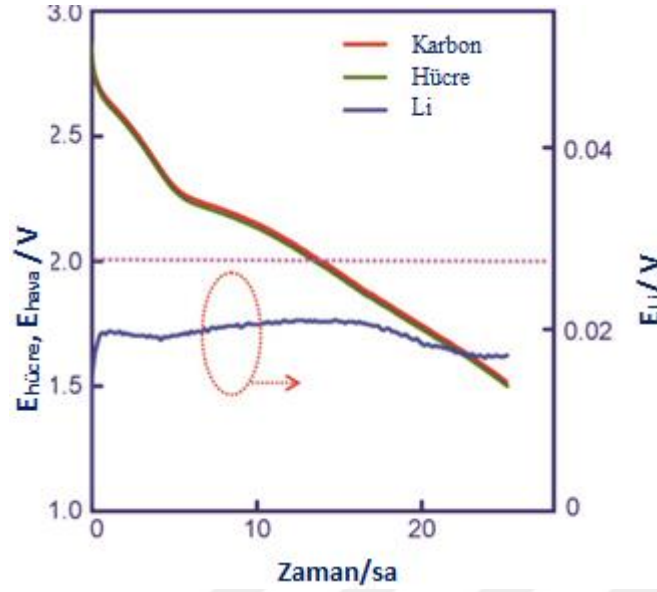
3.1. Hava Katot

Lityum hava pillerine olan ilgi, benzinle mukayese edilebilir yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle günden güne artmaktadır. Ancak, bu pillerin performansı üzerinde hava katodunun sahip olduğu özelliklerin ciddi bir etkisi bulunmaktadır. Lityum hava pillerde kullanılacak iyi bir katot, deşarj ürünlerini depolamak için yeterli hacim (yüksek miktarda lityum ile konak-konuk tepkimesi verebilmesi-yüksek enerji kapasitesi), geniş aktif yüzey alanı, şarj/deşarj döngüsünün en yüksek performansla gerçekleşebilmesi için uygun katalizör, oksijen, elektron ve lityum iyonları transferi için uygun gözenek boyutuna sahip olmalıdır. Ayrıca, kolay

bulunabilmeli, çevre dostu olmalı, ucuz olmalı, kimyasal açıdan kararlı olmalı ve elektrolit içerisinde çözünmemelidir [19, 30, 39].

Lityum hava katot aktif maddesi olan oksijenin hücre içerisinde depolanmayıp, dışarıdan alınması, bu pillerin ilgi çeken ve eşsiz bir avantajı olarak görülmektedir. Ancak, atmosferden oksijen alınabilse de, bu beraberinde CO_2 , N_2 ve H_2O gibi safsızlıkları getirmektedir. Bu durumda ya oksijen seçici, bir membran kullanmak veya pil hücresinde istenmeyen yan reaksiyonlara yol açan H_2O , H_2 ve CO_2 safsızlıklarını elimine etmek için saf oksijen içeren bir tanka ihtiyaç duyulur. Atmosferden hava kullanımı durumunda, pil bileşenleri üzerinde olumsuz etkilenir ve pil performansı da hızlı bir şekilde düşer. Ayrıca, oksijenle birlikte gelen safsızlıklar neticesinde oluşabilecek deşarj ürünü Li_2CO_3 , katottaki elektrokimyasal reaksiyonları etkileyerek pilin şarj edilebilirliğine zarar verir. Sonuç olarak, çalışmaların çoğunda, lityum hava pilleri kuru havada ve saf O_2 'li ortamda çalıştırılmaktadır. O_2 ile lityum hava pillerin beslenmesi, özellikle şarj edilebilir lityum hava pillerinde uzun süreli kullanımları önemli ölçüde engellemektedir. Bu probleme bir çözüm olarak oksijen seçici membranların kullanımı üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Membranlar üzerine yürütülen çalışmalarda, uygun bir oksijen seçici membranın kullanılması durumunda hava katottan kaynaklı pek çok problemin önüne geçilebileceği sonucuna varılmıştır. Gözenekli katodun dış yüzeyinin, yüksek oksijen çözücü özelliğe sahip oksijen seçici bir membranla kaplanması neticesinde, ortam havasındaki nem ve CO_2 'nin hücre içerisine girişi engellenebilir [30].

Katotta gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonunun, anot lityum oksidasyonundan çok daha yavaş gerçekleşmesi (Şekil 3.4.), yavaş oksijen difüzyonu ve oksijenin elektrolitte çözünmemesi katotla ilgili bir diğer kısıtlamadır. Bu nedenle hücre voltajı ve enerjisindeki düşüşler genel olarak katot reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Katodun hücre performansı üzerindeki bu etkisi, araştırmacıların katot özelliklerini iyileştirmek üzerine yoğunlaşmasına neden olmuştur [30, 39]. Susuz (aprotik) lityum hava pillerinde, deşarj ürünlerinin katot üzerine çökmesi sonucu katot gözeneklerinin tıkanması ve hücreye oksijen geçişinin engellenmesi, hava katotla ilgili bir diğer sorundur.



Şekil 3.4. Li-hava pilindeki 0.2 mA cm^{-2} 'lik bir akım yoğunluğunda Li anot ve hava katodunun voltajları [39].

Hava katodu, oksijenin hızlı difüzyonunu sağlayacak boşluklara sahip olmalıdır. Deşarj neticesinde oluşan ürünler (Li_2O_2), geri çevrimi zor ürünlerdir ve katot gözenekleri içerisinde birikmesi, elektrolit ara yüzey reaksiyon mekanizmalarını ve katot difüzyon kinetiklerini olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, katotta deşarj ürünlerinin birikmesini engellemek ve geri dönüşümü sağlamak amacıyla uygun katalizörler kullanılması gerekmektedir [30].

Hava katottan kaynaklanan zorlukların azaltılması, lityum hava pillerinin gerçek performansını ortaya koyması bakımından oldukça önemlidir. Bu nedenle araştırmacılar katotla ilgili problemleri çözmek amacıyla çeşitli yöntemler denenmektedir. Muhtemel çözümler arasında, çeşitli karbonların katot malzemesi olarak kullanılması düşünülmektedir. Bu malzemeler, grafen, karbon nanotüp ve karbon nanotoplarıdır. Ayrıca uygun elektrolit, membran ve farklı katalizörlerin kullanımı da etkili çözümler arasındadır. Her ne kadar tüm bu yöntemler lityum hava pillerinin performansında ilk günden bugüne önemli bir iyileşme olmasını sağlasa da, bu yöntemlerin hiçbiri hava katottan kaynaklı problemlerin tamamen azaltılmasını sağlayamamıştır. Problemler oldukça karmaşıktır ve lityum hava pillerinin performansını iyileştirmek ve ticari olarak kullanımını sağlamak amacıyla çalışmalar hala devam etmektedir [30, 39].

3.2. Lityum Metal Anot

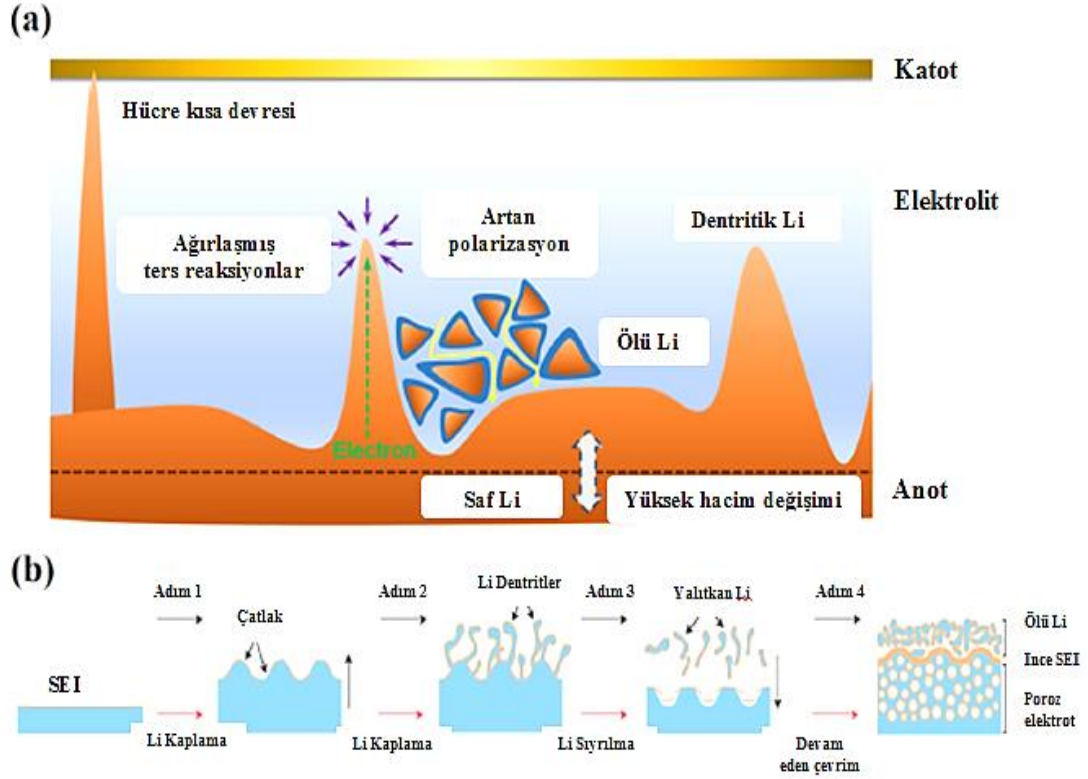
Lityum metali anot olarak en yüksek kapasite ve enerji elde edilmesinde başarı sağlanması adına, çoğu lityum hava pilinde direkt olarak tercih edilmektedir. Ancak yüksek kapasite ve enerji elde edilmesi gibi avantajlarına rağmen, tekrarlayan şarj/deşarj döngüleriyle gerçekleşen dendritik lityum büyümesi piller için önemli bir sorun teşkil etmektedir. Sulu olmayan lityum hava pillerinde, lityum ve elektrolitler arasındaki arayüz reaksiyonları, oksijenin katılımı nedeniyle oldukça karmaşıktır. Oksijen geçişini engellemek amacıyla katı halli lityum iyon iletken bir membran kullanıldığında bile, dendrit oluşumu hala ciddi bir sorun olarak devam etmektedir [34, 40].

Lityumun dendritik büyümesinin neden olduğu problemler aşağıda sıralanmıştır (Şekil 3.5 (a)):

1. Pilin kısa devre yapması
2. Yan reaksiyonların artması
3. Dendritlerden kaynaklı ölü lityum oluşumları
4. Polarizasyonun artması
5. Büyük hacim değişimleri.

Şekil 3.5(b), Li sıyırma/kaplama işleminden dolayı Li metal anotundaki değişiklikleri göstermektedir. Organik elektrolit ve Li metal arasında gerçekleşen doğal reaksiyon nedeniyle şarj/deşarj döngüsünden önce, Li metal anotun ilk yüzeyinde homojen bir SEI oluşur. Bununla birlikte, ilk Li kaplama işleminden sonra, Li yüzeyi şiddetli bir hacim değişimine maruz kalır ve pürüzlü hale gelir ve homojen SEI'de çatlaklara neden olur. Bu çatlaklar, lityumun tekrar geri dönmesi ve yüzeye kaplanması esnasında bu noktalarda fazla akım yoğunlaşmasına ve lityumun dendritik büyümesinin hızlanmasına neden olur. Lityum metal yüzeyinde, lityumun yüzeyden ayrıldığı (lityum sıyırılması) seviyeden daha yüksekte oluşan lityum dendritlere ölü lityum denir. Bu ölü lityum difüzyon yolunu arttırır, bu da polarizasyonun artmasına ve pilin çevrim performansının düşmesine neden olur. Çevrim döngüleri devam ettikçe, lityum

anot poroz bir hal alır, SEI kalınlaşır ve ölü lityum miktarı artmaya devam eder. Yani, lityum dendritlerin oluşumuyla bir kısır döngü başlar ve pilin bozulması hızlanır. Anlatılan bu döngü devam ettikçe SEI sürekli olarak tahrip edilir ve yeniden üretilir. Bu da organik elektrolit ve lityum metalinin tüketilmeye devam etmesine neden olur [34, 40].



Şekil 3.5. (a) Şarj edilebilir pillerde Lityum Metali sınırlayıcı faktörler, (b) Lityum ayrılma/birikme işlemi şematik gösterimi [40].

Lityum anotun dendrit oluşumunu azaltmak ve stabilitesini arttırmak için yüksek derecede lityum iyon iletken yapay koruyucu tabakaları içeren birkaç yaklaşım geliştirilmiştir. Örneğin, polimer elektrolitler, lityum dendrit oluşumunu azaltmakta umut vaatmektedir. Yapılan bir çalışmada, di ve triblok (iki ve üç bloklu) kopolimerlere dayanan elektrolitler lityum metal bazlı piller için geliştirilmiştir. Bu elektrolitler, sert polimer segmentinin (polistiren gibi) mekanik stabilitesi ile yumuşak polimer segmentinin (polietilenoksit (PEO)/lityum tuzu karışımı) yüksek lityum iyon iletkenliğini birleştirmektedir. Bu polimerlerin, yüksek iyon iletkenliğini korurken, dendritten kaynaklı kısa devreleri (sert polimer segmentinin mekanik engeli

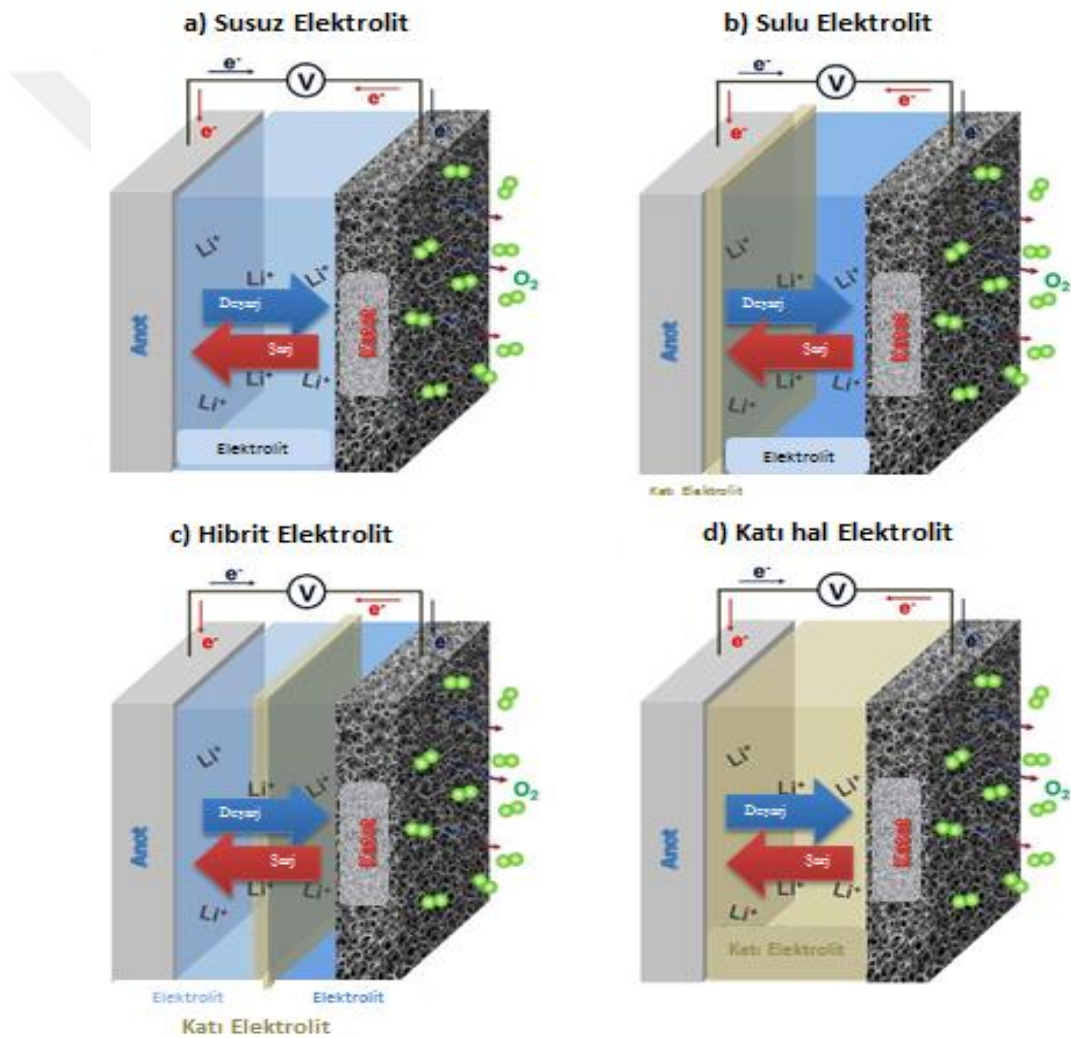
aracılığıyla) engelleyebilmektedir. Bir diğer yaklaşımsa, katı hal elektroliti olarak lityum iyon iletken camlar ya da seramik malzemeler kullanılmasıdır. Lityum hava pillerinde yapılan deneysel çalışmalarda LISICON (lityum süper iyonik iletken) malzemeler kullanılarak üretilen hücrelerin çok iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Genel olarak, lityum iyon iletken seramik lityum metal tarafından indirgenir. Bu nedenle seramikle metal arasına lityum stabil iletken malzeme (Li_3N , Li_3P gibi) yerleştirilir. Seramik SEI'lerin bir diğer avantajı da lityum metali atmosferik kirlenmelerden korumasıdır. Ayrıca bu malzemelerin kırılğan doğası nedeniyle şarj/deşarj döngüleri esnasında çatlaklara neden olabilmektedirler. Bu da yine anot yüzeyinde parazitik reaksiyonların gerçekleşmesine yol açmaktadır [41].

3.3. Elektrolit

Lityum hava pillerinde elektrolitler, lityum iyonlarını taşımak, oksijen gazını çözmek ve reaksiyon bölgelerine taşımak ve lityum anodunu korumak için kullanılır. Lityum ve oksijen arasında gerçekleşmesi muhtemel pek çok reaksiyon mevcuttur. Bu reaksiyonlardan ortaya çıkabilecek kimyasal ürünler, pilin çalıştığı kimyasal ortama ve çalışma şekline bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ana ayrım, lityum ve oksijenin reaksiyona girdiği ortamın yani, elektrolitin sulu veya susuz olmasıdır. Bu nedenle lityum pilleri sınıflandırılırken pilde kullanılan elektrolit tipine göre sınıflandırılır ve incelenir [17]. Elektrolit tipleri (Şekil 3.6.); susuz elektrolitler, sulu elektrolitler, sulu/susuz hibrit elektrolitler ve katı hal elektrolitleri olmak üzere 4 başlık altında toplanmıştır [34].

Aprotik/susuz elektrolitli bir lityum hava pilinde sıvı organik bir elektrolit kullanılmaktadır. Çözücü olarak karbonatların, eterin ya da esterlerin kullanıldığı elektrolitlerde, LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ve LiSO_3CF_3 gibi lityum tuzları yaygın olarak tercih edilmektedir. Sulu elektrolitli lityum hava pilleri, kullanılan elektrolitin sulu lityum tuzu olması dışında aprotik tip lityum hava pili ile aynı yapıya sahiptir. Anot olarak kullanılan lityum metali, su ile aşırı reaksiyona girerek korozyona uğrar. Bu nedenle lityum anot yüzeyi üzerinde yapay bir katı elektrolit ara yüzey (SEI) tabakasına ihtiyaç duyulmaktadır. LiSICON adı verilen bu malzeme için genellikle

lityum iyon iletken bir seramik ya da cam kullanılır. Karışık (aprotik-sulu) pil tipinde, aprotik ve sulu pillerdeki limitleyici faktörlerin üstesinden gelebilmek için bu iki çözücü tipi birlikte kullanılmaktadır. İki elektrolit tipini ayırabilmek için lityum iyon iletken bir membran iki elektrolit arasına yerleştirilmektedir. Lityum anot aprotik elektrolitle temas halindeyken, poroz karbon katot sulu tip elektrolitle temas halindedir. Bu tip lityum hava pilinde katot tıkanması ve nem sorunu yoktur ve kullanılan aprotik elektrolit nedeniyle daha az spontan SEI tabakası oluşumu gerçekleşmektedir [15].



Şekil 3.6. Lityum hava pillerinde kullanılan elektrolit tipleri [34].

Katı hal elektrolitli pillerde, anot ve katodu ayıran lityum iyon iletken bir membranla beraber, polimer seramik ya da cam bir elektrolit kullanılmaktadır. Bu piller 30°C den

105°C'ye kadar oldukça yüksek bir termal stabilite ve çevrim özelliği gösterirler. Ancak, $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ gibi NASICON yapılı cam-seramik elektrolitler, sıvı elektrolitlerle mukayese edildiğinde iyonik iletkenliği düşüktür.

Tablo 3.1. Elektrolit tiplerine göre lityum hava piller [15].

Elektrolit Tipleri	Hücre Reaksiyonları	Elektrolitler	Açıklama
Aprotik/Susuz Elektrolit	$2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$ $E^0=3.10 \text{ V vs. Li/Li}^+$ $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O}$ $E^0=2.91 \text{ V vs. Li/Li}^+$	Lityum Tuzları; LiPF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, LiSO_3CF_3 Organik Çözücüler; organik karbonatlar, eterler ve esterler.	Spontan katı elektrolit arayüzü (SEI) oluşur. Böylece anot dentrit büyümesinin önüne geçilir. Organik elektrolit kullanıldığından, yüksek sıcaklıklarda yanıcıdır. Karbon katotun tıkanması sonucu, Li_2O_2 oluşumu için gerekli O_2 girişi engellenmektedir.
Sulu Elektrolit	$4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{LiOH}$ (Bazik Elektrolit) $4\text{Li} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{LiOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ (Asidik Elektrolit)	Suda lityum tuzu	Anotun su ile reaksiyonunun önüne geçebilmek amacıyla, yapay katı elektrolit arayüz (SEI) kullanılması gereklidir. $\text{Li}_2+2x\text{Zn}_{(1-x)}\text{GeO}_4(-0,36 < x < 0,87)$, $\text{LiM}(\text{PO}_4)_3$, $\text{LiM}(\text{PO}_4)_3$ ya da LTP gibi koruyucu cam seramik katman (NASICON) SEI tabakası olarak kullanılmaktadır. Katot tıkanması gözlenmez.
Hibrit (Aprotik/Sulu) Elektrolit	-	-	İki elektrolit tipini ayırmak ve Li^+ iletimi için efektif bir iletken membran kullanılması gerekmektedir. Katot tıkanması görülmez. Spontan SEI oluşumu gerçekleşir.
Katı Hal Elektrolit	$\text{O}_2 + 2e + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2, 3,10 \text{ V}$	Polimer seramik ya da cam	Lityum dentrit oluşumu gözlenmez. Termal olarak stabildir. Sıvı elektrolitlerle mukayese edildiğinde düşük iletkenliğe sahiptir.

Lityum hava pillerinde kullanılmak üzere çalışılan her bir elektrolit tipinin kendine özgü avantajları olduğu gibi, mühendislik uygulamalarında çözüm bulunması gereken

dezavantajları da vardır. Bu nedenle olabilecek en iyi elektrolit tipinin hangisi olduğu hala üzerinde çalışılması gereken bir sorudur. Lityum hava pillerin elektrolit tiplerine göre özelliklerine ait özet bilgiler Tablo 3.1.'de verilmiştir [15].

3.3.1. Aprotik/susuz elektrolitler

Sulu olmayan elektrolitler, tarih boyunca üzerinde yoğun şekilde çalışılmıştır ve elde edilen gelişmelerle beraber bugün mevcut ticari lityum iyon pillerinde başarıyla kullanılmaktadır. Ancak, lityum hava pillerinde katodun oksijene maruz kalması, bu pilleri daha karmaşık hale getirmiştir ve bu piller için yeni susuz elektrolitler geliştirilmesi ihtiyaç haline gelmiştir. Lityum hava pilleriyle ilgili pek çok çalışma yapılmasına rağmen, nihai bir susuz elektrolit henüz bulunabilmiş değildir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde lityum hava pilleri için ideal bir susuz elektrolit aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [42].

1. Özellikle oksijen radikalleri ve Li_2O_2 varlığında yüksek kimyasal ve elektrokimyasal stabilite,
2. Uzun süreli çevrim ömrü için düşük buhar basıncı ve uçuculuk,
3. Yüksek oksijen çözünürlüğü ve yayılma,
4. Li_2O_2 'nin olası çözünürlüğü.

Sulu olmayan Lityum hava pillerinde çoğunlukla kullanılan elektrolit çözücülerine ait fiziksel özellikler Tablo 3.2.'de verilmiştir [39].

Organik karbonatlar, lityum hava pillerinde sık olarak kullanılan susuz çözücülerden biridir. Propilen karbonat (PC), etilen karbonat (EC), dietil karbonat (DEC) ve dimetil karbonat (DMC) bu çözücülere verilebilecek örneklerden bazılarıdır [15]. Bu çözücüler, Li metal anot ile uyumlu olarak düşük uçuculuğa, yüksek iyonik iletkenliğe ve oksidasyon kararlılığına sahiptir ve son teknoloji lityum iyon pillerde yoğun olarak kullanılmaktadır. Buradan yola çıkarak lityum hava pillerdeki kullanılabilirliği test edilmek istenmiş ve ilk olarak 2006 yılında Propilen karbonat çözücü içerisinde LiPF_6 tuzu çözülerek, Ogasawara ve arkadaşları [43] tarafından çalışılmıştır. Çalışma sonucunda geri dönüşebilir Li_2O_2 'nin reaksiyon ürünü olarak elde edildiği gözlenmiştir.

ve karbonatlarla yapılan deneysel çalışmalar artmıştır. 2010 yılında Mizuno ve arkadaşları [44] LiTFSI/PC elektrolit kullanarak gerçekleştirdikleri deneysel çalışma neticesinde deşarj sırasında oluşan oksijen radikalleri ile karbonat çözücülerin reaksiyona girerek, Li_2O_2 yerine, geri dönüşümsüz Li_2CO_3 ve diğer lityum alkil karbonatların oluştuğunu tespit etmişlerdir [42]. Ayrıca, 2011 yılında Freunberger ve arkadaşları 1 M LiPF₆ / PC elektrolit kullanarak yaptıkları çalışmada, deşarj esnasında elektrolitin bozunarak Li_2CO_3 , $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, HCO_2Li , CO_2 ve H_2O oluştuğu ve şarj esnasında bu ürünlerin okside olduğu, geri dönüşebilir Li_2O_2 'nin gözlenmediği belirtilmiştir. Bu reaksiyon ürünleri geri dönüşümsüzdür, çünkü deşarj için gerekli olan voltaj aralığı, şarj için gerekli olan voltaj aralığından farklıdır. $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$ oksidasyonu neticesinde lityum metal anot üzerinde ince jel benzeri bir katman oluşur. Li_2CO_3 , $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$, HCO_2Li gibi ürünler de katot üzerinde birikerek kapasite düşüşlerine ve neticede pil hücresinin bozunmasına yol açmaktadır. Freunberger sonuç olarak, karbonatların lityum hava piller için favori çözücü olamayacağını ve eterler gibi farklı çözücüler üzerinde çalışmalar yapılmasını tavsiye etmiştir [45].

Eter bazlı susuz çözücüler, özellikle süperoksit radikalleri ve oksidasyon potansiyelleri bakımından nispeten yüksek stabiliteye ve düşük buhar basıncına sahip olmaları dikkate alınarak lityum hava pillerinin çevrim performansına etkileri üzerine çalışmalar yürütülmektedir. Eter bazlı çözücüler içerisinde özellikle, dimetoksietan (DME) ve tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME) üzerinde sıkça çalışılan çözücüler arasındadır. Eterler nükleofilik ataklara karşı nispeten kararlı elektrolitler olsa da, oksitlenmiş radikal türleri varlığında uzun vadeli stabiliteleri üzerinde çalışılması gereken önemli bir konudur [34, 42, 46, 47]. DME, deşarj ürünü olarak baskın türün Li_2O_2 olması bakımından uygun bir çözücü adayı olarak görülmektedir. McCloskey ve arkadaşları tarafından 2011 yılında, katotta farklı katalizörlerin kullanıldığı, DME elektrolite sahip lityum hava pillerle bir deneysel çalışma yürütülmüştür. Çalışma neticesinde, DME esaslı elektrolitlerde, Li_2O_2 dekompozisyonu için, kullanılan katalizörün önem arz ettiği bildirilmiştir [48]. TEGDME, yüksek LiPF₆ çözünürlüğüne sahip, polar bir çözücüdür. Bu özelliği yüksek iletkenliğe sahip elektrolitler üretmek için tercih edilmesini sağlamaktadır. 2011 yılında, Laoire ve arkadaşları 1 M

LiPF₆/TEGDME elektrolit ile katalizörsüz bir karbon katot kullanarak, TEGDME çözücünün pil performansı üzerine etkileri araştırmak üzere bir çalışma yapmışlardır. XRD analizi sonucu, 1.5 V'a kadar deşarj ürünü olarak Li₂O₂, deşarj 1.0 V ve altına düştüğünde deşarj ürünü olarak Li₂O üretildiğini göstermiştir. Ayrıca, düşük deşarj derinliklerinde de olsa katalizör olmadan hücrenin tekrar şarj edilebilir olduğu görülmüştür. Ancak, artan çevrimlerle beraber, deşarj ürünlerinin zamanla gözenekli katot yüzeyinde birikmesi sonucu karbon katot yüksek şarj direnci göstermiştir [49].

Amid, nitril, dimetil sülfoksit (DMSO), sülfon ve iyonik sıvı esaslı çözücüler, lityum hava pillerinde kullanılan elektrolitler için çalışılan diğer çözücü çeşitleridir [34, 39, 47]. DMSO, süperoksit ortamında nispeten kararlı olması nedeniyle gelecek vaat etmektedir. Ancak, karbon elektrottaki oksijen indirgenmesi esnasında, çözücü, oksijen reaktifleriyle reaksiyona girerek, LiOH, dimetil sülfon, Li₂SO₃ ve Li₂SO₄ gibi yan ürünler oluşturur. Ayrıca, DMSO ile Li₂O₂ arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon sonucu, DMSO, DMSO₂'ye parçalanabilir ve tüm bu reaksiyonlar pilin tersinir olma karakterini büyük ölçüde etkiler. Ek olarak, DMSO'nun buhar basıncı ($0,56 \times 10^{-3}$ bar), uzun çevrim ömrünü garanti edebilecek kadar düşük değildir [34, 47]. N,N-dimetilasetamid (DMA) ve N,N-dialkil amidler, reaktif oksijen reaksiyon ürünlerine karşı eterlere nazaran daha kararlıdır. Ancak, buhar basınçlarının düşük olması, kullanımlarını kısıtlandırmaktadır. Amidler genel olarak negatif elektrota karşı oldukça reaktiftir. Lityum metali ve çözücü arasındaki reaksiyonla çözücü hızlı bir şekilde ayrılarak kararsız bir SEI tabakasının oluşmasına neden olur. Bu olumsuzluklar, amid grubunun lityum hava pillerde kullanımını engellemektedir. Nitriller yüksek buhar basıncına sahip çözücülerdir. Ayrıca, süperoksit iyonu bulunması durumunda uzun süreli çevrimlerdeki kararlılığı henüz ispatlanmamıştır. Sülfonlar, süperoksit iyonlarına karşı kararlı olmalarına rağmen, oda sıcaklığında katı halde bulunması kullanımını kısıtlamaktadır. Etilmetoksietil sülfon ve etilmetoksietoksietil sülfon gibi düşük erime sıcaklığına sahip elektrolitler üzerinde çalışılmasının gelecek araştırmalar faydalı olabileceği düşünülmektedir [47].

İyonik sıvılar (IL), çoğunlukla organik katyonlardan ve (in)organik anyonlardan oluşan, oda sıcaklığında ve anyonların uygun seçimi ve modifikasyonu yoluyla

neredeyse sınırsız yapısal çeşitlilik ve fizikokimyasal varyasyonlarla sıvı halde 100°C'nin altındaki oda sıcaklığında erimiş tuzlardır [50]. Su ve organik çözücülerle kıyaslandığında iyonik sıvılar, düşük uçuculuk, yüksek ısıl kararlılık, yüksek elektrokimyasal kararlılık, sıfıra yakın buhar basıncı, geniş elektrokimyasal pencere ve polarite, çözülebilirlik gibi avantajlara sahiptir. İyonik sıvılar sahip oldukları avantajlara rağmen, düşük Li^+ çözünürlüğüne ve nispeten düşük iletkenliğe sahip olmaları lityum hava pillerinde kullanımını kısıtlamaktadır. Lityum tuzunun çözünürlüğü, lityum metali üzerinde kararlı bir SEI tabakası oluşması bakımından önemlidir. Aksi halde, iyonik sıvıların elektrokimyasal penceresi daralacak ve ayrışmaya yatkın olacaklardır. Buna ek olarak, düşük oksijen çözünürlüğü ve düşük viskoziteye sahip olmaları, O_2 taşınımının ve deşarj hız oranlarının düşmesiyle sonuçlanmaktadır. Bu özellikler de iyonik sıvıların lityum hava pillerinde kullanılması için aşılması gereken olumsuzluklar olarak görülmektedir. İyonik sıvıların, elektrolit sıcaklığının yükseltilmesi ya da farklı sıvılarla karıştırılarak kullanılmaları durumunda bahsi geçen olumsuzlukların üstesinden gelinebileceği düşünülmekte ve bu alanda deneysel çalışmalar devam etmektedir [47, 50-52].

Hidrofobik iyonik sıvı esaslı ilk lityum hava pili ilk olarak 2005 yılında Kuboki ve arkadaşları tarafından tanıtılmıştır. Deneysel çalışmada EMITFSI, EMIBETI, MOITFSI, BMINf ve BMIPF₆ iyonik sıvılar kullanılmıştır. Deneysel veriler sonucunda, özellikle EMITFSI kullanılan lityum hava pilinde yüksek deşarj kapasitesi elde edilmiş ve tekrar eden şarj deşarj döngüleri boyunca pilin çalışabildiği gözlenmiştir. Bu umut vaat eden çalışma neticesinde lityum hava pillerinde iyonik sıvıların kullanımı üzerine çalışmalar hız kazanmıştır [53]. 2013 yılında, Moreno ve arkadaşları tarafından, TFSI esaslı iyonik sıvılara bir alternatif oluşturmak amacıyla, ticari PYR14OSO2CF₃ ve laboratuvar ortamında hazırlanmış PYR1(201)OSO2CF₃ iyonik sıvıları ile çalışma gerçekleştirilmiştir. Sonuçta her iki iyonik sıvı da TFSI esaslı iyonik sıvılarda olduğu gibi, yüksek anodik elektrokimyasal stabilite sergilemiştir. Ancak, PYR1(201)OSO2CF₃ katodik elektrokimyasal stabilitesi daha düşük olmuştur. PYR14OSO2CF₃, 5V gibi yüksek voltaj değerlerinde bile yüksek elektrokimyasal stabilite ve iyonik iletkenlik sergilemiş ve lityum hava pillerinde elektrolit olarak kullanılmak üzere uygun bir aday olabileceği kaydedilmiştir [54]. İyonik sıvıların

oksijen indirgeme reaksiyonu üzerine etkisini incelemek üzere, 2017 yılında Galiote ve arkadaşları tarafından, PYR14TFSI iyonik sıvısı DME bazlı elektrolitle mukayese edilerek deneysel çalışma yürütülmüştür. Elektrokimyasal empedans verileri kinetik modellerle okunarak, iyonik sıvıların pil performansına olan etkileri anlaşılmaya çalışılmıştır. Sonuçta, iyonik sıvı ile çalışıldığında ORR başlangıç potansiyelinin daha pozitif değerlerde olduğu görülmüştür. PYR14⁺ katyonunun varlığının, eter esaslı elektrolitle mukayese edildiğinde, reaksiyon hızının daha yüksek olmasını sağladığı belirtilmiş ve iyonik sıvının bozulma reaksiyonlarına karşı kimyasal olarak daha dirençli olduğu, bunun da ORR oranını arttırdığı belirtilmiştir [55].



Tablo 3.2. Sulu olmayan Lityum hava pillerinde çoğunlukla kullanılan elektrolit çözücülerine ait fiziksel özellikler [39].

Çözücü		Mol Ağırlık	Dielektrik Sabiti, ϵ (25°C)	Donor Sayısı (kcal mol ⁻¹)	Viskozite η (cP) (25°C)	Oksijen Çözünürlüğü (mM cm ⁻³)	Buhar Basıncı (kPa, 25°C)	Yoğunluk (g cm ⁻³ , 25°C)	Kaynama/ Erime Noktası (°C)
Karbonat	PC	102	64,92	15,1	2,53	3,2	0,160 (55°C)	1,1951	
	EC	88	89,78 (40°C)	16,4	1,930 (40°C)	1,71	3,371 (95,21°C)	1,3383	248,2 / 36,4
	DMC	90	3,107	17,2	0,59 (20°C)	7,29	2160	1,063	91 / 4,6
	EMC	104	2,958		0,65	7,95	0,89	1,006	110 / -53
	DEC	118	2,820 (20°C)	16	0,748	7,92	1,3 (23,8°C)	0,96926	126,8 / -74,3
Eter	TEGDME	222	7,79	16,6	4,05	4,43	<1,33	1,009	275 / -30
	DME	90	7,2	20	0,455	9,57	6,4	0,86370	84,5 / -58
Sülfon	DMSO	78	46,45	29,8	1,991	2,1	56	1,1	189 / 18
	TMS	120				1,59	1,33	1,261	285 / 28
Amid	DMF	73	36,71	26,6	0,802		0,49	0,94387	153 / -61
	DMA	87	37,78	27,8	0,927		0,17	0,936337	166,1 / -20
İyoluk Sıvı	[C4mim] [Ntf2]	419,36			44			1,429	/ -1
	[C4mim] [BF4]	226,02			92			1,26	/ -71

3.3.2. Sulu elektrolitler / hibrit elektrolitler

Çok sayıda sıvı ya da katı iyonik iletkenin incelendiği sulu olmayan (aprotik) elektrolitlerden farklı olarak, sulu alan elektrolitler, zayıf ya da kuvvetli asidik veya bazik çözeltilerden oluşmaktadır. Sulu sistemlerde, susuz sistemden farklı şekilde deşarj ürünü olarak katı Li_2O_2 yerine çözünebilir LiOH ($4\text{Li} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Li}^+ + 4\text{OH}^-$) üretilir. Bu da katot tıkanması ve elektrik iletkenliğinin düşmesi gibi sorunları ortadan kaldırmaktadır. Ancak, Li^+ ve OH^- konsantrasyonları çözünürlük değerine ulaştığında (12,5 g LiOH / 100 g H_2O) LiOH çökerek, susuz sistemlerdeki tıkanma probleminin sulu sistemlerde de açığa çıkmasına neden olur. Lityum asetat tuzları ve su ilavesi LiOH çözünürlüğünü arttırabilmektedir. Ancak, elektrolite yapılan ilaveler bütün reaktantlar dikkate alındığında sulu hücrenin spesifik enerjisinin, susuz hücreninkine oranla daha düşük olmasına neden olacaktır. Bu nedenle, çökelmelerin önlenmesi ve sulu/ hibrit sistemlerin enerji yoğunluğunu arttırmak için su yerine farklı sulu elektrolitler uygulanmaktadır. Tablo 3.3.'te sulu elektrolitler ve çözünürlük değerleri verilmiştir. Bununla birlikte, bu elektrolitler kullanılırken, katı elektrotlara ve hava elektrotlarına karşı kararsızlık gibi başka sorunlar ortaya çıkabilir. Ayrıca, elektrolitte artan lityum tuzu miktarıyla beraber, oksijen çözünürlüğü ve transfer katsayısı, çalışma voltajıyla beraber azalır ve pratik enerji yoğunluğunda düşüşlerin gözlenmesine neden olur [34, 56].

Tablo 3.3. Sulu elektrolitler ve çözünürlük değerleri [34].

Sulu Çözelti	1 mol ürün için minimum H_2O miktarı (mol)
LiOH	11,14
CH_3COOH	8,15
HClO_3	1,09
HClO_4	10,07
HCOOH	7,35
HNO_3	3,76
H_2SO_4	17,86
HBr	2,67
HCl	2,79

Sulu ve hibrit sistemlerde ana problem, H_2O ile kuvvetli bir reaksiyon veren lityum metal anodun korunmasıdır. Bu problemin çözümü için, lityum metali ve suya karşı dayanıklı yapay bir SEI tabakası geliştirilmesi uygun bir yöntem olarak

düşünülmüştür. Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda, lityum anodun susuz elektrolit içerisinde bulunduğu, hava katodun ise, sulu elektrolit içerisinde bulunduğu, birbirinden seramik LISICON ya da NASICON film ile ayrılmış hibrit sistemler üzerinde durulmaktadır. Katı elektrolit sulu ve susuz çözeltileri birbirinden ayırır ve lityum iyonlarının geçişini sağlar. Karışık sistemlerde, lityum metalinin aprotik çözelti ile temas halinde bulunması, yapay SEI ihtiyacını ortadan kaldırır, çünkü SEI tabakası doğal şekilde anot – elektrolit arayüzeyinde oluşur [56].

Şarj edilebilir sulu lityum hava pilleri ilk olarak 2004 yılında Visco ve arkadaşları tarafından önerilmiştir. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ lityum iyon iletken suya dayanıklı NASICON tipi bir katı elektrolit, bir sulu elektrolit, lityum metal anot ve katalizörlü bir karbon hava elektrotu kullanarak oluşturulan lityum hava pili ile deneysel çalışma yürütülmüştür. Spesifik enerji yoğunlukları 1917 Wh/kg ve 2895 Wh/dm³ olarak ölçülmüştür. Sulu sistemde elde edilen enerji yoğunlukları, susuz sisteme göre daha düşüktür. Çünkü su, sulu sistemdeki elektrokimyasal reaksiyonda yer alır; bununla birlikte, sulu sistemin kütle spesifik enerji yoğunluğunun, geleneksel lityum-iyon pillerden ve elektrolit bozunması yaşanan bazı susuz lityum hava pillerinden beş kat daha fazla olduğu gözlenmiştir [57].

3.3.3. Katı hal elektrolitler

Tamamen katı hal pilleri, geniş çalışma sıcaklık aralığına sahip, güvenli, düşük maliyetli, dayanıklı, esnek ve ince yapılı oluşları, lityum dentrit oluşumunu önleyebilmeleri nedeniyle, sıvı pillere alternatif olabilecek bir teknolojidir. Lityum hava pillerinde katı hal elektroliti olarak yaygın kullanılan iki genel malzeme, lityum iyon iletken inorganik seramik ve organik polimerlerdir. Katı hal pillerinde, elektrolit yüksek elektrokimyasal stabiliteye sahiptir, uçuculuktan kaynaklı olabilecek muhtemel problemler yoktur ve lityum hava pillerde yüksek akım oranlarına dayanabilmek için son derece önemli olan 3 fazlı reaksiyon bölgesini (gaz- elektrot-elektrolit arayüzeyi) koruyabilmektedir. Ayrıca, katı elektrolitler, ortam gazlarının ve nemin lityum anota temasını engelleyen bir bariyer görevi görmektedir. Bu özellikler, katı elektrolit içeren lityum hava pillerinin gelişmesinin en önemli nedenlerindendir.

Genel olarak, nispeten düşük iletkenliğe sahip olmaları, katı elektrolitlerin sahip olduğu en önemli dezavantajdır. Buna ek olarak, oksijen indirgeme ürünlerine karşı stabilite, oksijen transferi ve lityum oksit birikmesi gibi katotta meydana gelebilecek problemler de mevcuttur [47].

Katı hal elektrolitleri arasında yer alan polimer elektrolitler, düşük buhar basıncına sahip olmaları, toksik ve yanıcı olmamaları gibi nedenlerle ilgi çekmektedir. Aprotik çözücüler, sınırlı elektrokimyasal kararlılıktan ve lityum geri dönüşü sırasında dendrit büyümeden muzdarip olsa da polimerlerin, taşıma ve difüzyon seçiciliği olmadığından yavaş reaksiyon verirler ve böylece lityum oksidasyon ve biriktirme üzerine mükemmel arayüzey uyumluluğu gösterirler. Ancak, polimer iyonik iletkenliğini, lityum transfer sayısını ve elektrokimyasal stabiliteyi arttıracak, ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 [58] gibi inorganik dolgu malzemesi ile beraber kullanılmadıklarında, oda sıcaklığında yüksek iç dirence sahip olmaları nedeniyle yaygın kullanımları bulunmamaktadır [34, 47].

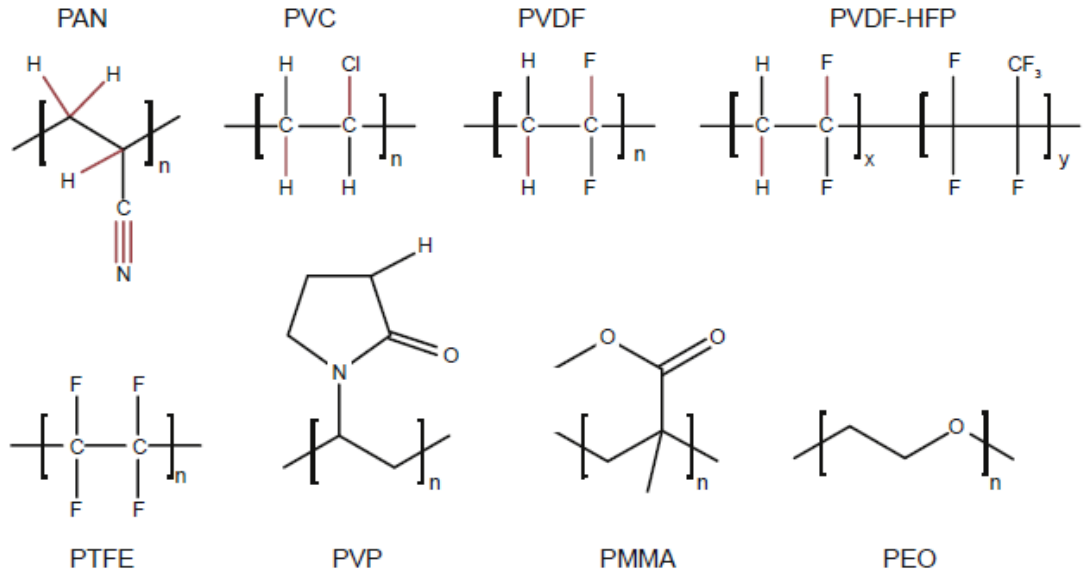
Lityum iyon iletken cam seramik malzemeler katı hal elektrolitleri olarak kullanılabilecek bir diğer alternatiftir. Yüksek lityum iyon iletkenliği, lityum metal ile temas sırasında ve atmosferik havaya karşı yüksek termal ve kimyasal stabilite seramik katı elektrolitlerin sahip olduğu bazı avantajlardır. Yüksek iyonik iletkenlik imkanı sunan NASICON tipi $Li-Al-Ge-PO_4$ (LAGP) ve $Li-Al-Ti-PO_4$ (LATP) elektrolitler, bu alanda en sık çalışılan elektrolitlerdir. LATP yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilse de lityum metali ile doğrudan temasta kararsızdır. Bu nedenle, LATP ile lityum metali arasına bir tampon tabaka yerleştirilmesi gerekmektedir. Bu tabaka elektrolit gibi işlev göreceğinden yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmalıdır. Genel olarak, LATP yüzeyine LiPON [59] püskürtülmesiyle tampon tabaka elde edilir. LAGP ise lityum metaline karşı stabil olmasına rağmen sahip olduğu yüksek ara yüzey direnci kullanımı önündeki önemli bir engeldir [34, 47].

3.3.4. Polimer-seramik nanokompozit elektrolitler

Lityum hava pil hücrelerinde kullanılmak üzere geliştirilen elektrolit türlerinin her birinin kendine özgü avantaj ve dezavantajı bulunmaktadır. Elektrolitlerin sahip

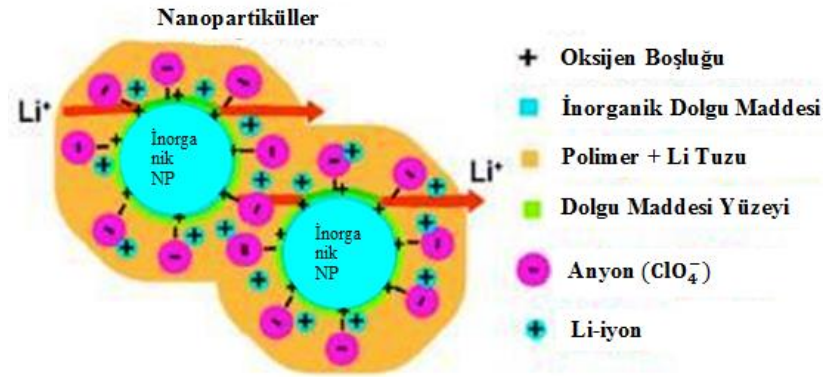
olduğu dezavantajların üstesinden gelebilmek ve lityum hava pillerinin ticari kullanımını mümkün kılabilmek adına, diğer şarj edilebilir pillerde kullanılan ve umut vaat edici sonuçlar alınan yöntemler, lityum hava pillerinde de denenmektedir. Polimer ve seramik partikül ilavelerin elektrolite eklenerek, pil performansı üzerine etkilerinin incelenmesi, yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir.

1973 yılında Fenton ve arkadaşları [60] polimerlerin alkali metal tuzlarıyla kompleks hale gelerek iletken olabildiklerini bildirmiştir. Polimer katkı malzemeleri, hafif, esnek oluşları, geniş potansiyelleri, mekanik mukavemetlerinin ve elektron transfer sayısının yüksek oluşu, elektrotlarla uyumlu çalışabilmesi gibi nedenlerden dolayı popüler hale gelmiştir. Polietilen oksit (PEO), poliakrilonitril (PAN), polivinil klorür (PVC), poliviniliden florür (PVDF), polivinilidin florür-koheksafloro propilen (PVDF-HFP), polivinil pirolidon (PVP), polimetil metakrilat (PMMA) yaygın olarak kullanılan polimerlerden bazılarıdır. Bu polimerlerin yapısal formülleri Şekil 3.7.'de verilmiştir. Polimer katkıların, pilin elektrokimyasal performansı üzerine olumlu etkilerinin nasıl gerçekleştiğini anlamak üzere çalışmalar devam etmektedir [61].



Şekil 3.7. Yaygın olarak kullanılan polimerlerin yapısal formülleri. Kırmızı çizgiler Li_2O_2 ile reaksiyona girdiğinde tercihen ayrılan bağları göstermektedir [61].

Polimer elektrolitlerin yaygın olarak kullanımının önündeki en büyük engel, ortam sıcaklığında düşük iletkenlik göstermeleridir [62]. Bu problemi çözenin asıl zorluğu, iyonik iletkenlik ve birbirine bağlı olan bir polimer elektrolitin mekanik dayanımıdır, yani iletkenlik arttıkça elektrolitin mekanik dayanımı azalır. Bu engelin üstesinden gelmek için, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ve hidrofobik SiO_2 gibi yüksek yüzey alanlı inorganik dolgu maddeleri polimer matrislerine eklenir ve kompozit polimer elektrolit (composite polymer electrolyte (CPE)) olarak adlandırılır [63-67]. İnorganik seramik dolgu maddelerinin eklenmesinin iki nedeni vardır. Birincisi, düşük sıcaklıklarda iyonik iletkenliğin ve iyon transfer sayısının yüksek olmasını sağlamak, ikincisi, elektrot ile arayüz stabilitesini iyileştirebilmek. Dolgu maddelerinin kullanılması, polimerin yeniden kristalleşmesini önlemeye ve böylece iletkenliği arttırmaya yardımcı olur. İyonik iletkenliğin artması, hareketli iyonik türlerin, Lewis asit-baz tipi tanelerin yüzeyindeki O_2 ve OH^- grupları ile etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır [62, 68]. Metal katyonları Lewis asitleri ve çözücü molekülleri Lewis bazları olarak hareket eder ve Lewis, elektron donörlerini baz alır. Gutmann, Lewis asidite ve Lewis bazlığı ölçüsü olarak alıcı numarası (AN) ve donör numarası (DN) modelini geliştirmiştir. Bir solventin DN veya AN değeri ne kadar yüksek olursa, bazik veya asidik karakteri o kadar güçlüdür [18]. Bu etkileşim modeline göre, inorganik maddenin yüzey grupları, polimer segmentleri ve anyonlar için çapraz bağlanma merkezleri içerir, böylece, polimerin yeniden düzenlenme eğilimi azalır ve polimer zincirlerinin yapısal modifikasyonlarını oluşturur. Ek olarak, inorganik oksit katkı maddesinin polar yüzey grupları ve elektrolit iyonik türler arasındaki Lewis asit-baz etkileşimleri, iyon-inorganik oksit kompleksi oluşumu yoluyla daha iyi bir tuz çözünmesi sağlar. İyon-inorganik oksit kompleksinin ağır kütlesi nedeniyle, bu bileşikteki iletkenliğin doğrudan bu komplekslerin hareketinden kaynaklanması muhtemel değildir. Bunun yerine, ana iletken yol hala, amorf polimer matris içindeki lokal difüzyondan kaynaklanır ve iyon taşınması, iyonun bitişik boşluğa ardışık değiştirilmesi ile sağlanır [62, 68]. Şekil 3.8.'de nanopartikül kompozit polimer elektrolitte lityum iyon transferinin şematik çizimi verilmiştir. Dolgu maddelerinin yüzeylerindeki pozitif yüklü oksijen boşlukları, anyonlarla güçlü bir şekilde etkileşime girebilen ve lityum iyonlarını serbest bırakan Lewis asit bölgeleri olarak işlev görür [66].



Şekil 3.8. Nanopartikül kompozit polimer elektrolitte lityum iyon transferinin şematik çizimi [66].

3.4. Lityum Tuz Kriterleri

Şarj edilebilir bir lityum pilinde kullanılacak lityum tuzunun sahip olması gereken özellikler [18]:

1. Lityum tuzları susuz çözücü içinde tamamen çözünmeli ve ayrışabilmelidir.
2. Anyon, katot potansiyeline karşı kararlı ve inert olmalıdır.
3. Anyon ve katyonlar, elektrot malzemesi ve ayırıcılar gibi hücre bileşenlerine etkisiz olmalıdır.
4. Termal olarak kararlı olmalıdır.

1970-1980'lerde metal anotlu lityum piller üzerine yapılan çalışmalar, hekzafloroarsenat (AsF₆), perklorat (ClO₄), hekzaflorofosfat (PF₆), tetrafloroborat (BF₄), triflorometansül veya triflat (Tf)/CF₃SO₃) gibi anyon içeren lityum tuzlarıyla sınırlıydı. Lityum iyon pillerin gelişmesiyle birlikte LiAsF₆ ve LiClO₄'ün ticari hücreler için güvenlik ve toksisite endişeleri nedeniyle uygun olmadığı ortaya çıktı. Benzer şekilde LiTf'ye dayanan nispeten düşük elektrolit iletkenliği de bu tuzu daha az popüler hale getirmiştir. Daha sonra grafit anotların ticarileşmesiyle beraber etilen karbonat (EC) gibi çözücülerle birlikte kullanılan LiPF₆ ve LiBF₄ lityum tuzlarının, grafik üzerinde katı elektrolit arayüzeyi (SEI) oluşturması, şarj edilebilir lityum pillerinin ticari kullanımını mümkün kılmıştır. Sonuç olarak, LiPF₆ tuzu ticari lityum iyon pillerde baskın tuz haline gelmiştir. LiPF₆ tuzunun baskın olarak kullanımı, en iyi tuz olarak kabul edilmesinden kaynaklanmamaktadır. Aslında LiPF₆ tuzu, piller için

önemli olan özelliklerin hiçbirinde lider tuz değildir. İyonik iletkenliği nispeten iyidir, hidrolize duyarlılığı zayıftır ancak yaygın olarak kullanımının nedeni, aranan parametrelerin en iyi dengesini sağlayabiliyor olmasıdır. Özellikle grafit anot üzerinde uygun bir SEI oluşturması ve alüminyum katot akım kollektörü üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturması, LiPF_6 tuzunun ticari kullanımlarda lider tuz olmasını sağlamıştır. Bu örnek, lityum tuzlarının bir hücrenin birkaç farklı bileşenine göre yerine getirmesi gereken kriterlerin karmaşıklığını açık bir şekilde göstermektedir [38].



BÖLÜM 4. YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ

Yaşam döngüsü analizi (YDA), bir ürünün, sürecin veya faaliyetin yaşam döngüsü veya ömrü boyunca, yani “beşikten-mezara” çevresel etkilerini değerlendirmek için kullanılan bir araçtır. Bir YDA’nın nasıl yapılması gerektiğinin temel taşları ISO 14044 ile belirlenmiştir [69].

ISO (Uluslararası Standartlar Organizasyonu), ulusal standart kuruluşlarının dünya çapında bir federasyonudur. Bu standardın amacı, geniş bir yelpazedeki ürün ve etkinliklerin standartlaşmasıdır. Çevre sorunlarındaki hızlı artış, çevreyi korumak, çevreyi daha az kirletecek üretim yöntemlerini geliştirmek ve bu amaçlara hizmet eden politikalar üreterek bu politikaları standart bir zemine oturtmak gerekliliğini gözler önüne sermiştir. Bu çözüm arayışı neticesinde 1994 yılında ISO çalışmaları başlamış ve bu çalışma ile YDA standartlarının ilk ve tam serisinin oluşturulması hedeflenmiştir. 1996 yılında ISO 14000 standartlar serisi yayınlanmıştır. Bu standartlar serisi üretilen ürünün nasıl üretildiğine odaklanmaktadır ve ISO 14040 YDA standartlar serisini içermektedir. ISO 14040 standartlar serinin içeriği ve yıllar içerisinde yayınlanan standartlar aşağıdaki gibidir [2, 70-72].

- ISO 14040 (1997), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Prensipler ve Çerçeve (2006 yılında yürürlükten kalkmıştır.)
- ISO 14041 (1998), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Amaç, Kapsam, Tanımlar ve Envanter Analizi (2006 yılında yürürlükten kalkmıştır.)
- ISO 14042 (2000), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Yaşam Döngüsü Etki Değerlendirme (2006 yılında yürürlükten kalkmıştır.)
- ISO 14043 (2000), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Yaşam Döngüsü Yorumlama (2006 yılında yürürlükten kalkmıştır.)

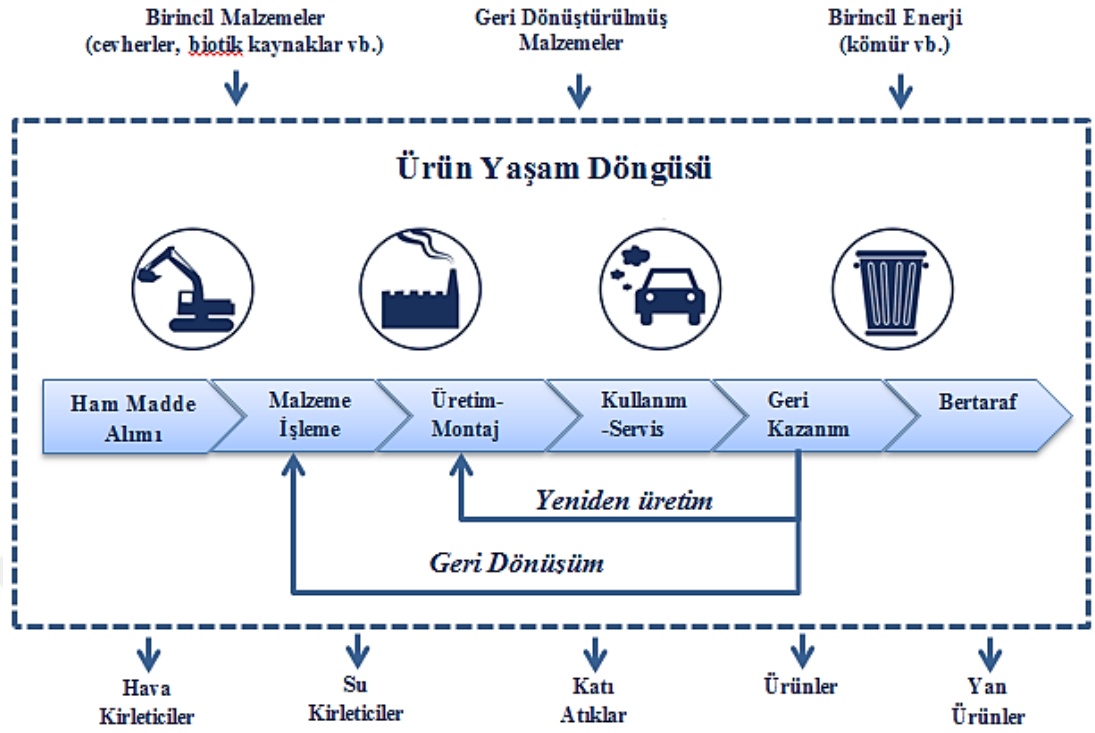
- ISO 14040 (2006), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Prensipler ve Çerçeve
- ISO 14044 (2006), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Gereksinimler ve Klavuzlar

ISO 14044 (2006), Çevre Yönetimi – Yaşam Döngüsü Analizi – Gereksinimler ve Klavuzlar, YDA çalışmasının nasıl yapılacağını temel taşdır. ISO 14044’ün, tam olarak nasıl yapılacağını tanımlamak yerine, YDA gerçekleştirmek için bir prosedür tanımlandığı vurgulanmalıdır. “YDA’nın kapsamı, sistem sınırları ve detay düzeyi, araştırmanın konusuna ve kullanım amacına bağlıdır. YDA’nın derinliği ve genişliği, belirli bir YDA’nın hedefine bağlı olarak önemli ölçüde değişebilir [73].”

4.1. Yaşam Döngüsü Analizi Tanımı

Yaşam Döngüsü Analizi (YDA), ürün veya hizmetin ömrü boyunca çevreyle ilgili yönlerini değerlendirmek için kullanılan bir metodolojidir. YDA’yı oluşturan etkenler envanter analizi ve bunların etki değerlendirmesini beraber içermektedir. Bu nedenle yöntem hem yaşam döngü analizi hem de değerlendirmesi olarak kullanılmaktadır. UNEP (1997), YDA’nın amacını, “daha sürdürülebilir üretim ve tüketim biçimlerini önermek” olarak tanımlamıştır. Bu amaçla bir ürün veya hizmet, beşikten mezara, tüm sistem girdi ve çıktıları ile incelenmektedir. Beşikten mezara kavramı, bir ürünün hammaddelelerinin çıkarılmasından başlayıp, işlenmesi, taşınması, yapımı, kullanımı, bakım-onarımı, atılması, tekrar kullanılması ve geri dönüştürülmesi aşamalarının tümünü ifade etmek için kullanılan kavramdır. YDA, tüm bu aşamalar sırasında; enerji kullanımı da dahil olmak üzere, havaya, suya ve toprağa olan tüm etkileri içerir [1, 74-76].

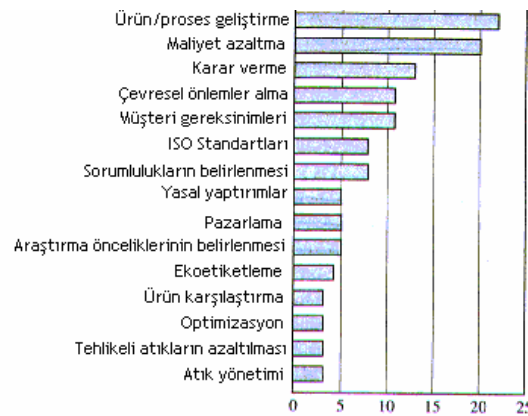
Bu yöntemle birlikte “sorumluluk, hammaddenin eldesi ile başlar, tamamlanmış ürünün satışıyla biter” anlayışı yerini, üreticinin bertaraf aşamasından kaynaklanan kirliliklerin de sorumluluğunu aldığı bir anlayışa bırakmıştır [1].



Şekil 4.1. YDA aşamaları [77].

Bu analizle; YDA

- Bir ürün veya hizmetin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi,
- Stratejik planlama, öncelik belirleme, ürün ve hizmetlerin tasarımı ve mevcut tasarımların yenilenmesi,
- Çevresel performans göstergeleriyle ilgili kamu politikası oluşturulması,
- Çevresel bildirgeler ve çevre etiketi gibi pazarlama araçlarının geliştirilmesi gibi konularda karar verme aşamasında kullanılan ölçütleri oluşturmaktadır [11].



Şekil 4.2. YDA'nın uygulama alanlarına göre kullanım sıklığı [78].

Şekil 4.2.'de YDA'nın uygulama alanlarına göre kullanım sıklığı verilmiştir. Buna göre YDA en fazla ürün/proses geliştirme amacıyla kullanılmaktadır.

4.2. Yaşam Döngüsü Analizi Tarihçesi

Yaşam Döngüsü Analizi'nin başlangıcı 1960'lara dayanmaktadır. Dünya'daki ham madde ve enerji kaynaklarının sınırlı olması, gelecekte kaynak tedariki ve kullanımı için tedbirler alınması gerekliliğini göstermiştir. Bu konudaki ilk çalışma olan “Kimyasal Ürün ve Ara Ürünlerin Üretimi için Gerekli Kümülatif Enerji Hesabı” Harold Smith tarafından 1963 yılında, Dünya Enerji Konferansı'nda yayınlanmıştır [79].

1969 yılında, Yaşam Döngüsü Envanter Analizinin temeli niteliğinde bir çalışma, Amerika Birleşik Devletleri'nde Coca-Cola firması için gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, farklı içecek kutularının üretim prosesleri esnasında, ham madde ve yakıt kullanımı ve çevresel yükler dikkate alınarak, hangi içecek kutusunun en az çevresel salınım ve doğal kaynak tüketimine neden olduğu tespit edilmeye çalışılmıştır. 1970'li yıllarda da Amerika ve Avrupa'da yaşam döngüsü envanter analizi üzerine çalışmalar devam etmiş ve bu çalışmalar esnasında endüstriyel veriler bulunmadığından, çalışmalarda devletin kamuya açık kaynaklarından ve teknik makalelerden faydalanılmıştır [79].

1972 yılında Meadows ve arkadaşları tarafından “The Limits to Growth” ve Goldsmith ve arkadaşları tarafından “A Blueprint for Survival” adlı modelleme çalışmaları yayınlanmıştır. Bu çalışmalarda, sınırlı hammadde ve enerji kaynaklarının, dünya nüfusu değişiminden nasıl etkileneceği üzerine tahminler yer almıştır [79].

1970'li yıllarda YDA'nın temeli niteliğinde, ürün eldesi süresince gerçekleşen kaynak kullanımı ve çevresel salınımların ölçülmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar, Amerika'da “Kaynak ve Çevresel Profil Analizleri (REPA)” ve Avrupa'da “Ekobalans” olarak adlandırılmıştır. 1970-75 yılları arasında, kamu yararına çalışmalar yapan grupların teşvikleri ve petrol sıkıntıları nedeni ile yaklaşık 15 REPA çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların yürütülebilmesi için, bir takım standart

araştırma metodolojisi geliştirilmiştir. Varsayımlara dayalı bu metodoloji EPA ve önemli sanayi kuruluşları tarafından incelenerek kabul edilmiştir [79].

1975 yılından sonra 1980’li yılların başlarına kadar, çevresel kaygılar tehlikeli ve evsel atık yönetimine kaymış, petrol krizi geri planda kalmıştır. Her ne kadar çalışmalar yavaşlamış olsa da YDA envanter çalışmaları devam etmiştir. Amerika’da bu çalışmalar gerçekleştirilirken, Avrupa’da da Amerika’daki YDA çalışmalarına paralel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve bir Çevre Grubu (DG X1) oluşturulmuştur. Bu kuruluş, kirlilik kontrol standartları üzerine çalışmanın yanında, sıvı gıda kutularının üretimi esnasında kullanılan enerji, ham madde ve oluşan katı atık miktarlarının da incelendiği “Sıvı Gıda Kutu Direktifi”ni de gündemine almıştır. 1979 yılında Dr. Ian Boustead, İngiltere’de “Handbook of Industrial Energy Analysis” adlı kitabı yayınlamıştır. Bu kitapta, cam, plastik, çelik ve alüminyum gibi farklı malzemelerden oluşan içecek kutularının üretimi esnasında kullanılan toplam enerji hesabı anlatılmıştır [2,71,79].

1988 yılında katı atıkların tüm dünyada ciddi bir çevresel problem olarak kendini göstermesiyle beraber, YDA çevre problemlerinin analizi için etkili bir araç olarak tekrar gündeme gelmiştir. Ürünün ve üretim prosesinin YDA çalışmalarında geri kazanım ve kompostlaştırma yaklaşımları da yer almıştır. 1990 yılında Arthur D. Little tarafından tek kullanımlık çocuk bezleri için bir YDA çalışması gerçekleştirilmiş ve bu çalışma Procter & Gamble tarafından finanse edilmiştir [2, 79].

1991 yılında, üreticilerin kapsamlı pazarlama talepleri oluşturmak için YDA’ları uygunsuz kullanması ihtimali üzerine, Amerika’da bulunan 11 Devlet Başsavcısı tarafından, çevresel karşılaştırma içeren YDA çalışmalarının aldatıcı olarak kullanımının önüne geçilmesini sağlayacak bir yöntem geliştirilene kadar, ürün tanıtmak amacıyla kullanılan YDA çalışmalarının geçersiz olduğunu duyurmuştur. Bu gelişme, Uluslararası Standartlar Organizasyonu (ISO) 14000 YDA standartlar serisinin yayınlanmasını sağlamıştır. Öncelikle Çevre Toksikolojisi ve Kimyası Topluluğu (SETAC) 1991 yılında “Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi için Teknik Yapı” adlı uluslararası YDA standardını yayınlamıştır. Bu standart, bileşenlerin ana hatları, hedef tanımı, envanter değerlendirmesi, etki değerlendirmesi ve geliştirme

analizi olarak YDA'yı ortaya koymuştur. 90'lı yılların sonuna doğru ISO 14000 Çevre Yönetim Standartlarına yardımcı olacak 14040 serisi yayınlanmıştır [2, 79].

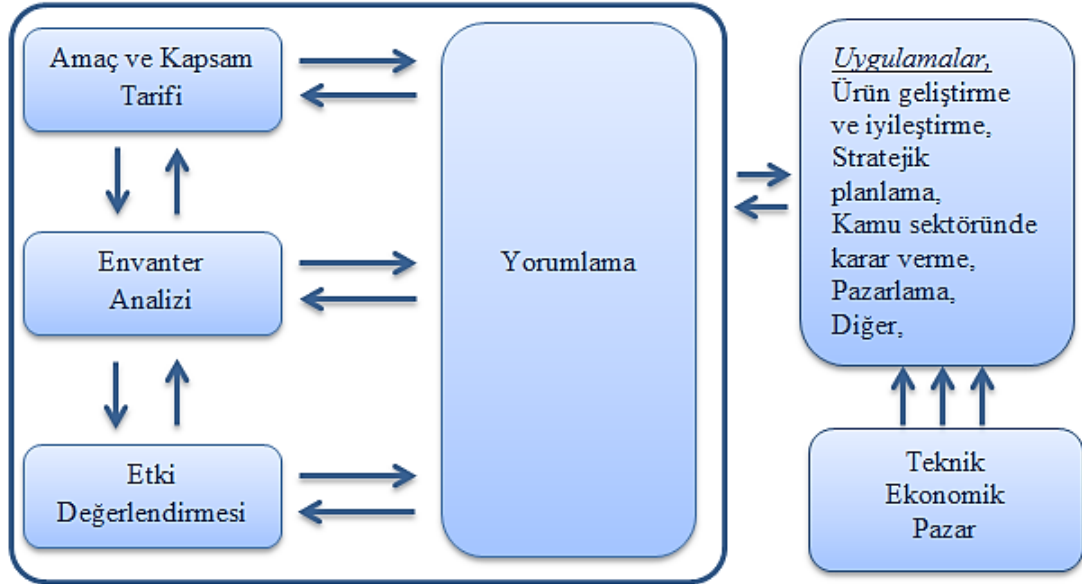
Birleşmiş Milletler Çevre Programı (UNEP), 2002 yılında, uluslararası bir ortaklık olan Yaşam Döngüsü Girişimi'ni başlatmak üzere, Çevre Toksikolojisi ve Kimyası Topluluğu (SETAC) ile çalışmaya başlamıştır. Bu girişimle, yaşam döngüsü analizini pratiğe dökmek, daha iyi veriler ve göstergeler ile destek araçlarını geliştirmek hedeflenmiştir. Yaşam Döngüsü Yönetimi programı, bilgi materyalleri üretmek, forumlar kurarak başarılı uygulamaları paylaşmak ve dünya genelinde eğitim programları düzenleyerek, farkındalığı arttırmayı ve karar vericilerin becerilerini geliştirmeyi hedeflemiştir. Yaşam Döngüsü Envanter programı, web tabanlı bilgi sistemlerinde uzmanların çalışmasına olanak sağlayarak, daha şeffaf ve yüksek kaliteli yaşam döngüsü verileri elde edilmesini sağlamaktadır. YDA çalışmaları 3 organizasyon tarafından bilimsel bir zeminde yürütülmektedir. SETAC, ISO ve UNEP organizasyonları “ Benim ürünüm, rakiplerimden daha çevreci” gibi söylemlerin bilimsel bir zemine oturması için yaşam döngüsü değerlendirme yöntemi üzerinde çalışmalarına halen devam etmektedir ve bu değerlendirme yöntemi hala gelişim sürecindedir [2, 79].

4.3. Yaşam Döngüsü Analizi Metodolojisi

YDA'nın karmaşıklığı, YDA çalışması yapılabilmesi için bir protokol gerektirmektedir. Bu protokol ISO tarafından hazırlanmış ve “metodolojik çerçeve” olarak adlandırılmıştır. YDA'nın metodolojik çerçevesi birbiriyle ilişkili 4 aşamadan oluşmaktadır ve her aşama bir önceki aşamayı takip etmektedir. Çalışma esnasında bir aşamada değişiklik yapılması durumunda, diğer aşamalara dönülerek değişikliğin güncellenmesi gerekmektedir [80, 81]. Bu aşamalar şu şekildedir:

1. Amaç ve Kapsam Tanımı (Goal and Scope Definition)
2. Yaşam Döngüsü Envanter Analizi (Life Cycle Inventory Analysis)
3. Yaşam Döngüsü Etki Değerlendirmesi (Life Cycle Impact Assessment)
4. Yaşam Döngüsü Yorumu (Interpretation).

Bu aşamalar Şekil 4.3.'de şematik olarak gösterilmiştir. Şekilde kullanılan çift yönlü oklar aşamaların birbiri ile ilişkili olduklarını anlatmak amacıyla kullanılmıştır [11].



Şekil 4.3. Yaşam döngüsü analizi metodolojik çerçeve [2].

4.3.1. Amaç ve kapsam tanımı

Modelleme aslında bir gerçekliğin basitleştirilmiş halidir. Bu basitleştirme esnasında gerçekliğin çarpıtılmadan modele aktarılması önem arz etmektedir. YDA da gerçekliğin basitleştirilerek modellenmesi çalışmasıdır. Bu noktada önemli olan modelleme esnasında yapılan basitleştirmenin, çalışmanın sonucunu çok fazla etkileyerek değiştirmesinin önüne geçebilmek ve gerçeğe en yakın ve uygun sonucu elde edebilmektir. Bu sorunla baş edebilmenin en iyi yolu, henüz çalışmaya başlamadan önce, çalışmanın hedef ve kapsamını dikkatli bir şekilde belirleyebilmektir. Hedef ve Kapsam'da belirlenmesi gereken en önemli seçenekler aşağıdaki gibidir [74, 82].

- YDA'nın çalışmasının nedeni ve cevaplanması gereken en önemli sorular,
- Ürünün kesin tanımı, ömrü ve işlevi,
- Ürünlerin karşılaştırılabilmesi için karşılaştırma esasları (fonksiyonel birim),
- Sistem sınırlarının belirlenmesi,
- Ayırıştırma sorunlarının giderilme yöntemi,

- Veri ve veri kalitesi gereksinimleri,
- Varsayımlar ve sınırlamalar,
- Yaşam döngüsü envanter analizi prosedürü için gereklilikler ve sonradan yapılacak yorumlama,
- Hedef kitle ve sonuçların paylaşım şekli,
- Mümkünse denk bir çalışma ile gözden geçirme,
- Çalışma raporunun türü ve biçimi.

Bu seçenekler öznelidir. Her çalışma için dikkatle incelenerek, çalışmanın verimli bir şekilde gerçekleştirilmesi bakımından gerekli olan seçenekler belirlenmelidir. YDA çalışması bu seçenekler belirlendikten sonra, yapılan belirlemeler üzerine şekillenmelidir. Bu nedenle, amaç ve kapsam aşaması çalışmanın sağlıklı bir şekilde devam edebilmesi için kilit öneme sahiptir. Bu aşamanın her çalışma için bulunması gereken temel bileşenleri aşağıdaki gibidir [74, 83].

- Hedef,
- Kapsam,
- Fonksiyonel birim,
- Sistem sınırları,
- Veri kalitesi değerlendirmesi,
- Kritik gözden geçirme.

4.3.1.1. Hedef tanımlanması

YDA'nın hedef tanımlanmasının nasıl yapılacağı ve neleri içermesi gerektiği ISO tarafından belirlenmiştir. Buna göre, YDA'nın hedef tanımlama aşamasında;

- YDA'nın amacı,
- Tasarlanan uygulama,
- Çalışmanın gerçekleştirilme sebepleri
- Hedef kitle,

açık bir şekilde ifade edilmelidir. Hedef tanımı çalışmanın karmaşıklık derecesini ve raporlama gereksinimlerini belirler. Şeffaflık tüm YDA çalışmaları için zorunludur. YDA çalışmasının hedef kitlesi de raporlama yönteminin seçilmesi açısından önemlidir. Amaç, yorum aşamasının bir bölümü ve çalışmadan elde edilenlerin bir sonucu olarak yeniden tanımlanabilir [74, 83].

4.3.1.2. Kapsam tanımlanması

YDA çalışmasının kapsamı, başlangıçta belirtilen hedefe ulaşılabilmesi için iyi bir şekilde tanımlanmalıdır. Kapsam, sistemde yer alacak değerlendirme yöntemlerini içermeli ve değerlendirme sınırlarını ortaya koymalıdır. Kapsam tanımında, çalışılacak sistem, sistem sınırları, sistemin işlevi, kullanılacak fonksiyonel birim, paylaşırma prosedürleri, etki kategorisi seçimi, etki değerlendirmesi yöntemi, yorum aşaması, veri gereklilikleri, varsayımlar, kısıtlamalar, veri kalitesi gereksinimleri, kritik gözden geçirmenin gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceği, çalışmada kullanılacak raporun türü ve formatı açık bir şekilde belirtilmelidir [83, 84].

Fonksiyonel birim; belirli bir ürünün performans karakteristiklerini tanımlamada kullanılır. Fonksiyonel birimin kullanma amacı, verilen bir ürün sistemindeki veri girdi ve çıktıları için bir referans belirlemektir. Envanter aşamasındaki veri toplama, ayrıca çalışmanın amacı ve kapsamı fonksiyonel birime bağlı olarak belirlenir. Matematiksel hesaplama temelleri, fonksiyonel birim üzerine kurulur. Referans olarak kullanılan ortak fonksiyonel birim sayesinde, aynı amaca hizmet eden farklı ürünler ve farklı YDA çalışmaları birbiri ile kolayca mukayese edilebilir [84, 85].

Sistem sınırları; YDA çalışmasına dahil edilen veya hariç tutulan tüm prosesleri/işlemleri belirler. Sistem sınırları, amaç ve kapsam tanımına uygun şekilde belirlenir ve çalışmanın sonucunu güçlü şekilde etkiler. Sistem sınırlarının belirlenmesi öznel bir işlemdir. Bu nedenle, tanımlanan prosesin şeffaflığı ve varsayımların açık bir şekilde belirtilmesi oldukça önemlidir [2, 85]. Üretim sistemleri birbiri ile karmaşık şekilde ilişkilidir. Örneğin, süt ambalajı üretimine ait YDA çalışması yapıldığında, kamyon kullanımı da dikkate alınmalıdır. Kamyonlar da bir

yaşam döngüsüne sahip ürünlerdir. Bir kamyonun üretilmesi için çeliğe ihtiyaç vardır. Çeliğin üretilmesi için kömür gereklidir ve kömürün üretimi için yine kamyonlara ihtiyaç vardır. Bu şekilde düşünüldüğünde, tüm bu aşamalara ait girdi ve çıktıların tek tek izlenmesi oldukça zordur. Bu nedenle sistem sınırları mutlaka tanımlanmalıdır [74]. Ancak birçok durumda bu tür kapsamlı çalışmayı yürütmek için yeterli zaman, veri veya kaynak olmamaktadır. Bu durumda önemli seçenekler şu şekildedir:

- Kamyon, makineler gibi sermaye mallarının üretimi ve imhası dahil edilmeli midir? Bunun için 3 seçenek bulunmaktadır:
- Malzemelerin sadece üretimi ve taşınması dahil edilir.
- Sermaye malları hariç, yaşam döngüsü boyunca tüm prosesler sistemi dahil edilir.
- Sermaye malları da sisteme dahil edilir. Sermaye malları genellikle sadece birinci seçenekte modellenir. Bu nedenle, sisteme sadece sermaye mallarının üretiminde gerekli malzemeler dahil edilir.
- Doğa ile sınır nedir? Örneğin, kağıdın YDA çalışmasında, bir ağacın büyümesinin sisteme dahil edilip edilmeyeceği önemlidir. Eğer dahil edilecekse, CO₂ alımı ve arazi kullanımı etkisi dahil edilecektir. Tarımsal sistemlerde, tarım alanlarının doğanın bir parçası olarak mı, yoksa üretim sistemi (teknofer) olarak mı kabul edileceği önem arz etmektedir [74].

Veri kalitesi; çalışmanın tasarlanması aşamasında, YDA çalışması esnasında ihtiyaç duyulacak verileri tanımlamak amacı ile kullanılan terimdir. Yaşam döngüsü envanteri için kullanılan verinin kalitesi, YDA çalışmasının da kalitesini yansıtır. Bu nedenle hangi veriye ihtiyaç duyulacağı detaylı bir şekilde belirlenmelidir. Veri kalitesinin sistematik bir yolla tanımlanması ve değerlendirilmesi, gerçek verinin üçüncü kişilerce anlaşılması ve kontrolünün sağlanması açısından önemlidir. Başlangıç veri kalitesi gereksinimi aşağıda verilen parametreler dikkate alınarak hazırlanmalıdır [74, 83].

- Verinin toplanma zamanı ve yaşı,
- Verinin toplandığı coğrafi alan,
- Teknolojinin türü ve temsiliyet özellikleri,

Literatürden elde edilen ve faaliyet alanlarından toplanan veriler ve bu verilerin ölçüm, hesaplama ve tahminlerini gerektiren tanımlamalar da ayrıca dikkate alınmalıdır. Tüm çalışmalarda, veri kalitesi ölçütleri, hedef ve kapsam tanımının detay derecesine bağlı olarak dikkate alınmalıdır. Bu ölçütler; kesinlik, bütünlük, temsil edilebilirlik, tutarlılık ve tekrarlanabilirlik olarak sıralanmaktadır [83].

Kritik gözden geçirme; YDA çalışmasının kalitesinden emin olmak amacıyla yapılır. Malzeme ve ürün akışı, alt ve birincil sistemleri içeren kompleks bir ağıdır. Bu nedenle kritik gözden geçirme prosesi,

- YDA çalışmasını gerçekleştirmek için kullanılan metodun uluslararası standartlara uygunluğundan,
- YDA'yı gerçekleştirmek için kullanılan metodun teknik ve bilimsel açıdan kabul edilebilirliğinden,
- Kullanılan verilerin, çalışmanın hedefiyle uygun olup olmadığından ve kabul edilebilirliğinden,
- Yorumların, belirtilen sınırları ve çalışmanın hedefini yansıttığından,

Çalışma raporunun şeffaflığından ve tutarlılığından emin olmak amacıyla kullanılır [83].

4.3.2. Yaşam döngüsü envanter analizi

Yaşam döngüsü envanteri, bir ürünün ömrü boyunca girdi ve çıktılarına ait enerji, malzeme ve veri akışlarının ölçümlerinin belirtildiği adımdır. Bir ürünün yaşam döngüsü boyunca oluşabilecek girdi ve çıktılar şekil 4.4.'de verilmiştir. Envanter analizi, YDA'nın etki değerlendirmesi aşamasına girdi oluşturur ve çalışmaya ait yorum, hedef ve kapsam aşamasına bağlı olarak envanter analizinde kullanılan veriler ışığında yapılır [2, 83, 86].

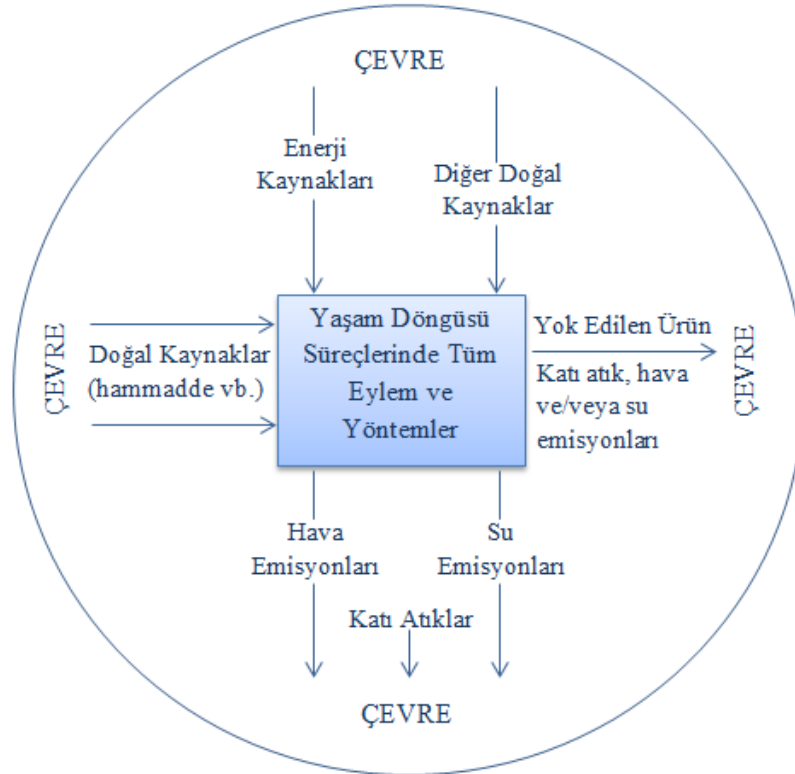
Envanter analizine ait kısımlar;

- Veri toplama,
- Sistem sınırlarının incelenmesi,

- Hesaplama,
- Verinin geçerliliği,
- Çalışılmakta olan sistemle ilgili veri,
- Paylaştırma ve geri dönüşüm,

şeklinde özetlenebilir [2, 83].

Envanter analizi esnasında yapılacak ilk işlem ön ve arka plan verilerinin incelenmesidir. Ön plan verileri olarak tanımlanan veriler, yürütülen YDA çalışması için gerekli olan, belirli bir ürün ya da sistemi tanımlayan özel verilerdir. Bu veriler, özel şirket, saha ya da ülkelerden olabileceği gibi genel sahalardan da toplanabilir. Arka plan verileri ise, YDA yazılımının kütüphanesinde bulunan, temel malzemeler, enerji, ulaşım ve atık yönetimi sistemlerine ait verilerdir. Bu veri türleri arasındaki ayrım kesin değildir ve YDA çalışmasının konusuna bağlıdır. Genel olarak YDA çalışmalarında ihtiyaç duyulan verilerin %80'ine yazılımın kütüphanesinden ulaşılabilmektedir [74, 83, 87].



Şekil 4.4. Bir ürünün yaşam döngüsüne ait girdi ve çıktılar [2].

Envantere dahil edilen veriler, sistem sınırları göz önünde bulundurularak, sınırlar içerisinde belirtilen her bir proses için toplanmalıdır. Başlangıç verisi toplandıkça ve üzerinde çalışılan ürün ya da sistem hakkında daha fazla bilgiye ulaşıldıkça, sistem sınırları, önemli sayılabilecek bazı yaşam aşamalarını, alt sistemleri veya malzeme akışlarını sistem dışı bırakma ya da yeni prosesleri dahil etme kararlarının bir sonucu olarak elenebilir. Veri toplama süresince, sürekli ve tekrarlı olarak veri doğrulaması yapılmalıdır. Doğrulama işlemi, kütle ve enerji denklikleri ve karşılaştırmalı emisyon faktör analizleri kurmayı gerektirebilir [83].

Veri toplama esnasında dikkat edilecek önemli kısımlardan biri, verilerin fonksiyonel birimle ilişkilendirilmesidir. Kesinleşmiş olan akış diyagramları ve sistem sınırlarına dayanarak, birim prosesler tüm sistemin hesaplanabilmesi için birbirine bağlanırlar. Bu nedenle, her bir birim prosesin ölçülebilir girdi ve çıktı verileri için, uygun bir referans akış belirlenmeli ve veriler bu referans akışla ilgiye göre hesaplanmalıdır [83].

4.3.3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi

Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi, envanter analizinde matematiksel olarak belirtilen girdi ve çıktıların, belirlenen faktör çarpımı yoluyla çevresel açıdan önemli kirlilik türü ve birimine dönüştürülerek, bu girdi ve çıktılarının insan sağlığı ve çevresel değerler üzerindeki etkilerinin belirlendiği aşamadır [85].

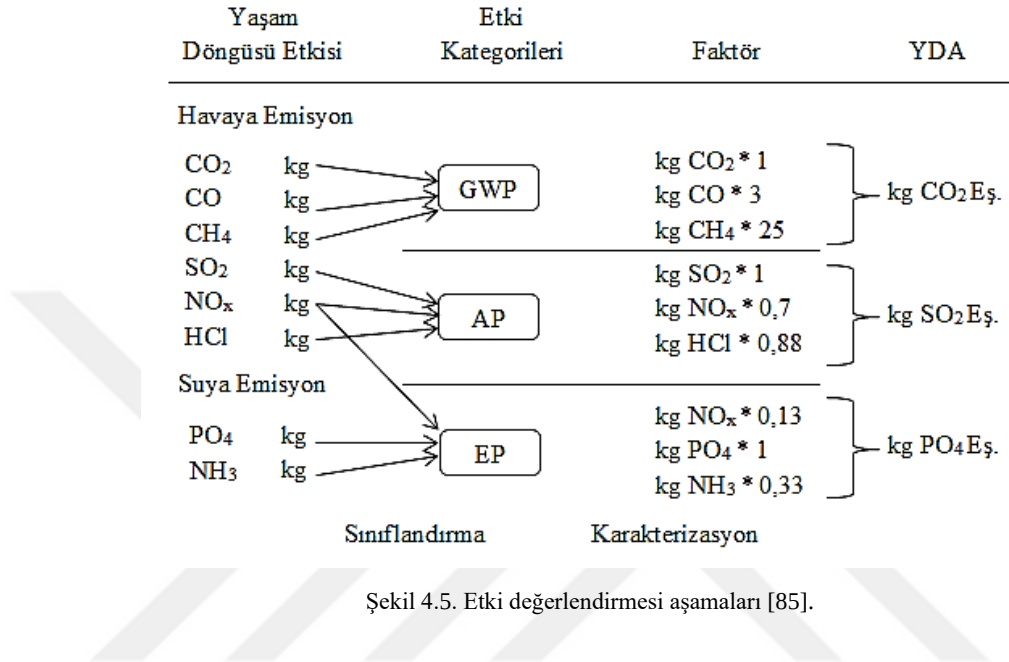
Bir ürünün üretiminden kaynaklanan çevresel etkinin seçilen etki kategorisine katkısı eşdeğer birimi cinsinden ölçülerek belirlenmektedir. Örneğin, metanın (CH_4) küresel ısınma için nitelendirme faktörü 56 g eşdeğer CO_2/g metan'dır. Yapılan emisyon ölçümü sonucu bir üründen 30 g metan çıktığı görülmüşse, bu miktarın nitelendirme faktörüyle çarpımı 1652 g eşdeğer CO_2 olup, bu değer, bu üretimden kaynaklanan metanın küresel ısınmaya olan katkısını göstermektedir [11].

Etki değerlendirmesi aşaması 4 temel kısımdan oluşmaktadır [71]:

- Kategori Tanımı
- Sınıflandırma

- Karakterizasyon
- Değerlendirme

Şekil 4.5.'de etki değerlendirmesi aşamalarının birbiri ile bağlantısı şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. Etki değerlendirme aşamaları [85].

Yaşam döngüsü etki değerlendirme aşamasına başlarken kategoriler, çalışmanın hedef ve kapsamıyla tutarlı olarak, üzerinde çalışılan ürün veya prosesin çevreye olan etkilerini en iyi şekilde tanımlamak amacıyla seçilmeli ve kategorilerin tanımı yapılmalıdır. Kategorilerin belirlenmesi ve tanımlanmasından sonra, envanter sonuçları etki kategorilerine ayrılarak sınıflandırma yapılır [11, 83]. Yaygın olarak kullanılan yaşam döngüsü etki kategorileri Tablo 4.1.'de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2.'de farklı çevresel etki kategorileri ve parametre eşdeğer birimleri verilmiştir.

Kategorilere ayırma ve sınıflandırma işlemlerinden sonra, etki değerlendirmesinin üçüncü basamağı, karakterizasyon işlemine geçilir. Kirlilik türü ve birimi, çevre üzerindeki önemli etkiyi daha iyi açıklayan çevresel etki kategorilerine dönüştürülür. Dönüşümler için karakterizasyon faktörleri kullanılır. Örneğin; 1 kg CH₄ gazı emisyonunun küresel ısınmaya olan etkisi, 1 kg CO₂ gazı emisyonundan 25 kat daha fazladır. CO₂ gazının karakterizasyon faktörü 1 ise, CH₄ gazının karakterizasyon faktörü 25'tir.

Tablo 4.1. Yaygın olarak kullanılan yaşam döngüsü etki kategorileri [85].

Etki Kategorisi	Ölçek	Yaşam Döngüsü Etkisi Veri Örnekleri (Sınıflandırma)	Yaygın Olası Karakterizasyon Faktörü	Karakterizasyon Faktör Tanımı
Küresel Isınma	Küresel	Karbon Dioksit (CO ₂) Nitrojen Dioksit (NO ₂) Metan (CH ₄) Kloroflorokarbonlar (CFC) Hidrokloroflorokarbon (HCFC) Metil Bromür (CH ₃ Br)	Küresel Isınma Potansiyeli (GWP)	Yaşam döngüsü etki (YDE) verisini karbon dioksit (CO ₂) eşdeğerine çevirir.
Stratosferik ozon tabakası incelməsi	Küresel	Kloroflorokarbonlar (CFC) Hidrokloroflorokarbon (HCFC) Halon Metil Bromür (CH ₃ Br)	Ozon Tabakası İncelme Potansiyeli	YDE verisini triklorofloro metan (CFC-11) eşdeğerine çevirir.
Asidifikasyon	Bölgesel Yerel	Sülfür Oksitler (SO _x) Nitrojen Oksitler (NO _x) Hidroklorik Asit (HCl) Hidroflorik Asit (HF) Amonyak (NH ₄)	Asidifikasyon Potansiyeli	YDE verisini hidrojen (H ⁺) eşdeğerine çevirir.
Ötrofikasyon	Yerel	Fosfat (PO ₄) Nitrojen Oksit (NO) Nitrojen Dioksit (NO ₂) Nitratlar Amonyak (NH ₄)	Ötrafikasyon Potansiyeli	YDE verisini fosfat (PO ₄) eşdeğerine çevirir.
Fotokimyasal duman	Yerel	Metan olmayan hidrokarbonlar (NMHC)	Fotokimyasal Oksidan oluşma potansiyeli	YDE verisini eten (C ₂ H ₆) eşdeğerine çevirir.
Karasal toksisite	Yerel	Kemirgenler için ölümcül konsantrasyonları raporlanmış toksik maddeler.	LC ₅₀	LC ₅₀ verisini eşdeğerine çevirir. Multimedya modelleme kullanılır.
Su toksisitesi	Yerel	Balıklar için ölümcül konsantrasyonları raporlanmış toksik maddeler.	LC ₅₀	LC ₅₀ verisini eşdeğerine çevirir. Multimedya modelleme kullanılır.
İnsan sağlığı	Küresel Bölgesel Yerel	Hava, su ve toprağa toplam salınımlar.	LC ₅₀	LC ₅₀ verisini eşdeğerine çevirir. Multimedya modelleme kullanılır.
Kaynakların tükenmesi	Küresel Bölgesel Yerel	Kullanılan mineral miktarı Kullanılan fosil yakıt miktarı	Kaynakların azalma potansiyeli	YDE verisini, kullanılan kaynak miktarının kaynağa geri bırakılan miktarına oranı olarak çevirir.
Arazi kullanımı	Küresel Bölgesel Yerel	Düzenli depolama ya da diğer arazi kullanımlarına ait miktar.	Arazi Mevcudiyeti	Tahmin edilen yoğunlu kullanarak, katı atık ağırlığını hacme çevirir.
Su kullanımı	Bölgesel Yerel	Su kullanımı ya da tüketimi	Su Sıkıntısı Potansiyeli	YDE verisini, kullanılan su miktarının kaynağa geri bırakılan miktarına oranı olarak çevirir.

Böylece, küresel ısınma için etki kategorisi göstergesi sonucu, envanter sonucunun karakterizasyon faktörü ile çarpımı yapılarak hesaplanır. Dönüşümler için kullanılan faktörler farklı bilimsel gruplar tarafından belirlenmektedir. En sık kullanılan metodolojiler TRACI ve CML'dir [74, 85]. Tablo 4.3.'de çevresel etki değerlendirmesi metodolojileri verilmiştir.

Tablo 4.2. Çevre etki kategorileri ve parametre eşdeğer birimleri [11].

Çevresel Etki Kategorileri	Birim (Eşdeğer)	Açıklama
Abiyotik Kaynakların Tüketim Potansiyeli (AKTP) (<i>Abiotic Depletion Potential</i>)	kg Sb	Madenler, fosil yakıtların ve mineraller gibi yenilenebilir olmayan kaynakların çıkarılması, rezervlerin tükenmesi.
Asitleştirme Potansiyeli (AP) (<i>Acidification Potential</i>)	kg SO ₂	Toprak ve suda asidik çökelmelere neden olan, proton verebilme yeteneğine sahip sülfürik asit, nitrik asit sülfür oksitler (SO ₂ , SO ₃) ve nitrojen oksitler (N ₂ O, NO ve NO ₂) maddelerin salınması.
Ötrofikasyon Potansiyeli (ÖP) (<i>Eutrophication Potential</i>)	kg PO ₄ ⁻²	Sudaki oksijen oranını düşüren ve biyokütle oluşumunun artmasına neden olan Azot (N) ve Fosfor (P) gibi aşırı besleyicilerin suya salınması.
Temiz Su Ekotoksisite Potansiyeli (TSETP) (<i>Fresh Water Aquatic Ecotoxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	Su canlıları üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin su ekosistemine salınması.
Deniz Ekotoksisite Potansiyeli (DETP) (<i>Marine Aquatic Ecotoxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	Su canlıları üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin su ekosistemine salınması.
İnsan Toksisite Potansiyeli (İTP) (<i>Human toxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	İnsan sağlığı üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin hava, su ve toprak yoluyla salınması.
Toprak Ekotoksisite Potansiyeli (TETP) (<i>Terrestrial Ecotoxicity Potential</i>)	kg 1,4-D*	Toprak ekosistemi üzerinde toksik etkisi olan bileşiklerin salınması.
Küresel Isınma Potansiyeli (GWP) (<i>Global Warming Potential</i>)	kg CO ₂	Sera gazlarının (CO ₂ , CH ₄ , CO ve NO _x) atmosfere yayılması.
Ozon Tükenim Potansiyeli (OTP) (<i>Ozone Depletion Potential</i>)	kg CFC-11**	Ozon tabakasının incelmeye neden olan kloroflorokarbon (CFC) emisyonu.
Fotokimyasal Ozon Oluşturma Potansiyeli (FOP) (<i>Photochemical Ozone Depletion Potential</i>)	kg C ₂ H ₄	Fotokimyasal sis oluşumuna neden olan havada asılı partiküllerin meydana gelmesi.
Enerji Tüketimi (ET) (<i>energy Consumption</i>)	MJ	Yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının (örn. Petrol, doğal gaz, vb.) elektrik enerjisinin tüketimi, bu kaynakların elde edilmesi ve işlenmesi için tüketilen üretim enerjisi.

Etki değerlendirmesinin dördüncü aşaması değerlendirme aşamasıdır. Kategoriler birbirleri ile karşılıklı olarak değerlendirilir. Bunun amacı, farklı yaşam döngüsü etki kategorilerinin önem sırasına göre sınıflandırılması, ağırlıklandırılması ve gruplandırılmasıdır [83].

Tablo 4.3. Çevresel etki değerlendirme metodolojileri [85].

Metot	Geliştirici	MP	EP	Tanım
CML 2002	CML (NL)	X		İlk kullanılan metotlardan biridir ve sıklıkla kullanılmaktadır. Toplam 19 kategoride, her indikatör için farklı normalizasyon faktörüne sahiptir.
Eco-indicator 99	Pre (NL)		X	Hiyerarşist, bireyci ve eşitlikçi bakış açılarına sahiptir. İnsan sağlığı, ekosistemler ve kaynaklara zarar veren tüm etki kategorilerini kapsayan entegre bir yaklaşımdır.
EDI97 ve EDIP2003	DTU (DK)	X		Emisyonla ilgili klasik etki kategorilerinin yanı sıra, kaynak ve çalışma ortamı ile ilgili etki kategorilerini de içerir. Normalizasyon ve ağırlıklandırma politik çevresel hedeflere dayanır.
EPS2000	IVL (SE)		X	Ödeme isteği (WTP) ilkesinden türetilen para biriminde ifade esastır.
Impact 2002+	EPFL (CH)	X	X	14 orta nokta kategorisi dört hasar kategorisi (insan sağlığı, ekosistem kalitesi, iklim değişikliği, kaynaklar) ile bağlantılıdır.
LIME	AIST (JP)	X	X	Para birimlerinde ifade esastır. Ağırlıklandırma Japonya'nın çevre koşullarına dayanmaktadır.
LUCAS	CIRAIG (CAN)	X		TRACI ve Impact2002+'ye dayanan Kanada ile ilgili bir yöntemdir.
ReCiPe	RUN + Pre + CML + RIVM (NL)	X	X	Eco-indicator 99 ve CML 2002'yi takip etmektedir.
Swiss Ecoscarcity 07	E2 + ESU-services (CH)	X	X	Ağırlıklandırma, kamu politikası hedef ve başlıklarına dayanmaktadır. Başlangıçta İsviçre koşulları için geliştirilse de, diğer Avrupa ülkelerine de uyarlanmıştır.
TRACI	US EPA (USA)	X		EPA politikaları dikkate alınarak ABD koşullarına uygun geliştirilmiştir.
MEEuP	VhK (NL)	X		Enerji kullanan çeşitli ürünlerin değerlendirilmesi ve EuP 2005/32/EC direktifi kapsamında hedeflerin gerçekleştirilmesini ölçme amacıyla tasarlandı.

4.3.4. Yaşam döngüsü yorumu

Yaşam döngüsü yorumu, YDA'nın son aşamasıdır. Bu aşama, üzerinde çalışılan ürün ya da prosesin envanter analizi veya etki değerlendirmesi sonuçlarından elde edilen bilgilere dayanarak çevreye olan etkilerinin azaltılmasına ve iyileştirilmesine yönelik yapılması gereken çalışmaların ve verilmesi gereken kararların belirtildiği aşamadır [11, 71].

Yaşam döngüsü etki analizinden elde edilen sonuçların, bütünlük, hassasiyet ve uygunluk kontrolü yapılır. Kontrollerin ardından sonuçlar yorumlanır ve bu sonuçlara dayalı öneriler sunularak, rapor hazırlanmasından uyulması gereken kurallar belirtilir. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesinden bulunan sonuçlar, hedef ve kapsam tanımında belirtilenleri karşılamazsa, envanter analizi sistem sınırları revize edilerek daha fazla veri toplanmalı ve geliştirilmiş etki değerlendirmesi yapılmalıdır. Bu tekrarlı işlemler, hedef ve kapsam tanımında belirtilen gereklilikler sağlanıncaya kadar tekrarlanmalıdır [71, 83].

4.4. Yaşam Döngüsü Veri Tabanları ve Yazılımları

YDA çalışması, matematiksel programlar ya da Microsoft excel kullanılarak manuel hesaplamalarla gerçekleştirilebileceği gibi, bu amaç için özelleştirilmiş programlar içeren YDA yazılımları kullanılarak da hesaplanabilir. YDA çalışmalarından en sık kullanılan yazılımlar ve veritabanları; Boustead, ECO-it, GaBi, GEMIS, Green_E, IDEMAT, REGIS, SimaPro, TEAM ve Umberto'dur [85].

BÖLÜM 5. PİL TEKNOLOJİSİNDE YENİ GELİŞMELER VE YAŞAM DÖNGÜSÜ ANALİZİ UYGULAMALARI

5.1. Pil Teknolojisi

1996 yılında Abraham ve Jiang [88], anot olarak lityum metal folyo, lityum iletken bir polimer elektrolit (PAN/EC/PC/LiPF₆) membran ve karbon katotta aktif malzemesi olarak atmosferdeki oksijenin kullanıldığı lityum hava pillerini tanıtmıştır. 3 V'luk açık devre voltajına sahip hücre, yük direncine bağlı olarak 2 ila 2,8 V arasında değişen bir yük voltajına sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, kobalt ftalosiyanın katalizli karbon katotun yüksek kulombik verimle yeniden şarj edilebildiği görülmüştür. Deşarj ürünlerinin belirlenmesi amacıyla Raman analizi kullanılmış ve Li₂O₂'ye ait O-O bağlarını temsil eden pike rastlanmıştır. Böylece, Lityum hava pillerinin çalışabilirliği ispat edilmiştir.

Laoire ve arkadaşları 2011 yılında [49], lityum hava hücrelerinde denenmek üzere TEGDME+LiPF₆ elektrolit ile çalışma yapmışlardır. Çalışmada poroz karbon esaslı katot kullanılmış ve elektrolite herhangi bir katalizör ilavesi yapılmamıştır. Çalışmada farklı voltaj değerlerinde oluşan deşarj ürünleri XRD analizi ile tespit edilmiştir. 2 V'da çalışıldığında oluşan deşarj ürünlerine ait XRD piklerinin büyük ölçüde Li₂O₂'ye ait olduğu, 1 V değerlerinde az bir miktar Li₂O meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca hücrelerde yüksek empedans gözlenmiş bunun nedeninin deşarj ürünlerinin karbon katot yüzeyinde birikmesinden kaynaklandığı ve katalizörsüz pil hücresinde yeniden şarj edilebilirliğin sınırlı olduğu belirtilmiştir.

2015 yılında Elia ve arkadaşları [89] elektrolit tuzu olarak LiTFSI kullanmıştır. Çalışmada Pyr14TFSI iyonik sıvısı ile PEG500DME polimeri karışımı elektrolit

olarak denenmiştir. Elektrolit karışımının düşük uçuculuk ve yüksek performansa sahip olduğu termal ve elektrokimyasal testler sonucunda belirtilmiştir. PEG500DME / LiTFSI (PEG0) elektrolite, ağırlıkça farklı oranlarda 1:9 (PEG10) ve 3:7 (PEG30) Pyr14TFSI iyonik sıvısı eklenerek, oluşturulan elektrolitlerin pil performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Elektrolitlere ait voltaj eğrileri incelendiğinde, PEG0 elektrolitin 15 çevrim boyunca çevrim performansının, özellikle elektrokimyasal süreç boyunca ara ürün olarak oluşan oksijen türlerinin reaktivitesine karşı stabil olduğu gözlenmiştir. Pyr14TFSI iyonik sıvısının lityum hava pillerine olan uyumlu özelliklerinde göz önünde bulundurularak oluşturulan PEG10 ve PEG30 elektroliti ile çalıştırılan pil hücreleri de, beklendiği gibi tatmin edici bir performans göstermiştir. Polarizasyon ve enerji verimliliği açısından sonuçlar incelendiğinde PEG10'un, uygun iyonik iletkenlik, yüksek lityum transfer sayısı ve lityum metale karşı dikkate değer bir stabilite göstermesi, lityum hava pilleri için uygun bir elektrolit olduğu sonucuna varılmasını sağlamıştır.

TEGDME çözücüsü ile 2015 yılında Kim ve arkadaşları [90] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, LiTFSI tuzu kullanılmıştır. TEGDME+LiTFSI elektrolite, BDMITFSI ve EMITFSI iyonik sıvıları değişik oranlarda (9:1 ve 8:2) ilave edilmiştir. Lityum hava pil hücresinde anot olarak lityum metal ve katot olarak poröz karbon kullanılmıştır. Katkısız TEGDME+LiTFSI elektrolit kullanılan pillerde 16 çevrim sonunda voltajın 2 V'nin altına düştüğü, ancak bu sayının 9:1 EMITFSI'da 23, 9:1 BDMITFSI'da 28'e çıktığı gözlenmiştir. İyonik sıvı ilavesinin iletkenliği ve pilin şark edilebilme karakteristiklerini iyileştirdiği, 8:2 oranında ise çevrim sayılarının EMITFSI için 17, BDMITFSI için 23'te kaldığı belirtilmiştir. İlave edilen iyonik sıvı miktarının artmasıyla performansın düşmesi, süperoksit saldırılarından korunmak için belirli miktarda TEGDME çözücüsünün gerekli olabileceği şeklinde yorumlanmıştır.

2013 yılında Zhang ve arkadaşları [91] Lityum tuzlarının lityum hava bataryalar üzerindeki etkisini ve tuz anyonlarının O₂'li atmosferde sarj/deşarj prosesi boyunca stabilitesini incelemiştir. Yedi lityum tuzu, LiTF, LiTFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiBOB ve LiClO₄, Tetraglim solvent ile denenmiştir. Çalışmada tuzların batarya performansına etkisini anlamada elektrokimyasal test sonuçları vedeşarj sonrası oluşan son ürünlerin

XRD, XPR analizleri yapılmıştır. Bataryaların deşarj kapasiteleri $\text{LiTFSI} > \text{LiTf} \approx \text{LiPF}_6 > \text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4, \text{LiBr}, \text{LiBOB}$ sırasına göre düşmektedir. LiBF_4 ve LiBOB içeren elektrolitlerin bozunarak LiF , lityum oksalat ve lityum borat ürettikleri görülmüştür. Diğer tuzların ürünlerinin ise çoğunlukla Li_2O_2 olduğu ve en stabil tuzların LiBr ve LiClO_4 tuzları olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca, tetraglim solventin dekompozisyonunun da çevrim verimliliğini etkileyen önemli bir parametre olduğu ve daha stabil susuz elektrolitlerle çalışmanın gerekliliği de çalışma sonucunda tavsiye edilmiştir.

2015 yılında Lee ve arkadaşları [92] $\alpha\text{-MnO}_2/\text{NGNF}$ katalizörlü hava katodunun lityum oksijen bataryalardaki performansını incelemiştir. $\alpha\text{-MnO}_2$ nanoçubuklar son derece iletken, azot katkılı grafit üzerine yerleştirilmiştir. Bataryalarda $\text{LiTFSI}+\text{TEGDME}$ elektrolit olarak, lityum metal anot olarak kullanılmıştır. Elde edilen katotun yüzey özellikleri azot katkısı ile iyileştirilmiştir. 0.1, 0.2 ve 0.3 mA/cm^2 akımla deneyler gerçekleştirildiğinde bataryanın yaklaşık 3000 mAh/g kapasiteye sahip olduğu ve 50 çevrime kadar kapasitesini koruduğu gözlenmiştir. Kullanılan katotun lityum ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyonu kolaylaştırdığı ve enerji verimliliğini arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Chen ve arkadaşları 2018 [93] yılında polimer-seramik kompozit elektrolit membran hazırlayarak, pil performansını nasıl etkilediği üzerine bir çalışma yürütmüştür. Geleneksel bileşik elektrolitlerde seramik yükleme hacimce %10-15 arasında iken, Chen yaptığı çalışmada seramik yüklemeyi hacimce %60 oranında kullanmıştır. Seramik elektrolitin sertliği, lityum dendritin büyümesini önlerken, polimer elektrolit hacimsel değişimlere karşı yüksek direnç sağlar ve lityum anodunu korur. Seramik elektrolitin yüksek iletkenliği nedeniyle, iletken bir seramik partikülden diğerine lityum iletilecek ve böylece seramik partikülller arasındaki boşluğu birbirine bağlayacak kadar polimere sahip mekanik olarak güçlü bir kompozit elektrolit geliştirmeyi hedeflemişlerdir. Bu çalışmada kullanılan yüksek seramik yüklemeli polimer-seramik kompozit elektrolit membran, $\text{PEO}+\text{LiTf}$ polimer elektrolit ve lityum iletken seramik tozu olan LICGC ($\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$) kullanılarak üretilmiştir. Ayrıca TEGDME eklenerek, pil performansındaki değişim incelenmiş ve

TEGDME ilavesinin iyonik iletkenliği daha da arttırdığı görülmüştür. TEGDME'nin, PEO'in kristallik derecesini azaltarak ve tuz iyon ilişkisini değiştirerek iyonik iletkenliği arttırdığı görülmüştür. Ayrıca, PEO+LiTf+TEGDME+LICGC elektrolit için dikkate değer şekilde yüksek 0,79 iyon transfer oranı bulunmuştur. Empedans sonuçları dikkate alındığında, saniyeler içinde metalik lityum ile reaksiyona giren saf LICGC 'nin aksine, LICGC'nin polimer elektrolit ile entegrasyonunun, LICGC'nin metalik lityum ile reaksiyonunu hafiflettiği ve dendritik büyümenin önlenmesi için polimere gerekli mekanik özellikleri sağladığı sonucu elde edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar, Polimer elektrolit ve LICGC ara yüzeyindeki direncin yüksek olduğunu göstermiş ve bunun nedenlerinin anlaşılabilmesi amacıyla konuyla ilgili daha ileri araştırmalar yapılması gerekliliği belirtilmiştir.

2020 yılında Zakharchenko ve arkadaşları [94] farklı elektrot malzemeleri (cam karbon (GC), TiC ve TiN) ile farklı elektrolit çözücülerinin kombinasyonlarının katot yüzeyinde pasivasyon tabakası oluşumuna etkisi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. LiClO₄ tuzu ile DMSO, DMA, DMF, DME, GBL, TEGDME, TMS ve MeCN çözücülerini kullanarak ayrı ayrı 0,1 M konsantrasyonunda elektrolitler hazırlanmıştır. Hazırlanan elektrolitlerin GC, TiC ve TiN elektrotlarla kullanımı neticesinde, elektrolitin yan deşarj ürünleri oluşumu ve elektrot yüzeyindeki pasivasyona etkisi incelenmiştir. Çalışma sonucunda, katot yüzeyinde pasivasyon tabakası oluşumunun büyük ölçüde elektrolit çözücüsünün Li⁺ çözme kapasitesine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Genel olarak, çözücünün elektron verme sayısının artmasıyla, pasivasyon tabakası azalmaktadır. Elektrot oksidasyonunun, hem elektrolit çözeltisindeki O₂⁻ ömrüne hem de ortam viskozitesi (dolayısıyla süperoksit türlerinin yayılmasına) bağlı olan O₂⁻ yüzey konsantrasyonu tarafından yönetildiği belirtilmiştir. Yüksek viskoziteli (DMSO> TEGDME> TMS) çözücüler kullanılması, her üç katot için de pasivasyon tabakasının daha yavaş oluşmasını sağladığı raporlanmıştır.

Hayashi ve arkadaşları 2020 [95] yılında yaptıkları bir çalışmada, tetraglim (G4) kullanılan LiNO₃ esaslı susuz elektrolit'e DMSO çözücü ilavesi ile ikili elektrolit kullanımının pil hücresi performansı üzerine etkisini araştırmışlardır. Nispeten yüksek dielektrik sabiti ve düşük viskoziteye sahip DMSO ile G4 çözücüsü karıştırılarak Li⁺

ve NO_3^- taşıyıcı iyonlarının hacim başına düşen sayı ve hareketliliğini arttırmak, böylece şarj işlemi boyunca aşırı potansiyelin azaltılması ve güç yoğunluğunun artırılması hedeflenmiştir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde, elektrolite DMSO çözücü ilavesinin aşırı şarj potansiyelini düşürdüğü ve lityum hava piller için nispeten stabil çalışma imkanı sağladığı tespit edilmiştir. Ayrıca, NO_3^- anyonu tarafından oluşturulan Li_2O pasivasyon tabakası, negatif elektrot olarak kullanılan lityum metali üzerinde elektrolit ayrışmasını etkili bir şekilde bastırmıştır. Bu etkiler, yüksek şarj/deşarj oranları kullanıldığından daha etkili şekilde gözlenmiştir.

1982 yılında Weston ve arkadaşları [96] tarafından, lityum perklorat-poli (etilen oksit) polimer elektrolitlerine inert dolgu maddesi $\alpha-Al_2O_3$ (α -alümina) eklemenin etkileri araştırılmıştır. Hacimce %10 oranında ilave edilen dolgu maddesinin polimerin iyonik iletkenliğine etkisinin ihmal edilebilir olduğu, ancak $100^\circ C$ üzerinde bile malzemelerin mekanik stabilitesinin arttığı; ayrıca, lityum iyon transfer sayısının, dolgu maddesi ilavesi 0 iken 0,2, ilave %10 iken 0,3 olduğu bulunmuştur.

Croce ve arkadaşları tarafından 1998 ve 1999 [97, 98] yıllarında, düşük sıcaklıklarda PEO-LiX elektrolitin mekanik ve arayüzey özelliklerini iyileştirmek amacıyla, seramik nano-partikül ilavesi kullanarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür. PEO elektrolit sahip olduğu avantajlar dolayısıyla pil teknolojilerinde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Ancak $60^\circ C$ altında kristalleşme eğilimindedir. Ayrıca, hızlı iyon taşınması, amorf (düzensiz) fazın bir sonucudur ve amorf faz elde edebilmek amacıyla seramik toz ilavesi denenmiştir. $60-80^\circ C$ arasında PEO-LiX ($LiClO_4$) kompleksine ait iletkenlik $10^{-4} S cm^{-1}$ civarındadır. 5,8 – 13 nm partikül boyutunda Al_2O_3 ve TiO_2 kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar neticesinde, $50^\circ C$ 'de $10^{-4} S cm^{-1}$ ve $30^\circ C$ 'de $10^{-5} S cm^{-1}$ olarak bulunmuş ve daha ileri optimizasyon çalışmalarının pratik kullanıma elverişli elektrolitler olarak kullanılmasına olanak sağlayabileceği belirtilmiştir. Yine Croce ve arkadaşları 2000 yılındaki çalışmalarında, [99, 100] PEO- $LiCF_3SO_3$, PEO- $LiBF_4$, PEO- $LiClO_4$ elektrolite $\gamma-LiAlO_2$ (4 μm) (ağırlıkça %20), TiO_2 (13 nm), Al_2O_3 (6 nm) ve SiO_2 (ağırlıkça %10) seramik partikül ilaveleri yaparak, bu ilavelerin ve farklı kombinasyonların lityum piller üzerindeki etkilerini incelemiştir. Seramik

partiküller, PEO zincirleriyle Lewis asit tipi etkileşim gerçekleştirerek iyonların iletkenliğini teşvik etmektedir. Lityum iyonları, seramik yüzeyleri boyunca serbestçe hareket etmekte ve bu şekilde lityum iyon aktarım sayısı artmaktadır. Seramik partikül ilavesinin, arayüz, mekanik ve elektrokimyasal stabiliteyi ve elektron transfer sayısını arttırdığı sonucuna ulaşılmıştır. Çalışmalar neticesinde nano boyuttaki dolgu malzemelerinin, kristallliği ve arayüzey direncini düşürmede mikron boyuttaki dolgu maddelerinden daha etkili olduğu belirtilmiştir.

2018 yılında Liang ve arkadaşları [101] tarafından lityum iyon pillerde kullanılmak üzere, PVDF-HFP'ye $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) seramik tozu dahil edilerek elde edilen organik-inorganik kompozit polimer elektrolitle bir çalışma gerçekleştirmiştir. PVDF-HFP polimer, yüksek termal stabilite ve nispeten düşük kristallenme özellikleri nedeniyle seçilmiştir. Polimer bazlı elektrolitlerin genel dezavantajı oda sıcaklığında sahip oldukları düşük iletkenliktir. Bu dezavantajın üstesinden gelmek amacıyla, polimer matrisinin kristallliğini azalttığı ve segment hareketini kolaylaştırdığı düşünülen nano boyutlu veya mikro boyutlu seramik ilavesiyle yüksek iletkenliğe sahip kompozit polimer elektrolitlerin edinilmesi amaçlanmaktadır. Ayrıca, seramik ilave, polimer matrisi ile güçlü Lewis asit-baz etkileşimi yapabilir ve bu da, Li^+ iyonları arasında bir rekabet oluşturarak ve Li^+ iyonlarının taşınımını artırır. Seramik ilavelerin bu avantajlarından yola çıkarak PVDF-HFP içerisine LLZO seramik tozu dahil edilmiştir. Yürütülen deneysel çalışmalar neticesinde, kompozit polimer elektrolitin 4,65 V'a kadar elektrokimyasal pencereye, iyonik iletkenliğin $3,71 \times 10^{-4}$ ve lityum iyon transfer sayısının 0,58 gibi göze çarpan bir değere sahip olduğu görülmüştür. 2,4-4,0 V voltaj aralığı ve 0,2 C akımda, Li/CPE/LFP düğme tipi pilin $163,1 \text{ mAhg}^{-1}$ gibi yüksek deşarj kapasitesi gösterdiği not edilmiştir. Çalışma neticesinde, seramik ilaveli jel polimer elektrolitlerin lityum iyon piller için çevrim performansını artırıcı etki gösterdiği ve umut vaat eden bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

5.2. Pillerin Yaşam Döngüsü Analizi

Lityum hava bataryaların yaşam döngüsüne ait ilk çalışma 2016 yılında Zackrisson ve arkadaşları [102] tarafından yayınlanmıştır. Çalışmada laboratuvar ortamında üretilen hücrelerin, beşikten mezara yaşam döngüsü analizi; ham madde üretimi, katot üretimi, elektrolit hazırlama, hücre birleştirme, hazırlanan hücreyi bir araçta kullanma, bertaraf ve geri dönüşüm aşamaları tek tek ele alınmıştır. Bu çalışmayla, yeni bir teknoloji olan lityum hava bataryaların çevre üzerine etkilerinin, avantajlarının ve geliştirilmesi gereken yönlerinin YDA ile anlaşılması amaçlanmıştır. Lityum hava bataryaların yaşam döngüsü etkisi, iklim etkisi, kaynakların tüketimi ve toksisite bakımından incelenmiştir. Lityum iyon teknolojisi ile benzerlik gösteren malzeme ve proses kullanımlarında verilerin bir kısmı, lityum iyon teknolojisinden yola çıkılarak tahmin ve kabuller yapılarak kullanılmıştır. Çalışmada, lityum hava bataryalar için laboratuvar ölçekli sonuçların yanında, gelecekte ulaşılması beklenen verimlilik artışları da dikkate alınmış ve YDA'ya dahil edilmiştir. YDA çalışmalarının modellenmesinde ve ölçümlerde SimaPro 8.0.4.28 programı kullanılmış ve veriler Ecoinvent 3.1. veritabanından çekilmiştir. Fonksiyonel birim aracın gittiği bir km başına çevresel etki olarak belirlenmiştir. Lityum hava hücrelerinde LiClO_4 -TEGDME elektrolit, polipropilen separatör, CDL24BC üzerine Co_3O_4 ve karbon nanotüp kaplama katot kullanılmıştır. YDA çalışmasında, üretilen hücrelerin laboratuvar ölçümlerinde elde edilen kapasite, çevrim ömrü ve enerji verimliliği verileri ile gelecekte elde edilmesi beklenen veriler kullanılarak analiz gerçekleştirilmiş ve bu iki durum için YDA sonuçları kıyaslanmıştır. Yapılan çalışma neticesinde, lityum hava hücrelerinin laboratuvar ölçümlerinden elde edilen performansı ile modellenen araç dikkate alındığında üretim sonucu oluşan çevresel etkiler diğer tüm evrelere baskın olmuştur. Ancak bataryanın gelecekte ulaşması beklenen performans verileri dikkate alındığında, kullanım aşamasında batarya ilişkili kayıplardan kaynaklanan etkiler baskın bulunmuştur. Kullanım aşamasında batarya ilişkili kayıpların nedeni olarak, enerjinin ısıya dönüşmesi ve bunun da ekstra enerji gereksinimine neden olduğu belirtilmiştir. Yani bataryanın iç enerji kayıplarının minimize edilmesi önem taşımaktadır. Ayrıca geri dönüşüm yapılmasıyla birlikte, üretim kaynaklı çevresel etkilerin %10-30 oranında azalacağı görülmüştür. Çalışma neticesinde, uzun vadede

lityum hava hücrelerinin gelecekte ulaşılması hedeflenen verimlilikte elde edilebilmesi durumunda, günümüzde kullanılan lityum iyon bataryalardan 4-9 kat daha az çevresel etkiye neden olduğu sonucu elde edilmiştir.

Elektrikli araç bataryalarında kullanılan metallerin yaşam döngüsü analizi ve jeopolitik tedarik riskleri üzerine 2015 yılında Gemechu ve arkadaşları [103] tarafından çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada sadece üretim aşamasındaki kaynak gereksinimleri dikkate alınmıştır. Fonsiyonel birim olarak 1 elektrikli araç seçilmiştir. Yaşam döngüsü analizi için SimaPro programı ve Ecoinvent v3.1 veritabanı kullanılmıştır. Hawkins ve arkadaşları (2013) tarafından Küresel ısınma potansiyeli, metal tüketim potansiyeli, insan toksisitesi potansiyeli ve Tatlısu ekotoksitesitesi potansiyeli aracın üretimi boyunca, tedarik zincirinin etkilediği kategorilerdir. Jeopolitik riskin analizi için üçü veritabanından faydalanılmıştır. Global üretim payları US jeolojik araştırma veri tabanından elde edildi. İthalat verileri için UN Comtrade veritabanı ve Dünya çapında yönelim verileri için WorldBank veri tabanı kullanılmıştır. Metod, Avustralya, Kanada, Çin, EU, Fransa, Almanya, Yunanistan, Hindistan, İtalya, Japonya, Norveç, UK ve Amerika için uygulanmıştır. Çelik, Alüminyum ve bakır araç üretim sürecinde en yüksek miktarda kullanılan metallere aittir. YDA neticesinde bakır, alüminyum ve çeliğin en yüksek çevresel etkiye sahip metaller olduğu tespit edilmiştir. Bakırın insan ve tatlı su toksisitesi diğer metallere göre yüksek bulunurken, Alüminyumun iklim değişimi üzerinde etkisinin olduğu ve çeliğin de bu etkiye katkı sağladığı görülmüştür. Jeopolitik risk açısından değerlendirme yapıldığında Magnezyum ve neodimyum en yüksek riske sahip metallerdir. Çalışma neticesinde araba üretiminde çevresel açıdan etkisi yüksek metallerle jeopolitik açıdan risk teşkil eden metaller farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, kaynak erişiminde jeolojik parametrelerin yanında, sosyoekonomik, politik, çevre yönetmelikleri gibi çeşitli diğer faktörlerin de etkili olmasıdır ve bu etkiler dikkate alınmalıdır.

2015 yılında Helmers ve arkadaşları [104] elektrikli araçlar üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışmada, 3 ana modelin yaşam döngüsü analizi mukayese edilmiştir. Yanmalı motora sahip konvansiyonel yeni Smart, yeni elektrikli Smart ve

100000 km ömrünü tamamladıktan sonra yanmalı motordan elektrikliye çevrilen Smart. Çalışmanın amacı, aracın ömrünü tamamladığında geri dönüştürülmesi yerine, elektrikliye çevrilerek tekrar kullanılmasının yaşam döngüsü etkisini nasıl değiştireceğinin anlaşılmasıdır. Çalışmada, Umberto 5.6 programı ve Ecoinvent veri tabanı 2.2. kullanılmıştır. Sistem sınırları, ham madde çıkarılması, aracın üretilmesi, kullanımı (yakıt, elektrik), 100000 km sonunda aracın geri dönüştürülmesi ve 100000 km sonunda yanmalı motorun çıkarılarak elektrikli motor yerleştirilmesi olarak belirlenmiştir. Fonksiyonel birim Avrupa ortalamasında 100000 km sürüş kabul edilmiştir. Elektrik senaryosu olarak Alman elektrik senaryosu kullanılmış ve gelecekte yenilenebilir enerji kullanılması durumunda elektrik kaynaklı etkilerin nasıl değişebileceği de tahminlere eklenmiştir. Elektrikli araçlarda kullanılan batarya LiFePO_4 - lityum iyon bataryadır. Yeni elektrikli araç ve elektrikliye dönüştürülmüş araç için sonuçlar 2013 yılı elektrik üretimi dikkate alınarak, karışık sürüş (otoban&şehiriçi) ve şehiriçi sürüş için tespit edilmiştir. Sonuç olarak en düşük iklim etkisi $126 \text{ g CO}_2\text{-eş/km}$ ile dönüştürülmüş elektrikli aracın şehir içi kullanımında elde edilmiştir. Aynı aracın karışık sürüşünde ise elde edilen sonuç $156 \text{ g CO}_2\text{-eş/km}$ 'dir. İlerleyen yıllarda yenilenebilir kaynakların kullanımı ile enerji üretiminin artması durumunda karışık sürüş için elektrikli ve dönüştürülmüş araçların etki değeri sırası ile 97 ve $72 \text{ g CO}_2\text{-eş/km}$ bulunmuştur.

Yeni bir teknoloji olan ve ticari kullanım için umut vaad eden tamamen katı hal bataryaların yaşam döngüsü analizi Troy ve arkadaşları tarafından 2016 [105] yılında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada laboratuvar verileri, ideal laboratuvar verileri ve endüstriyel üretim olması durumunda gerçekleşecek muhtemel çevre etkileri GaBi6 programı ve Ecoinvent 2.2 veritabanı kullanılarak ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çalışma esnasında sistem sınırları üretim aşamaları ile sınırlı tutulmuş ve fonksiyonel birim olarak "5 cm x 5 cm, 43,75 mAh kapasiteleri bir katı hal pil hücresi" seçilmiştir. Kullanım ve geri dönüşüm aşamaları belirsizlikler nedeni ile dikkate alınmamıştır. Üretim için gerekli tüm miktarlar, ayrıca yerinde üretim işlemleri için gerekli olan elektrik enerjisi ve emisyonlar envantere dahil edilmiştir. Üzerinde çalışılan bataryada anot olarak lityum metal, katot olarak $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LCO/LLZ) ve katı elektrolit olarak $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ) kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, tek bir hücre

yapmak için kullanılan enerjinin aslında pek çok hücre yapmak için de yeterli olduğu, sonuç olarak endüstriyel olarak üretim gerçekleştiğinde, laboratuvar ölçekli tek bir hücre yapımına göre, kullanılan enerjiye denk gelen çıktı daha fazla olacağından, çevre etkilerinin de azaldığı görülmüştür. Ayrıca, ideal laboratuvar üretimi de çevre etkilerini azaltmıştır. Bataryanın çevrim özellikleri iyileştikçe çevre etkilerinde de azalma olacağı belirtilmiştir.

Liang ve arkadaşları 2017 [106] yılında yaşam döngüsü analizi ve karbon ayak izini kullanarak optimize edilmiş bir lityum iyon ikincil batarya dizayn etmişlerdir. Çalışmada LiFePO_4 lityum iyon batarya, Ni-MH batarya ve güneş pili değerlendirilmiştir. Ürünlerin karbon ayakizi ölçülmesi ve sera gazlarının analizi için EPD2008 kullanılmış ve sonuçlar CO_2 -eş cinsinden verilmiştir. Makalenin araştırma konusu olarak LiFePO_4 lityum iyon batarya seçilmiş ve sonuçların farklı bataryaların karbon ayakizi sonuçları ile mukayese edilebilmesi için fonksiyonel birim 1000 kWh olarak belirlenmiştir. Sistem sınırları ham madde aşaması, üretim, ulaşım ve kullanım aşamaları olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde ham madde toplamadan kaynaklı karbon ayakizi sonuçları LiFePO_4 , Ni-MH ve güneş pili için sırası ile 12,7 kg CO_2 -eş, 124 kg CO_2 -eş ve 95,8 kg CO_2 -eş bulunmuştur. Küçük hacmi ve hafifliği nedeniyle lityum demir fosfat batarya, karbon ayak izi sonuçları, ham madde toplama, üretim ve taşıma aşamaları için diğer bataryalardan daha düşük sera gazı emisyonuna sahip olduğu görülmüştür. Ancak kullanım aşamasında tekrarlayan şarj/deşarj işlemi esnasında daha fazla sera gazı emisyonuna sebep olduğu ve bu nedenle bataryanın şarj/deşarj kayıplarının azaltılabilmesi için bataryanın elektrokimyasal performansını arttırma çalışmaları yapılması gerektiği çalışmanın sonunda belirtilmiştir.

2017 yılında Hao ve arkadaşları [107] Çin’de lityum iyon batarya üretiminin sera gazı emisyonuna olan etkisini araştırmışlardır. Araştırmada, 2015 yılı verilerine göre Çin’de %52 (lityum demir fosfat) LFP, %39 (lityum nikel mangan kobalt) NMC ve %3 (lityum mangan oksit) LMO batarya üretildiği ve bu nedenle üzerinde çalışmak üzere bu lityum iyon bataryaların tercih edildiği belirtilmiştir. Çin’de batarya geri dönüşümünün yakın olarak yapılmaması ve bu nedenle veri bulmanın zorluğu dikkate alınarak, yaşam döngüsü analizi için batarya üretim aşamaları dikkate alınmıştır.

Fonksiyonel birim olarak “1 kWh batarya” seçilmiştir. Sera gazı emisyonu kg CO₂-eş/kWh olarak verilmiştir. Araştırma sonucunda 28 kWh kapasiteye sahip LFP, NMC ve LMO bataryalar sırası ile 3061 kg CO₂-eş, 2912 kg CO₂-eş ve 2705 kg CO₂-eş sera gazı emisyonuna neden olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle anot aktif malzeme üretimi ve işlenmiş alüminyum yapımı sera gazı emisyonunu arttırmıştır. Ayrıca lityum iyon batarya üretimi nedeniyle Çin’de oluşan sera gazı emisyonunun Amerika’daki üretimden 3 kat fazla olduğu belirtilmiştir.

Molibden disülfür (MoS₂) anot, nikel kobalt mangan oksit (NMC) katot içeren lityum iyon bataryaya ait yaşam döngüsü analizi 2017 yılında Deng ve arkadaşları [108] tarafından gerçekleştirilmiştir. Orta boyutlarda bir elektrikli aracın 320 km yol almasına imkan veren 49,4 kWh kapasiteye sahip NMC-MoS₂ batarya konfigüre edilmiştir. MoS₂ anot ve batarya dizaynı laboratuvar ölçekli deneyler neticesinde elde edilen veriler göz önünü alınarak modellenmiştir. YDA, ReCiPe metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. YDA sistem sınırları içerisinde ham madde çıkarılması, batarya bileşiklerinin üretilmesi, batarya takımı üretimi, bataryanın kullanılması ve geri dönüşümü yer almaktadır. Sonuçlar, ticari NMC-grafit bataryalar ile mukayese edildiğinde, NMC-MoS₂ bataryaların daha yüksek çevresel etkiye sahip olduğunu göstermiştir. İklim değişimi ve fosil yakıt tüketiminde %6-%7 daha yüksek etkiye sahipken, toksisite ve ötrafikasyon kategorilerinde bu etki %141-271 daha yüksektir. Konvensiyonel NMC-Grafit batarya ile mukayese edildiğinde NMC-MoS₂ bataryaların daha yüksek çevresel etkiye sahip olmasının nedeninin daha düşük çalışma voltajı ile çalışılmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca molibden trioksit çıkarma prosesinden kaynaklanan ağır metal emisyonlarının da yüksek etkiye sebep olduğu sonuçlara eklenmiştir.

Wang ve arkadaşları 2020 [109] yılında, orta ölçekli elektrikli araçta kullanılabilecek 63,5 kWh kapasiteli LiClO₄-TEGDME elektrolite sahip bir lityum hava pil sistemini batarya performansı ve maliyet (BatPac) modeline göre konfigüre etmişlerdir. Fonsiyonel birim olarak “km başına çevre etkisi” seçilmiştir. Referans olarak günümüzde üretilen ticari NMC katot ve grafit anot içeren bir lityum iyon batarya sistemi seçilmiş ve lityum hava batarya sisteminin yaşam döngüsü çevre etki sonuçları

bu referans batarya üzerinden değerlendirilmiştir. Karşılaştırma neticesinde lityum hava batarya sisteminin, ticari NMC-G batarya sistemine göre çok daha düşük çevresel etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Lityum hava batarya sistemi, NMC-G bataryaya ait sera gazı emisyon etkisini %9,5 oranında düşürmüştür ve 149 g CO₂-eş/km sera gazı emisyon etkisine sebep olmuştur. Özellikle lityum iyon NMC-G batarya sisteminde kullanılan katotlarda bulunan ağır metallerin (nikel, kobalt), lityum hava sisteminde kullanılmamış olmasının ve üretim aşaması için daha düşük enerji kullanılmasının, çevre etkilerinin azalması üzerinde oldukça etkili olduğu raporlanmıştır.

2020 yılında Lopez ve arkadaşları [110], 2030'lu yıllarda EV için kullanımına umutla bakılan yeni bir teknoloji olan Lityum sülfür bataryalar için Yaşam döngüsü analizi gerçekleştirmişlerdir. Sistem sınırları beşikten-kapıya yaklaşımı ile seçilmiştir. Li-S bataryalara ait 5 farklı üretim şekli birbiri ile kıyaslanarak, hangi yöntemin daha düşük çevre etkisine sahip olduğu anlaşılmaya çalışılmıştır. 1,5-15 mg/cm oranları arasında farklı yüksek sülfür yüklemesi oranları kıyaslanmıştır. Ozon tüketim potansiyeli, küresel ısınma ve asidifikasyon potansiyeli başta olmak üzere 11 farklı kategoride CML-baseline indikatörleri kullanılarak karşılaştırma yapılmıştır. Sonuçlar, katot seçiminin ve geri kalan bileşiklerde yapılan birtakım değişikliklerin, Li-S pilin çevresel etkilerini 5 katına kadar azaltabileceğini ortaya koymuştur. Örneğin, küresel ısınma potansiyeli kWh başına 53 ile 248 kg CO₂-eş arasında değişmiştir. %70 koloidal sülfür, %20 aktif karbon ve %10 NaCMC kompozisyonuna sahip pil ile en düşük çevresel etki elde edilmiştir. Bu da yüksek kükürt yüklemesi ve yenilenebilir esaslı bağlayıcıların kullanılmasının esas parametreler olduğu çalışma sonucunda raporlanmıştır. Ticari lityum iyon bataryalar ile mukayese edildiğinde, Li-S bataryaların kWh başına daha düşük çevresel etkiye sahip olabileceği belirtilmiştir.

Lityum hava piller, teorik enerji yoğunlukları dikkate alındığında gelecekte fosil yakıtların yerine kullanılabileceği düşünülen ve bu amaçla üzerinde çalışmalar yapılan önemli bir teknoloji olarak göze çarpmaktadır. Hala oldukça yeni bir teknoloji olan lityum hava pil teknolojisinin ticarileşmesinin önündeki olumsuzlukların giderilmesi adına dünya genelinde pek çok deneysel çalışma yürütülmektedir. Lityum hava pillerin çalışma prensibi üzerine elektrolitlerin önemli etkileri daha önceki bölümlerde

anlatılmış olup, bu tez çalışmasında elektrolit iyileştirilmesi üzerine araştırmalar yürütülmüştür. Literatür çalışmaları incelendiğinde, lityum hava pillerde katot, anot, oksijen seçici membran ve elektrolitler üzerine pek çok çalışma yürütüldüğü görülmektedir. Özellikle elektrolit kompozisyonun lityum hava pil kimyası üzerinde yüksek etkiye sahip bir parametre olduğu, literatürde pek çok kez belirtilmiştir. Bu sebeple, lityum hava pil performansını arttırmak için farklı çözücü ve elektrolit tuzları ile pek çok çalışma yürütülmüştür. Katı, sulu, susuz pek çok elektrolit çeşidi ve elektrolit tuzu farklı kompozisyon ve oranlarda deneysel olarak çalışılmıştır. Yapılan araştırmalar neticesinde, lityum iyon bataryalarda performans iyileştirilmesinde kullanılan ve oldukça olumlu sonuçlar elde edilen polimer/seramik nanopartikül ilaveli kompozit elektrolitlerin, lityum hava bataryalarda henüz yeterince çalışmadığı görülmektedir. Hâlihazırda farklı bir pil teknolojisi için olumlu sonuçlar elde edilen bu malzemelerin, lityum hava pil sistemi üzerindeki etkileri üzerine yeterli deneysel çalışmanın olmadığı ve bu alanda bir ihtiyaç olduğu görülmüştür. Bu ihtiyaçtan yola çıkarak yürüttüğümüz deneysel çalışmalarda, Lityum hava pillerde de polimer/seramik partikül ilaveli elektrolitlerin kullanımı üzerine deneyler gerçekleştirilmiş, lityum iyon pillerde kullanılan bu yöntemin, lityum hava piller için geçerliliği araştırılarak, literatüre katkıda bulunulması amaçlanmıştır. Ayrıca, üretilen pillerin, gelecekte muhtemel kullanımları neticesinde oluşabilecek çevresel etkileri de Simapro programı kullanılarak araştırılmıştır. Literatürde farklı teknolojik gelişim aşamalarındaki pil sistemlerine çeşitli modelleme ve kabullerle YDA uygulanmıştır. Lityum hava pilleri de henüz gelişme aşamasında bir pil teknolojisidir. Henüz proses ve malzeme çalışmaları devam eden bir teknoloji için çevre etki değerlendirmesi çalışmasının yürütülmesi, teknolojiye ait çevresel dezavantajların en başından tespit edilerek giderilmesi adına büyük önem taşımaktadır. Özellikle ticari olarak üretilen ve günümüzde yoğun şekilde kullanılan lityum iyon bataryalar için pek çok çalışma mevcutken, lityum hava pillerin olası etkilerini tahmin edebilmek için yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu sebeple üretilen pillerle yaşam döngüsü analizi çalışması yürütülmüş ve pilin muhtemel çevresel etkileri araştırılarak literatüre katkısı bulunulması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 6. METARYAL VE METOT

6.1. Li – O₂ Pillere Ait Deneysel Çalışmalar

Lityum hava pilleri prensip olarak, Li₂O₂ oluşturmak için lityum iyonları ve O₂ içeren basit bir reaksiyon mekanizmasına sahiptir. Ancak, geleneksel Li-iyon piller ile karşılaştırıldığında, Li-O₂ pillerinin kimyası ve elektrokimyası ile ilgili çok büyük problemlerin olduğu görülmektedir ve bu pilleri Li-iyon pillerin yerine kullanılabilir hale getirmek için kapsamlı çalışmalar gerekmektedir [111, 112]. Muhtemel lityum hava pil hücreleri arasında, elektrolit olarak organik çözücülerin kullanımına dayanan aprotik çözücüler oldukça ilgi çekmektedir [113, 114]. Çünkü bu çözücüler, lityum korozyonunu önleyebilir ve sulu elektrolitlerde görülen H₂ oluşumundan kaynaklı güvenlik sorunlarını sınırlayabilirler. Lityum hava piller için aprotik şarj edilebilir kararlı çözücülerin tanımlanması, bu teknolojinin başarılı bir şekilde geliştirilmesinde karşılaşılan en büyük zorluklardan biridir [115]. Buharlaşma hızı, çözücünün nem tutuculuğu, viskozite, lityum metale karşı kimyasal stabilite, iyonik iletkenlik, elektrolitin oksijen çözücülüğü, hava elektrotu ile elektrolitin teması, lityum hava pillerinin elektrokimyasal performansını etkileyen reaksiyon kinetikleri üzerinde önemli etkiye sahiptirler [116].

Anot yüzeyinde SEI optimizasyonu, elektrolit türüne bağlı olarak gelişen önemli parametrelerden biridir. Genellikle bütün aprotik elektrolitler lityum ile reaksiyona girer ve anot yüzeyinde bir film oluşturur. Ancak, bazı elektrolitler elektrot yüzeyinde pasifleştirici bir film oluşturur, bu da aşırı reaksiyonu önler. Oluşan bu film, lityum anot korumasını sağlamak üzere esnek ve stabil olmalıdır. Ayrıca, oluşan yeterli bir anot filmi, dendritik büyümeler olmadan, pürüzsüz bir lityum kaplaması sağlamak için yeterli lityum iyon iletkenliğine de sahip olmalıdır. Böylece lityum metal döngüsü devam eder. Katotta ise, çözünebilir deşarj ürünlerinin oluşması, pilin tekrar şarj

edilebilmesi ve uzun çevrimler boyunca kullanılabilmesi adına oldukça önemlidir. Katot yüzeyinde deşarj ürünlerinin birikmesi, hava katodun gözeneklerinin tıkanması ve hücreye oksijen girişinin engellenmesinin yanı sıra, lityum iyonu taşınımının engellenmesine ve reaksiyon merkezlerinin tıkanmasına yol açmaktadır [46, 94].

Etilen karbonat (EC), propilen karbonat (PC), dietil karbonat (DEC) vb. organik karbonatlardan başlanarak çok çeşitli elektrolitler test edilmiştir. Daha sonra esterler, nitriller, amitler ve dimetil sülfoksit (DMSO) bazlı elektrolitler denenmiş, ancak bu elektrolitlerin hiçbirinin tek başına lityum hava pillerde aranan yüksek oksijen çözünürlüğü, Li metal anoda karşı düşük reaktivite, oksijen indirgeme türlerinin nükleofilik saldırısına karşı stabilite, düşük yanıcılık, düşük buhar basıncı ve yüksek iyonik iletkenlik özelliklerine sahip olmadığı görülmüştür [95]. Sonuç olarak, eterler nükleofilik saldırılara karşı yüksek stabiliteleri ile susuz lityum hava pil hücreleri için umut vaat eden adaylar olarak görülmüştür [117]. Ancak, ana deşarj ürünü Li_2O_2 olsa da, devam eden çevrimlerle beraber katotta Li_2CO_3 , HCO_2Li , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ ve diğer ayrışma ürünleri yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir [113-115].

Polimer-tuz kompleksinin, lityumun sıyrılması ve kaplanması üzerinde olumlu etkileri, geniş çalışma potansiyelleri, mekanik mukavemetleri ve elektron transfer sayısının yüksek oluşları nedeniyle polimerler pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır [118]. Avantajlarına rağmen, oda sıcaklığında gösterdikleri yüksek iç direnç, polimerlerin tek başına lityum hava pillerde kullanımını kısıtlamıştır. Bu nedenle, Lewis asit-baz etkileşimlerinden faydalanarak iyonik iletkenliğin artması ve elektrot ile arayüz stabilitesini iyileştirmek amacıyla, Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ve SiO_2 gibi seramik dolgu maddelerinin bu polimerlere ilave edildiği daha önceki bölümlerde anlatılmıştı [63-68,119].

Karbonat esaslı çözücülerin kullanıldığı elektrolitlerdeki problemlerden dolayı, daha yüksek çevrim ömrü ve deşarj kapasitesine sahip Li- O_2 pillerinin geliştirilmesi amacıyla, bu çalışmada son yıllarda yapılan çalışmalar ile daha yüksek kararlılığa sahip oldukları raporlanan eter esaslı TEGDME çözücü kullanılmıştır [94, 120]. Lityum tuzu olarak LiPF_6 seçilmiştir. PVDF polimer elektrolite ilave edilerek

elektrokimyasal performans üzerinde etkileri gözlenmiştir. Ayrıca, pillerin elektrokimyasal kararlılığını artırmak, anot ve katotta sözü edilen dezavantajların üstesinden gelebilmek amacıyla TEGDME-LiPF₆-PVDF çözeltisine ayrı ayrı Al₂O₃ ve SiO₂ seramik nanopartikül tozlar ilave edilmiş ve lityum hava pili elektrokimyasal performansı üzerine etkileri incelenerek, gelecekte Li-iyon pillerin yerine kullanılması hedeflenen Li-O₂ pillerinin kararlılığını arttırarak literatüre katkıda bulunmak amaçlanmıştır.

6.1.1. Elektrolitlerin hazırlanması

Lityum hava pil hücreleri nem kirliliğine karşı oldukça hassastır ve elektrokimyasal performans nem kirliliği varlığına bağlı olarak olumsuz değişim göstermektedir. Anot olarak kullanılan lityum metali suya karşı oldukça reaktiftir. Nem varlığında korozyona uğrayarak bozunan metal anodu, genişleyerek toz haline gelir. Ayrıca, ilk çevrimde oluşan Li₂O₂ deşarj ürünü, devam eden çevrimlerde nem varlığında geri dönüşümsüz Li₂CO₃ ve LiOH'a dönüşmektedir [121, 122, 123]. Nemin hücre içerisindeki olumsuz etkilerini önlemek amacıyla, kullanılacak lityum tuzları, polimerik ve seramik katkı malzemelerinin nemi 50°C'de vakumlu etüvde giderilmiştir.



Şekil 6.1. MBRAUN LABstar Glovebox.

Katkısız elektrolit, argon atmosferi altında Şekil 6.1.'de gösterilen glovebox (MBRAUN LABstar) içerisinde 25°C sıcaklıkta 1 M LiPF₆ (+ %98, Alfa Aesar) tuzunun TEGDME ($\geq$ %99, Sigma – Aldrich) çözücü içerisinde manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülerek hazırlanmıştır.

Pil hücresinin elektrokimyasal performansını ve kararlılığını arttırmak amacıyla kullanılan PVDF, TEGDME çözücüsü içerisine ağırlıkça %0,5 ve %1 oranlarında eklenerek, glovebox içerisinde bir manyetik karıştırıcı yardımıyla iki saat boyunca karıştırılmıştır. Polimer ilavenin tam olarak çözünmesinden sonra, 1 M LiPF₆ tuzu karışıma eklenmiş ve iki saat karıştırma işlemi tekrarlanmıştır.

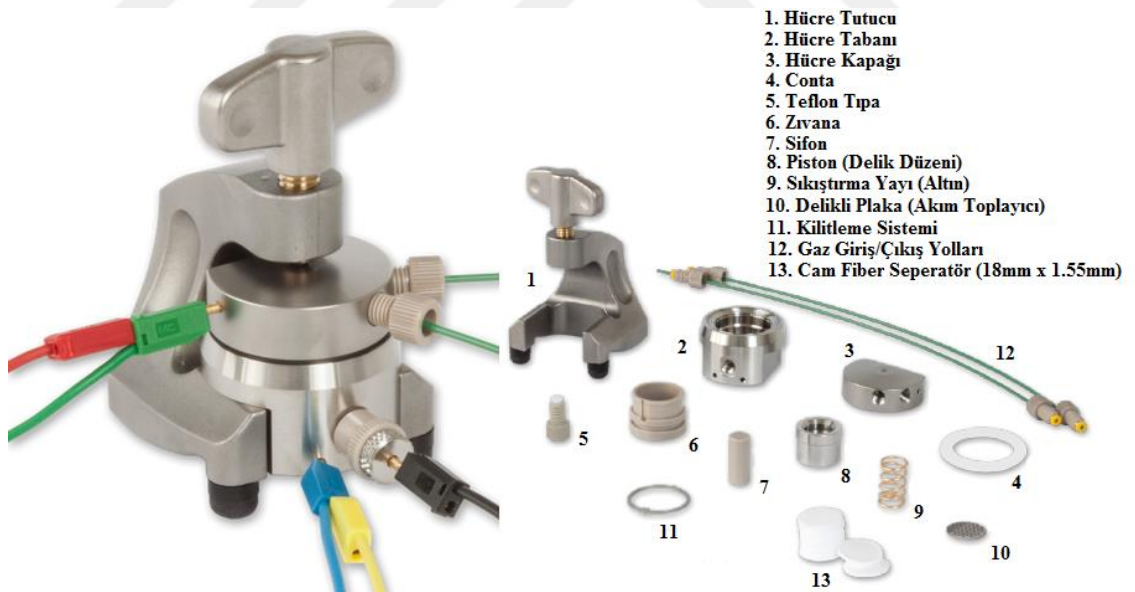
Polimer katkılı elektrolitler hazırlandıktan sonra sırasıyla 50 nm ve 100 nm partikül boyutuna sahip Al₂O₃ ve SiO₂ inorganik seramik tozları ilavesi gerçekleştirilmiştir. Vakumlu etüvde nemi giderilen tozlar, ağırlıkça %0,5 ve %1 oranlarında PVDF katkılı elektrolitlere eklenerek 10 saat boyunca manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Hazırlanan elektrolitler kullanılarak elde edilen lityum hava pil hücreleri üzerinde çeşitli elektrokimyasal testler yapılarak, elektrolitlerin pil performansı üzerine etkileri araştırılmış ve mukayeseler yapılmıştır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan elektrolitlerin içerikleri Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Hazırlanan elektrolitlerin bileşenleri.

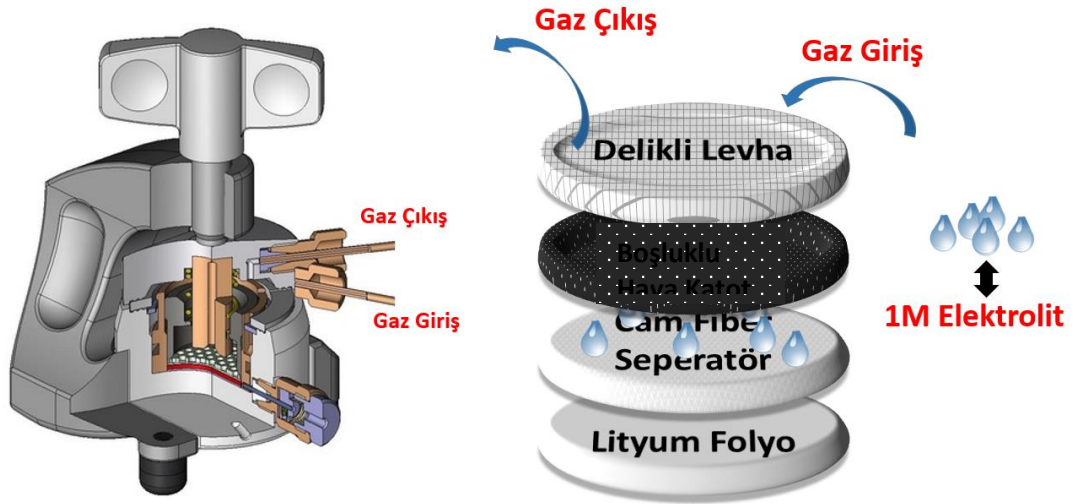
Çözücü + Tuz	Polimerik İlave	İnorganik İlave
TEGDME + 1 M LiPF ₆	-	-
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%0,5 PVDF	-
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%1 PVDF	-
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%0,5 PVDF	%0,5 Al ₂ O ₃
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%0,5 PVDF	%1 Al ₂ O ₃
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%0,5 PVDF	%0,5 SiO ₂
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%0,5 PVDF	%1 SiO ₂
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%1 PVDF	%0,5 Al ₂ O ₃
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%1 PVDF	%1 Al ₂ O ₃
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%1 PVDF	%0,5 SiO ₂
TEGDME + 1 M LiPF ₆	%1 PVDF	%1 SiO ₂

6.1.2. Elektrokimyasal test hücresi hazırlama

Hazırlanan elektrolitlerin, pil hücresinin elektrokimyasal performansı üzerine etkilerini ölçmek amacıyla Şekil 6.2.'de gösterilen Standart Swagelok ECC-Air test hücreleri kullanılmıştır. Nem ve oksijen varlığında malzemelerin bozunması ve pil performansının olumsuz etkilenmesinin önüne geçebilmek için, ortamdaki nem ve oksijen oranının 0,5 ppm'in altında olmasına dikkat edilmiş ve pil hücresi oluşturma işlemlerinin tamamı Argon atmosferinde glovebox içerisinde gerçekleştirilmiştir. 18 mm çapında lityum metal folyo anot olarak kullanılmıştır. Grafen / ağırlıkça %30 α -MnO₂ Ni-mesh üzerine kaplanmış hava katot, aynı şekilde 18 mm çapında kullanılmıştır. Anot ile katotun birbirine temas etmesi sonucu pilde kısa devre oluşmakta ve pil çalışmamaktadır. Bu nedenle, anot ve katot arasına, iyon akışına izin veren 18 mm x 1,55 mm boyutlarında ECC1-01-0012-A/L cam fiber seperatör yerleştirilmiştir. Pil hücresi hazırlanmasına ait şematik gösterim Şekil 6.3.'de verilmiştir.



Şekil 6.2. EL-Cell GmbH pil test hücresi ve bileşenleri.



Şekil 6.3. Lityum hava test hücresi montajının şematik gösterimi.

Pil hücrelerinin oksijene doyması ve elektrolitin anot ve katoda temas edebilmesi, pilin çalışır durumda gerekli reaksiyonları sağlaması açısından oldukça önemlidir. Bu nedenle, hazırlanan pil hücreleri saf oksijen tüpüne bağlanarak 24 saat boyunca yaşlandırılmıştır.

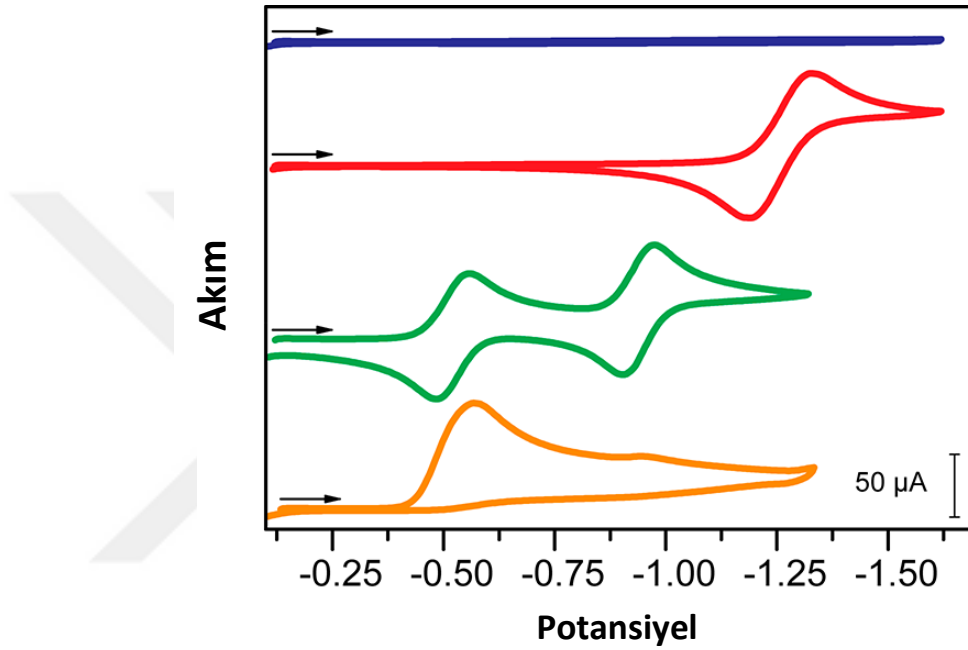
6.1.3. Elektrokimyasal testler

Elektrokimyasal teknikler, şarj ve deşarj sırasında pillerin değerlendirilmesinde ve pillerde meydana gelen kimyasal ve elektrokimyasal işlemlerin niteliğini belirlemede kullanılan önemli tekniklerdir. Elektrokimyasal testler, voltaj ve akımı izleyerek, pilde gerçekleşen reaksiyon kinetikleri, denge potansiyelleri ve lityumun difüzyonu hakkında bilgi edinmemizi sağlar [124]. Bu test çalışmasında, pillerde meydana gelen elektrokimyasal değişimleri ve pil performansını izleyebilmek için galvanostatik çevrim, dönüşümlü voltametri ve elektrokimyasal empedans analizi (EIS) olmak üzere üç farklı elektrokimyasal test gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal testlerin gerçekleştirildiği pil Şekil 6.3.'de verilen EL-Cell GmbH test hücresidir.

6.1.3.1. Çevrimsel (döngüsel) voltametri (CV) testleri

Çevrimsel Voltametri (CV), moleküler türlerin indirgenme ve oksidasyon işlemlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan güçlü ve popüler bir elektrokimyasal tekniktir.

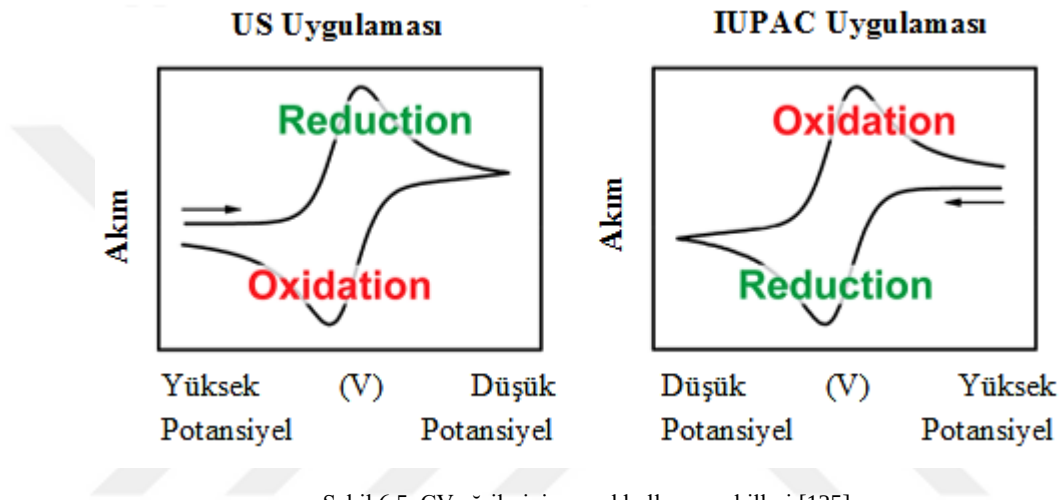
CV ayrıca, elektron transferiyle başlatılan reaksiyonları incelemek için çok uygun bir tekniktir. Süper kapasitörler, piller ve yakıt hücreleri gibi çeşitli elektrik enerjisi depolama cihazlarının performansını karakterize etmek amacıyla yoğun olarak kullanılmaktadır. İnorganik kimya alanında çalışmalar esnasında elektrokimyasal analizlere sıklıkla ihtiyaç duyulduğundan, literatürdeki çalışmalar Şekil 6.4.'deki grafiklere benzer şekiller içermektedir [125, 126].



Şekil 6.4. Literatürdeki bazı çalışmalara ait CV eğrisi örnekleri [125].

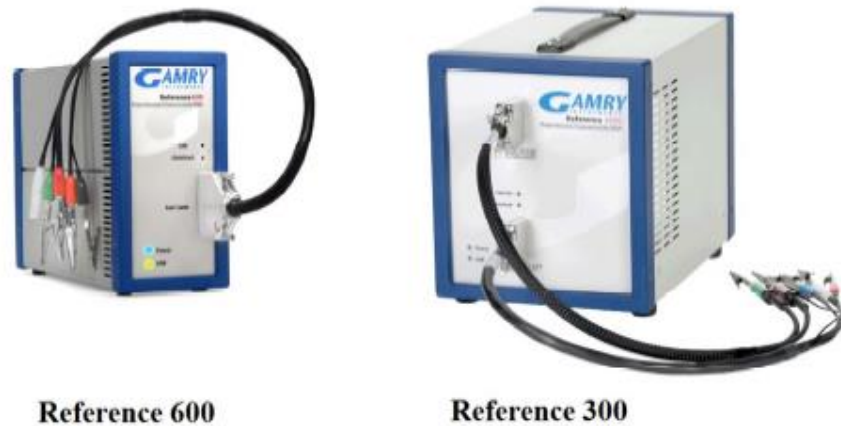
CV tekniğinde, pilde çalışılan elektrot ile referans elektrot arasında uyarma sinyali denilebilecek bir voltaj, belirli tarama hızlarında uygulanır. Sabit iki voltaj değeri arasında, sistemden alınan akım ölçülür. Şekil 6.5.'de x ekseni, sisteme uygulanan parametreyi gösterir (potansiyel), y ekseni ise, uygulanan parametreye yanıtıdır (akım). Elektrot yüzeyinde biriken toplam yük, elektrik akımını zamana göre entegre ederek hesaplanabilir. CV eğrilerinin şekli, pillerin şarjı ve deşarjı ile ilgili elektrokimyasal işlemlerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Örneğin, belirli bir potansiyelde meydana gelen ani pik (akımdaki değişim), o potansiyelde gerçekleşen elektrokimyasal bir reaksiyonu göstermektedir. CV grafikleri sayesinde, çalışılan pilde kullanılan anot, katot ve elektrolitlerin hangi voltaj değerinde (potansiyel aralığı) çalıştığını öğrenmek mümkündür [25, 123, 124].

CV eğrileri, Şekil 6.5.'de gösterilen iki yöntemden biri ile verilir. Genellikle hangi yöntemle gösterildiği şekil üzerinde belirtilmez. Bunun yerine voltaj eğrilerine bakarak yöntem hakkında bilgi sahibi olunur. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim negatif yönde artırılırsa, elektrotta indirgeme tepkimesi gerçekleşir. Bu durumda çalışma elektrodu katot olarak davranır. Redüksiyon prosesi sonucu ölçülen akım katodik pikleri meydana getirir. Potansiyel pozitif yönde değiştiğinde ise, elektrot anot olarak davranır ve sonuçta anodik akımı temsil eden pik elde edilir [125].



Şekil 6.5. CV eğrilerinin genel kullanım şekilleri [125].

Bu tez çalışmasında TEGDME/LiPF₆ pilinin CV analizi Şekil 6.6.'da verilen Gamry marka Reference 600 ve Reference 3000 model Potentiostat/Galvanostat cihazları kullanılarak, 0,5 mVs⁻¹ tarama hızında, 2,15 – 4,25 V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.6. Gamry marka Reference 600 ve Reference 3000 model potensiyostat/galvanostat cihazları.

6.1.3.2. Galvanostatik şarj ve deşarj testleri

Galvanostatik şarj/deşarj testleri aynı zamanda, kronopotansiyometri olarak da adlandırılmaktadır. Galvanostatik şarj/deşarj (çevrim) testleri, pillerde farklı anot, katot ve elektrolit malzemelerinin kapasite, verim ve dirençleriyle ilgili bilgi elde edilmesinde kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemde, çalışma elektroduna sabit bir akım verilir ve ortaya çıkan potansiyel (voltaj) zamanın bir fonksiyonu olarak referans elektroda karşı ölçülür. Geçerli akım uygulanırken, ölçülen voltaj, IR (iç direnç) kaybı nedeniyle aniden değişir ve artan çevrimler boyunca değişmeye devam eder. Bunun nedeni, elektrot yüzeyinde reaktant konsantrasyonu tükendikçe, şarj reaksiyonu için daha yüksek potansiyellere ihtiyaç duyulur ve uygulanan yüksek voltaj elektrolitin bozunmasına neden olur. Literatürdeki çalışmalar TEGDME içeren pillerin 4,3 V'dan daha yüksek voltaj değerinde çalıştırılmasının, elektrolitte bozunmaya neden olduğunu göstermektedir [25, 90, 94,120, 122, 127].

Tez çalışması kapsamında üretilen pillerin şarj/deşarj analizleri için Şekil 6.7.'de verilen MTI-BST8-MA model 8 kanal pil test cihazı kullanılmıştır. Testler, 0,254 mA/cm² akım yoğunluğunda 2,15-4,25 voltaj aralığında 20 çevrim boyunca yürütülmüştür.



Şekil 6.7. Galvanostatik şarj/deşarj testlerinin yürütüldüğü MTI-BST8-MA elektrokimyasal analiz cihazı.

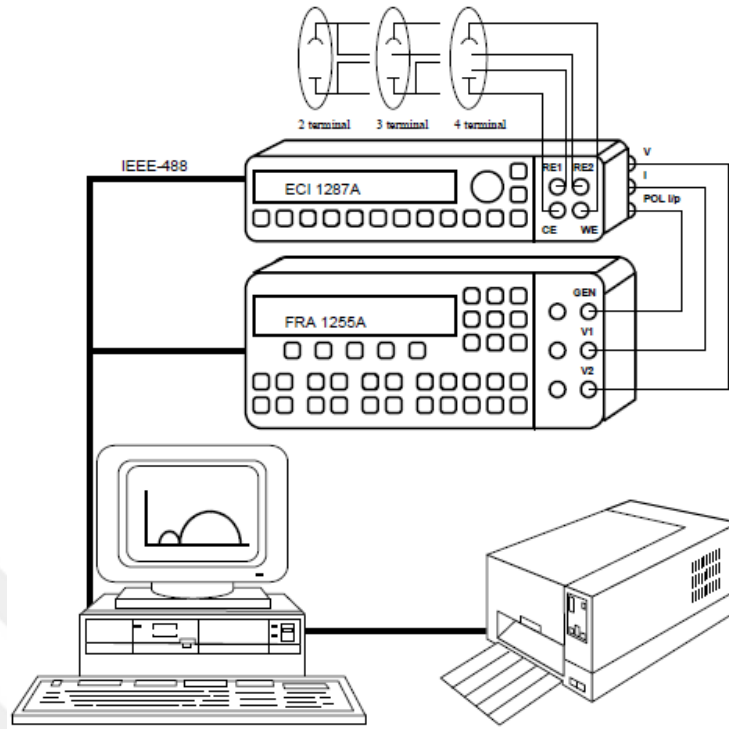
6.1.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ya da AC empedans metodları, son yıllarda popülerliğinde büyük artış olan önemli bir elektrokimyasal ölçüm metodudur. Başlangıçta çift katmanlı kapasitanslarda ve AC polarografide kullanılırken, şimdi elektrot proseslerinin ve kompleks arayüzlerin karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [128].

EIS yalnızca ayrıntılı kinetik bilgi sağlamakla kalmaz, aynı zamanda farklı kullanım ve depolama koşullarında pil özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri izlemek için de kullanılabilir. Oldukça hassas bir ölçüm tekniği olan EIS, pil sistemleri hakkında aşağıdaki gibi birçok bilgi sunar [124]:

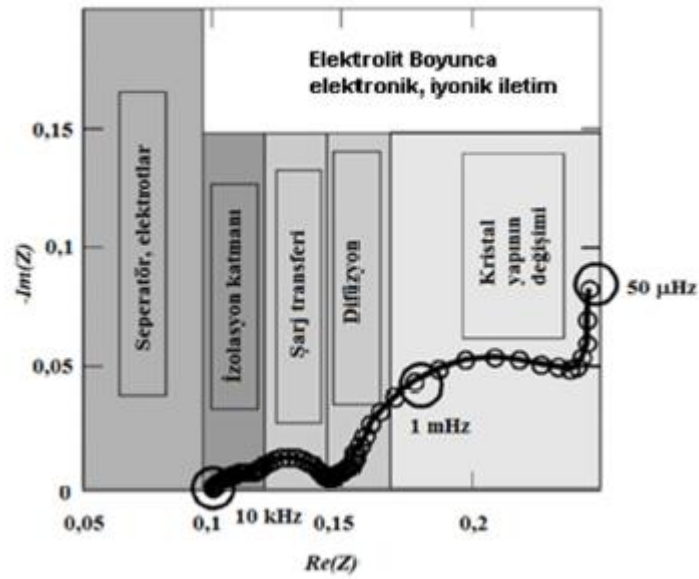
1. Şarj durumunun analizi
2. Reaksiyon mekanizmaları
3. Kullanım süresince aktif yüzey alanının değişimi
4. Separatör değişimleri
5. Pasivasyon filminin davranışı
6. Herbir elektrodun kinetiğinin ayrılması ve mukayesesi
7. Gerçekleşebilecek elektrot korozyonu proseslerinin tanımlanması
8. Herbir elektrotun kinetiğinin araştırılması.

Bir elektrokimyasal hücrenin elektrik empedansı, ohm kanunun uygulanması ile elde edilmiştir. Doğrudan bir empedans analizörü ile ya da bir frekans tepkisi analizörü (FRA) ve bir elektrokimyasal arayüz (ECI) kombinasyonu ile ölçülebilir. ECI, dc hücre voltajını ya da akımını sağlayan yüksek bant genişliğine sahip bir potansiyostattır ve FRA'dan gönderilen küçük bir sinüzoidal AC sinyali (tipik olarak birkaç milivolt) üst üste birleştirilir. Gönderilen bir dizi frekansa hücrenin AC yanıtı analiz edilerek, empedans ölçülür ve Nyquist eğrisi şeklinde elde edilir. Şekil 6.8.'de yaygın olarak kullanılan EIS ölçüm donanım konfigürasyonu verilmiştir.

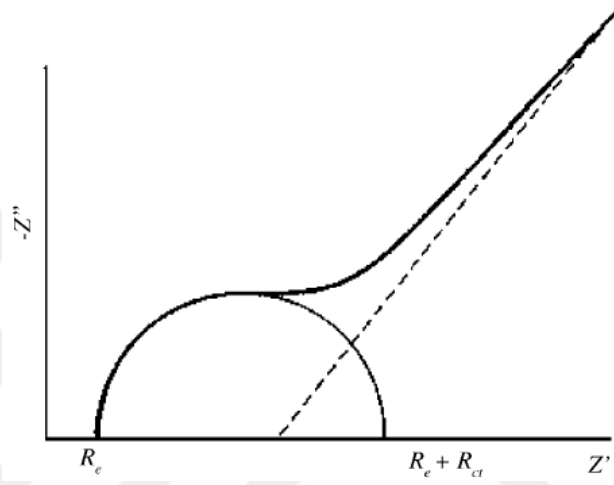
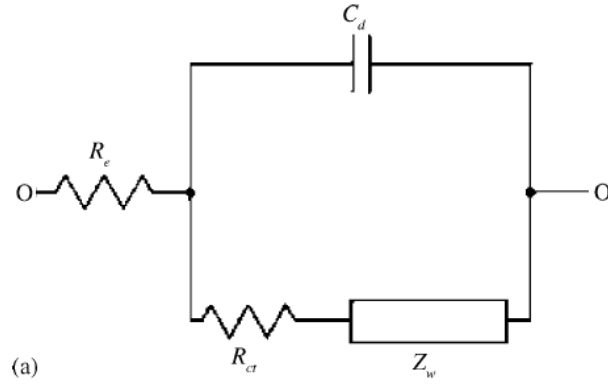


Şekil 6.8. EIS ölçümü ve veri toplama sistemi [124].

Tam Nyquist grafiğinde, empedansın hayali bileşeni (dikey eksen, Z''), gerçek değerine (yatay eksen, Z') göre gösterilir. Tipik bir Nyquist grafiği ve evrelerine ait gösterim Şekil 6.9.'da verilmiştir.



Şekil 6.9. Tipik bir Nyquist grafiği ve evreleri [129].



Şekil 6.10. Elektrot yüzeyinde yük transfer reaksiyonu için eşdeğer devre modeli diyagramı [130].

Şekil 6.10.(a)'da verilen Randles eşdeğer devresi, bir düzlemsel elektrotta hızlı yük transfer reaksiyonunun empedans özelliklerinin simülasyonunu etkili bir şekilde göstermektedir. Nyquist eğrilerine karşılık gelen eşdeğer devre modeli elemanları kullanılarak, elektrik elemanları kimyasal parametrelerle ilişkilendirilebilmekte ve empedans sonuçları hızlı bir şekilde yorumlanabilmektedir [130]. R_s , çözelti (elektrolit) empedansını temsil etmektedir ve elektrokimyasal hücrenin empedans ölçümünde oldukça önemli bir parametredir. Bir hücre modellenirken, elektrotlar arasındaki elektrolitten kaynaklı herhangi bir direnç mutlaka göz önüne alınmalıdır. Çözeltinin direnci, iyon konsantrasyonuna, iyonların cinsine, sıcaklığa ve akının taşındığı alanın geometrisine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Çözelti direnci, iyonik iletkenlikten hesaplanabilmektedir. Ancak günümüzde çoğunlukla, deneysel EIS datasının modele fitlenmesi sonucunda ölçülmektedir. Elektrot ve onu çevreleyen elektrolit ara yüzeyinde elektriksel çift tabaka bulunmaktadır. C_{dl} , çift tabaka direncini temsil etmektedir. Çift tabaka direncinin değeri, elektrot potansiyeli, sıcaklık, iyon

konsantrasyonu, iyon cinsi, elektrot pürüzlülüğü, kirlilik adsorpsiyonu gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Elektrolitle temas halinde olan bir metal dikkate alındığında, elektronlar metale girer ve metal iyonları elektrolite difüze olur, bu şekilde şarj transfer edilir. Şarj transfer reaksiyonu bir hıza sahiptir. Bu hız, reaksiyon tipine, sıcaklığına, reaksiyon ürünlerinin konsantrasyonuna ve potansiyele bağlı olarak değişmektedir. Şarj transferinde görülen direnç R_{ct} ile sembolize edilmektedir. Difüzyon, aynı zamanda Warburg empedansı (Z_w) olarak da adlandırılan bir empedansa neden olmaktadır. Empedans, potansiyeldeki bozulma sıklığına bağlıdır. Yüksek frekanslarda Warburg empedansı küçüktür, çünkü difüzyon reaktantları uzağa hareket etmek zorunda değildir. Düşük frekanslarda, reaktantlar daha uzağa difüze olmak zorundadır, bu nedenle Warburg empedansında artış görülür. Bir Nyquist eğrisinde Warburg empedansı, 45 derecelik eğime sahip diyagonal bir çizgi olarak görülür [131].

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan elektrolitlerle oluşturulmuş pil hücrelerinin çevrim öncesi ve çevrim sonrası elektrokimyasal empedans testleri Şekil 6.10.'da verilen Gamry marka Reference 600 model Potentiostat/Galvanostat cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Empedans analizleri sabit voltaj değerinde ve 1 MHz başlangıç frekansı ve 0,1 Hz son frekans değerleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1.4. Karakterizasyon Analizleri

Karakterizasyon analizleri, elektrokimyasal reaksiyondaki malzemelerin temel davranışını, hücrenin bozulma mekanizmasını, elektrot ve elektrolit arayüz olaylarını ve henüz çözümlenememiş reaksiyon mekanizmalarını anlayabilmek için kullanılan oldukça önemli tekniklerdir. Elektrotların yüzey analizleri, birçok spektroskopik yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. FTIR, Raman, XPS, XRD, STM, SEM, katı hal NMR gibi teknikler, elektrot karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan tekniklerdir [132].

Katot yüzeyinin çevrim sonrası morfolojisi, pil testlerinde kullanılan elektrolitlerin performansı hakkında bilgi vermektedir. Tekrar eden çevrimler esnasında oluşan

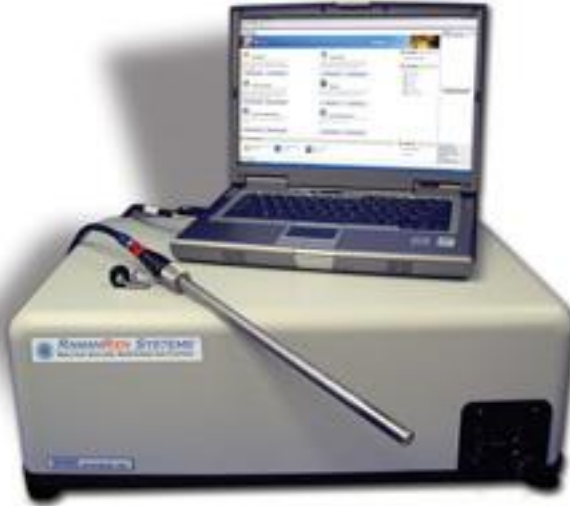
deşarj ürünleri (LiO_2 , Li_2O_2 , Li_2CO_3 vs.), katot yüzeyinde birikerek hava kanallarını tıkabilmektedir. Bu da pil ömrünü direkt olarak etkilemektedir. Deşarj ürünlerinin geri dönüşümsüz olarak katot yüzeyinde birikip birikmediği, elektrokimyasal testler sonrası katot yüzeyinde yapılan karakterizasyon analizleri sonucu görülebilmektedir. Ayrıca, katot yüzeyinde bulunan deşarj ürünleri incelendiğinde, elektrolitin bozunma eğilimi hakkında bilgi edinilmektedir. Elektrolit davranışına yönelik bilgi edinilmesi ve pil hücresinin çalışma mekanizmasının anlaşılabilmesi amacıyla, bu tez çalışmasında, önemli yüzey inceleme yöntemleri olan Raman spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi teknikleri kullanılmıştır.

6.1.4.1. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman tarafından geliştirilmiştir. Polarize olabilir türlerde moleküler titreşimleri saptamak amacıyla, monokromatik ışığın esnek olmayan saçılması kullanılır. Bu teknikte, bir numuneye bir lazer darbesi gönderilir, ışın molekül tarafından absorplanmıyorsa ışık saçılmasına neden olur. Saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümü yapılarak analiz gerçekleştirilir. Raman spektroskopisi, maddenin her türlü halinin titreşim, dönme ve diğer düşük frekanslı durumlarının çalışıldığı, oldukça geniş çalışma alanı olan önemli bir analizdir. Organik, inorganik ve biyolojik sistemlerin nitel ve nicel analizlerinde kullanılabilmektedir [133].

Lityum hava pillerde Raman spektroskopisi çoğunlukla, hava elektrodu (katot) yüzeyindeki deşarj ürünlerinin kimyasının belirlenmesine odaklanmaktadır. Susuz hücrelerde Li_2O_2 'nin yanı sıra, LiOH , Li_2O , Li_3O_4 ve sadece Raman spektroskopisi ile belirlenebilen süper oksitler (O_2^- , LiO_2) deşarj ürünü olarak oluşmaktadır [134].

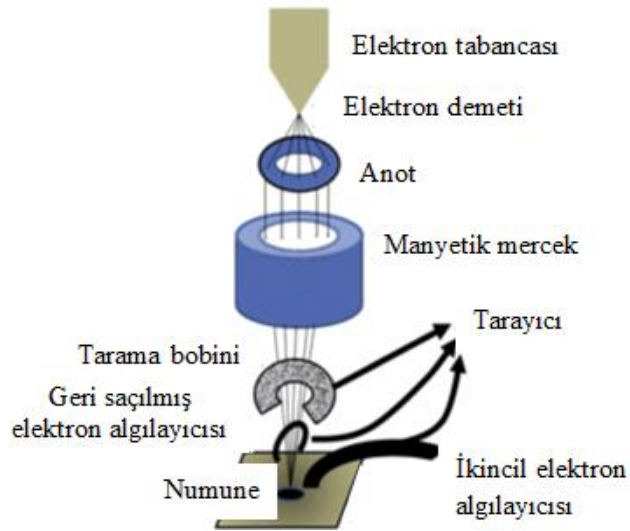
Bu tez çalışmasında, farklı elektrolitlerle hazırlanan pil hücrelerinin Raman analizleri, çevrim sonrasında, katot yüzeyinde bulunan tüm deşarj ürünlerinin kolay ve güvenilir ölçümünü gerçekleştirmek amacıyla, Şekil 6.11.'de gösterilen Kaiser RAMAN RXN1 cihazıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.11. RAMAN RXN1 spektroskopi cihazı.

6.1.4.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Geniş bir yelpazedeki malzemelerin mikro yapı ve kimyasını araştırmak amacıyla kullanılan Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 1950’lerde Prof. Dr. Charles Oatlev ve öğrencileri tarafından geliştirilmiştir.



Şekil 6.12. Taramalı elektron mikroskobu bileşenleri [135].

SEM’in ana bileşenleri, bir elektron kaynağı, elektron odaklamak için elektromanyetik lensler, elektron dedektörleri, numune odaları, bilgisayar ve görüntüleme yapabilmek için ekran içerir. Şekil 6.12.’de SEM cihazının ana bileşenleri gösterilmektedir.

Kolonun üst bölümünde üretilen elektronlar, aşağı doğru hızlanarak lensler ve açıklıklardan geçer ve elektron ışınını oluşturur. Elektron ışını, ışını bobini hareket ettirilerek taranır. Bu ışın taraması, numunenin belirli bir alanı hakkında bilgi sağlar. Elektron ışınının numune ile etkileşimi, uygun dedektörler tarafından tespit edilebilir bir dizi sinyal üretir ve çeşitli ölçeklerde SEM görüntüleri elde edilebilir [135].

SEM'in avantajı, elektrot yüzeylerinin ayrıntılı üç boyutlu yüzey biçimlerini görüntüleyebilmesi ve farklı dedektörlerden elde edilen çok yönlü bilgileri içermesidir. Diğer görüntüleme cihazları ile mukayese edildiğinde, çok geniş bir skalada ($1 \text{ mm}^2 - 1 \text{ }\mu\text{m}$ aralığında) görüntü alınabilmesi, farklı derinlikteki noktalara kendiliğinden odaklanabilmesi SEM'i cazip kılmaktadır [25, 135].

Tekrar eden elektrokimyasal çevrimler sonrası, elektrolit ile temas eden katot yüzeyinde biriken deşarj ürünlerinin incelenmesi ve üretilen farklı elektrolitlerin pilin çalışma performansını nasıl etkilediğini anlamak amacıyla, pil testlerinden sonra katot üzerindeki mikro yapısal incelemeler Şekil 6.13.'de gösterilen Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.13. Jeol JSM-6060 LV taramalı elektron mikroskobu.

6.2. Li-O₂ Pillere Ait YDA Çalışması Genel Metodu

YDA yöntemini uygulayabilmek amacıyla pek çok ticari yazılım geliştirilmiştir. Bu yazılımlar, sahip oldukları veri tabanlarına, etki değerlendirmesi yöntemlerine ve ISO 14040 standardına uygunluklarına göre farklılık göstermektedir. YDA yazılımları içerisinde akademisyenler ve endüstriler tarafından tercih SimaPro yazılımı bu tez çalışmasının amacına uygun olarak seçilmiştir. SimaPro yazılımı ISO 14040 standartlarına uygun ve dünya genelinde en yaygın kullanılan yazılımdır. Ürün geliştirmenin her aşamasını başından sonuna takip ederek ürünlerin çevreye etkilerini şeffaf ve sistematik bir şekilde ölçmeye olacak sağlamaktadır. SimaPro yazılımı pek çok veritabanına sahiptir. Bu sebeple, su ayak izi, karbon ayak izi, eko ve ürün tasarımı, temel performans göstergelerinin belirlenmesi, çevresel ürün beyanları gibi pek çok farklı amaçla kullanılan bilen güvenilir bir yazılımdır. Ayrıca içerdiği veri tabanları ve metotlarının kalitesi ve kullanımının kolay olması SimaPro yazılımını tercih edilir bir yazılım olarak karşımıza çıkarmaktadır.

Bu tez çalışmasında, laboratuvar üretimi yapılan Li-O₂ pillerin çevre, insan ve kaynaklar üzerindeki muhtemel etkilerini SimaPro yazılımı kullanılarak hesaplamak amaçlanmıştır. Bu etkileri değerlendirebilmek amacıyla, yaşam döngüsü analizi (YDA) yapılmıştır.

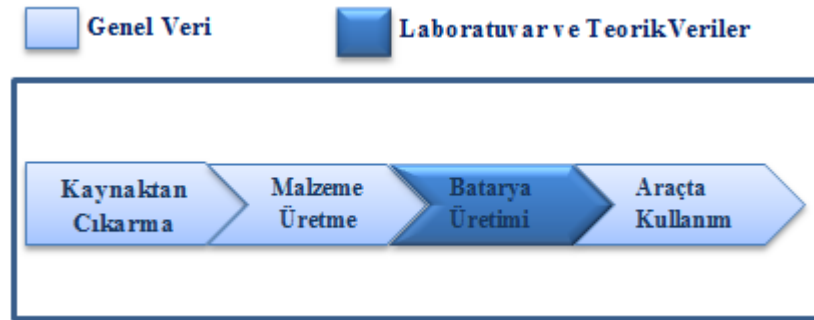
6.2.1. Hedef ve kapsam

Bir teknolojinin (ürünün) henüz ticari olarak üretimi gerçekleşmeden bile, doğru envanter toplama ve modelleme yoluyla muhtemel çevresel etkilerinin tahmin edilmesi ve olası olumsuzlukların önüne geçilmesi için adımlar atılması, teknoloji (ürün) geliştiriciler için oldukça önemli bir fırsattır. Yaşam Döngüsü Analizi (YDA), ürün geliştirme aşamasında, ürüne ait çevresel noktaların tespit edilmesi ve çevre ile ilgili alanlarda geliştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılan oldukça verimli bir analiz yöntemidir. Ancak, veri toplanması ve modelleme çalışmasının gerçekleştirilmesi aşamalarında oldukça dikkatli davranılması ve bu çalışmaların

gerçeğe en yakın şekilde gerçekleştirilmesine özen gösterilmesi, sonuçların doğruluğu ve geçerliliği bakımından oldukça önemlidir.

Elektrikli araçlar, azalan petrol kaynakları ve ulaştırma sektörünün iklim değişikliğine katkı yapma sorunlarına çözüm olarak görülmektedir. Hibrit elektrikli araçların ulaşımında kullanılması durumunda, içten yanmalı motorlu taşıtlara göre %50-%80 yakıt tasarrufu gerçekleştiği bildirilmiştir. Şebeke elektriğinin “yenilenebilir enerji kaynaklarından” üretilmesi koşuluyla, ulaştırma sektöründen kaynaklanan ciddi miktardaki CO₂ emisyonunun azalması mümkün görülmektedir. Bu nedenle, elektrikli araçlar için yeni pil teknolojilerinin geliştirilmesi, bugün üzerinde önemli çalışmalar yürütülen bir alan olarak göze çarpmaktadır [73].

Tez çalışması kapsamında üretilen seçilmiş Li-O₂ pillere yönelik YDA gerçekleştirilmesinin amacı, bu pillerin araçlarda kullanılması halinde, muhtemel çevresel etkilerinin belirlenmesi, avantaj ve dezavantajlarının tespit edilerek, bugün ticari olarak kullanımı olan lityum tabanlı pillere ait literatürde bulunan YDA çalışmaları sonuçları ile mukayese edilmesidir.



Şekil 6.14. YDA sistem sınırları.

Çalışmaya ait sistem sınırları Şekil 6.14.’te gösterilmiştir. Pil hücresinin laboratuvar üretim aşaması dikkate alınarak, elektrikli araçlarda kullanılmak üzere 25 kWh kapasiteli Li-O₂ batarya modellenmiştir. Sistem sınırları, üretim aşaması ve bataryanın araçta kullanımı esnasında gerçekleşen kayıpları içermektedir. Aracın kendisi sistem sınırları içerisine dâhil edilmemiştir. Ayrıca, hammaddenin üretim süreci için taşınması, üretim sonrası bataryanın taşınması ve batarya ömrünü tamamladığında geri

dönüşüm ya da bertaraf tesisine bataryanın götürülmesi gibi aşamalarda oluşabilecek taşımadan kaynaklı etkiler, süreçlerdeki belirsizlikler dolayısıyla sistem sınırları içerisine dahil edilmemiştir. Li-O₂ pillerinin ticari üretimi olmaması dolayısıyla, elektrikli araçta kullanılmak üzere batarya paketinin modellenmesi, lityum iyon batarya paketlerinin verileri dikkate alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, lityum iyon pillerin geri dönüşümü ile ilgili güvenilir ve ayrıntılı bilgi sınırlı olduğundan, geri dönüşüm verileri tahmin edilmektedir. Bataryanın üretimi ve kullanımına ait veriler hesaplanırken, geri dönüşüm verileri sistem sınırları içerisine dahil edilmemiştir.

Bir ürün ya da prosesin verdiği hizmeti değerlendirmek amacıyla kullanılan fonksiyonel birim; analizi tutarlı hale getirir ve iki ya da daha fazla ürünü ait YDA sonuçlarının mukayese edilebilirliğini sağlamak için ortak bir birime indirgenmesini sağlar [136]. Elektrikli araçlar için kullanılan pillerle ilgili yapılan yayınlar incelendiğinde, fonksiyonel birimin her çalışmada farklı seçilebildiği gözlenmektedir. Bir ürüne ait belirli bir fonksiyonel birim seçimi yapılırken kullanılan parametrelerdeki değişiklikler veya elde edilmesi beklenen sonuçlar dikkate alındığında, çalışma sahibinin, YDA sonuçlarının değerlendirip mukayese edilebilir olması açısından en uygun fonksiyonel birimi seçmesi, çalışmalar arasındaki fonksiyonel birim farklılıklarının olağan karşılanmasını sağlamaktadır [137]. Elektrikli araçta kullanılan bir bataryaya ait YDA çalışması yapılırken km başına etki [138-142], kWh batarya başına etki [143-145], kg batarya başına etki [146] gibi farklı fonksiyonel birimler kullanılabilmektedir. Araçların enerji tüketimlerinin farklı batarya teknolojileri için aynı olması ve en uygun batarya ağırlığının aracın enerji tüketimi ve boyutunun bir fonksiyonu olarak seçilebilmesi kütle içerikli fonksiyonel birim kullanımlarının avantajı olarak görülmektedir. Ancak, pillerin enerji içeriklerinin pil teknolojisine bağlı olarak değişmesi, dolayısıyla aracın gideceği toplam mesafeyi karşılamak için gerekli döngü sayısı ve bir çevrim ile gidebileceği mesafe değişiklikler gösterebileceğinden her zaman kullanışlı bir fonksiyonel birim değildir. Enerjiye dayalı fonksiyonel birim seçimi, global enerji içerikli ortak olacağından bir avantaj olabilir, ancak; her teknoloji için farklı sürüş mesafesi, farklı kütleler dolayısı ile enerji tüketimleri değişiklik gösterebilmekte ve yine aracın gideceği toplam mesafeyi karşılamak için gerekli çevrim sayıları farklılık

gösterebilmektedir. Mesafe temelli bir fonksiyonel birim seçimi, araç teknolojisinden bağımsız olarak aynı mesafenin kat edilmesi, sonuç olarak da aracın kullanım ömrünü tamamlamak için aynı sayıda çevrim gerekliliği bir avantaj olarak görülmektedir. Kütle ve enerji içeriklerinin batarya teknolojilerine göre değişmesi bazı durumlarda dezavantaj olarak kabul edilebilmektedir [137]. Bu tez çalışmasında fonksiyonel birim, aracın bir kilometresi başına çevresel etki olarak belirlenmiştir. Km başına etki değerlendirmesi ile sonuçların taşıt emisyon hedefleri ile mukayese edilebilirliği de kolaylaşmaktadır. Örneğin, Avrupa binek otomobil standartları 2021 yılında araç emisyonlarının 95 g CO₂-eş/km değerine düşmesini hedeflemektedir [147]. Ayrıca, içten yanmalı motora sahip araçlarla ve aynı araçta farklı batarya kullanılması halinde oluşabilecek çevresel etkilerdeki değişimi karşılaştırma imkanı tanımaktadır. Ancak, hibrit araçlarda kullanılan daha küçük boyutlu bataryaların çevresel etkileri, elektrikli araçlarda kullanılan bataryalardan daha az olacaktır. Bu nedenle, farklı büyüklükteki bataryalar arasındaki karşılaştırma için 'kWh başına etki' fonksiyon birim olarak seçilmesi daha isabetli görülmektedir.

6.2.2. YDA envanter analizi

YDA çalışması için tüm malzemeler, Ecoinvent veri tabanından seçilmiştir. Ecoinvent verileri, üretim süreçlerindeki kayıplara ilişkin tahminler dahil olmak üzere, malzemelerin “beşikten-mezara” çevresel girdilerine dair verileri içermektedir. YDA Simapro programında bulunan Ecoinvent veya diğer veri tabanlarında bulunamayan malzemeler, veri tabanlarından mevcut kimyasalların molar hesaplamaları ve enerji kullanımları tahmin edilerek modellenmiştir. Veri tabanlarından bulunamayan bazı malzemeler de modelleme çalışması için ana malzemenin yerine kullanılabilecek benzer malzemelerle değiştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında farklı elektrolit kompozisyonları ile üretilen pil hücrelerinden, kapasite ve çevrim verimleri bakımından üzerinde çalışılmaya devam edilmesi durumunda, gelecekte ticari üretim için umut vaat eden üç farklı pile ait çevrim testi sonuçları dikkate alınarak 10 Ah'lık paket pil hücre modellemesi yapılmıştır. YDA modelinde üzerinde çalışılan pil kompozisyonları TEGDME +

LiPF₆ / %1 PVDF, %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃, %1 PVDF + 0,5 SiO₂ olarak tercih edilmiştir. Tüm pil hücrelerine ait sonuçlar incelendiğinde, genel olarak 2. çevrimden sonra piller hücrelerinin stabil hale geldiği görülebilmektedir. Bu nedenle, pil hücrelerinin kapasite ve verim hesapları için 2. çevrimden itibaren elde edilen sonuçlar dikkate alınmıştır. 20 çevrim sonunda elde edilen çevrim veriminin, bir bataryanın kullanım ömrü boyunca elde edilecek verim olduğu kabulü yapılmıştır. %1 PVDF, %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ ve %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolit ile hazırlanmış pil hücrelerine ait kapasiteler sırasıyla 3,3 mAh, 2,3 mAh ve 4,63 mAh, çevrim verimleri ise %76, %96 ve %94 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6.2. 10 Ah Li-O₂ pilde bulunan malzemeler ve miktarları.

Parça Malzeme	Düğme tipi pil hücresi ağırlık (mg)	TEGDME + LiPF ₆		
		10 Ah'lık torba tipi hücrene ait ağırlıklar (gr)		
		%1 PVDF	%1 PVDF %0,5 Al ₂ O ₃	%1 PVDF %0,5 SiO ₂
Elektrolit	77,3	7,27	7,27	3
Anot, lityum folyo	25,15	76	108,7	54
Separatör, cam fiber	18	1,7	1,7	0,66
Katot,	26,5	6,9	8,9	4,2
GDL		2,4	2,4	0,96
Grafen/α-MnO₂		4,54	6,5	3,24
Hücre kılıfı,	-	4,16	4,16	4,16
PET-Al-PP				
Toplam ağırlık		96,03	130,73	66,02

Tez çalışması kapsamında düğme tipi üretilmiş ve elektrikli araçta kullanılmak amacıyla 10 Ah sabit kapasite ile modellenmiş torba tipi pil hücrelerine ait parça, malzeme, elektrolit kompozisyonu ve miktar bilgileri Tablo 6.2.'de verilmiştir. Tablo 6.3. Li-O₂ pil hücresi üretimi için ecoinvent veri tabanından seçilen malzemeleri göstermektedir.

Anot için kullanılan malzeme lityum folyodur. Ecoinvent veri tabanında lityum folyo Lithium, at plant/GLO S ile ifade edilmektedir. Lityum folyonun iklim etkisi 59 kg CO₂-eş/kg'dır [148]. Lityum, lityum klorürün elektroliz edilmesi ile üretilmektedir. Düğme tipi pil hücresinde 0,025 gr lityum folyo kullanılmıştır. 0, 025 gr lityum folyo ile %1 PVDF için 3,3 mAh, %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için 2,3 mAh ve %1 PVDF + %0,5 SiO₂ için 4,63 mAh kapasite elde edilmiştir. 10000 mAh kapasiteli pil hücresi için gerekli olan lityum folyo miktarı, her bir elektrolit kompozisyonu için ayrı ayrı

$((10000 \times 0,025) / \text{düğme tipi hücrenin kapasitesi (mAh)})$ formülünden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2.'de her bir pil hücresi için verilmiştir.

Deneyisel çalışmalar esnasında katotta akım toplayıcı olarak Nikel Köpük kullanılmıştır. Ancak Ecoinvent veritabanında Nikel Köpüğü temsil edecek bir veri bulunamamıştır. Ayrıca nikelin ağır bir malzeme olması nedeniyle bataryanın ağırlığını arttıracacağı, bu nedenden yola çıkarak gelecekte ticari üretimlerde Nikel Köpük yerine hafif bir malzeme olan GDL'in akım toplayıcı olarak kullanılması düşünülmektedir. Bu nedenle batarya modellenmesinde akım toplayıcı olarak GDL kullanıldığı kabulü yapılmıştır. GDL 100 gr / m² yoğunluğa sahiptir. Torba tipi pil hücrelerinde 48 cm² yüzey alanına sahip katot kullanılmıştır. 48 cm² GDL 0,48 gr ağırlığa sahiptir. %1 PVDF ve %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için 5 katmanlı yapı düşünülmüştür. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ hücre ise yüksek kapasite ile 10 Ah'lik hücre için daha az aktif maddeye ihtiyaç duyduğundan, 2 katmanlı yapı düşünülmüştür. Hesaplamalar sonucu elde edilen ağırlıklar Tablo 6.2.'de verilmiştir.

Katot olarak kullanılan aktif malzeme grafen / %30 α -MnO'dir. Grafen üretimi laboratuvar şartlarında Hummers metoduna [149-153] göre gerçekleştirilmiştir. Laboratuvar ortamında üretilen düğme tipi pil hücrelerinde kullanılan aktif malzeme miktarı 1,5 mg'dır. 10000 mAh kapasiteli torba tipi pil hücresi için gerekli aktif malzeme miktarı $((10000 \times 1,5) / \text{düğme tipi hücrenin kapasitesi (mAh)})$ formüle ile hesaplanmıştır. Tablo 6.2. elde edilen sonuçları göstermektedir.

Deneyisel çalışmalarda lityum hava pil hücrelerinde separatör olarak cam fiber separatör kullanılmıştır. Ecoinvent veritabanında cam fiber separatöre ait verilerin bulunamamasından dolayı "Separator, lithium-ion battery, at plant/CN S" ile ifade edilen lityum iyon pil hücrelerinde kullanılan separatör kullanıldığı kabul edilmiştir. Bir separatör ağırlığı 18 mg'dır. 48 cm² yüzey alanına sahip 5 katmanlı ve 2 katmanlı torba tipi hücreler için elde edilen sonuçlar Tablo 6.2.'dedir.

Her bir düğme tipi pil hücresi için 0,5 ml (0,077 gr) elektrolit kullanılmıştır. Düğme tipi pillerin yüzey alanı 2,54 cm²'dir. Bu alanı ıslatmak için 0,077 gr elektrolit

kullanıldığına göre, 48 cm²'lik alanı ıslatabilmek için gerekli olan elektrolit miktarı 1,45 gr olarak hesaplanmıştır. 5 katmanlı bir hücre için bu miktar 7,27 gr, 2 katmanlı bir hücre için ise 3 gr olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, her bir elektrolit kompozisyonu içinecoinvent veri tabanından seçilen malzemeler Tablo 6.3.'te verilmiştir.

Tablo 6.3. Li-O₂ pil üretim modeli.

Parça ve Malzeme	YDA prosesinde modellenmesi
Elektrolit LiPF₆ TEGDME PVDF Al₂O₃ SiO₂	Tetra etilen glikol dimetil eter (TEGDME) - Ethylene oxide, at plant/RER S - Dimethyle ether, at plant/RER S Lithium hexafluorophosphate, at plant/CN S PVDF binder, System - Polyethylene, HDPE, granulate, at plant/RER S - Tetrafluoroethylene, at plant/RER S Aluminium oxide, at plant/RER S Silicon dioxide
Anot, Lithium foil	Lithium, at plant/GLO S
Separator, cam fiber	Separator, lithium-ion battery, at plant/CN S
Katot, GDL+grafen/a- MnO	Graphite, at plant/RER S Nitric acid, 50% in H ₂ O, at plant/RER S Dummy_Sulfuric acid, at plant/US Water, ultrapure, at plant/GLO S Sodium nitrate Potassium permanganate, at plant/RER S Hyrogen peroxide, 50% in H ₂ O, at plant/RER S Hydrochloric acid, 30% in H ₂ O, at plant/RER S Sodium tetrahydridoborate {GLO} market for Alloc Dec, S Manganese Sulphate - Sulphur dioxide, liquid, at plant/RER S (Yan Ürün) - Manganese, at regional storage/RER S - Dummy_Sulfuric acid, at plant/US Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, ABS, at plant/RER S Carboxymethyl cellulose, powder, at plant/RER S PVDF binder, System - Polyethylene, HDPE, granulate, at plant/RER S - Tetrafluoroethylene, at plant/RER S GDL - Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer {GLO} market for Alloc Rec, S - Tetrafluoroethylene {GLO} market for Alloc Rec, S
Hücre Kılıfı (PET-Al-PP)	Aluminium sheet, primary prod., prod. Mix, aluminium semi-finished sheet product RER S Polyethylene terephthalate, granulate, amorphous, at plant/RER S Polypropylene, granulate, at plant/RER S

10 Ah hücre modellemesinde 9x7 cm boyutlarında 3 katmanlı torba hücre kullanıldığı kabul edilmiştir. 3 katmanlı torba hücrenin tabakaları sırasıyla dıştan içe doğru 30 µm PET, 100 µm Alüminyum ve 20 µm PP'den oluşmaktadır. Her bir katmanın kalınlığı batarya dizaynına göre değişiklik göstermekle beraber, bu çalışma için torba hücre kılıfı dizaynında yaygın kalınlıklar katman modellemesinde kabul edilmiştir. Torba hücre kılıfı boyutları hesaplanırken katot boyutundan %10 fazla olarak hesaplanmıştır [154-156].

Her bir katmanın bir hücre için ağırlığı aşağıdaki formülle (6.1) bulunmuştur [156].

$$M_H = 2 \times (\delta_H \times L_H \times W_H \times \rho) \quad (6.1)$$

M_H = Torba hücredeki katman malzemesinin ağırlığı (g),

δ_H = Torba hücredeki katman malzemesinin kalınlığı (cm),

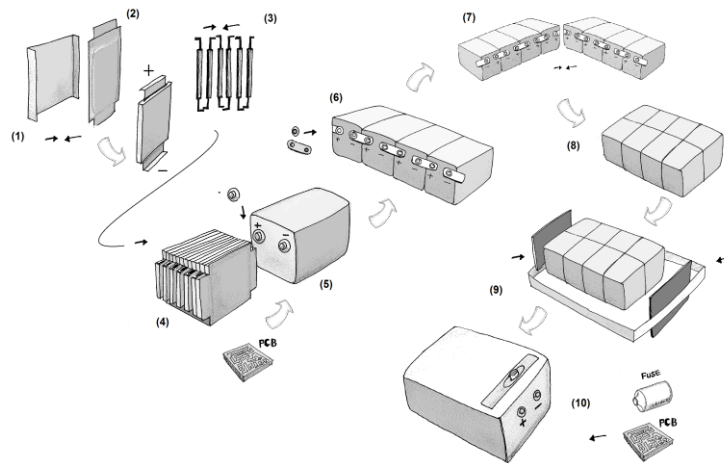
L_H = Torba hücrenin uzunluğu (cm),

W_H = Torba hücrenin genişliği (cm),

ρ = Torba hücrede kullanılan malzemenin yoğunluğu (PET= 1,4 g/cm³, Al= 2,7 g/cm³, PP=0,9 g/cm³)

Bir batarya sistemi 4 ana kısımdan oluşmaktadır.

- Batarya hücreleri,
- Batarya yönetim sistemi (BYS),
- Paket,
- Soğutma.



Şekil 6.15. Batarya paketinin içeriği ve birleştirilmesi [157].

Bu çalışma batarya hücreleri üzerine odaklanmaktadır. Ancak, bataryanın kalan kısımları (BYS, Paket, Soğutma) batarya paketinin yaklaşık yarısını oluşturmaktadır [154]. Bu nedenle çalışma esnasında bataryanın kalan bölümleri de modellenmiştir. Batarya yönetim sistemi (BYS), pil hücrelerinin uygun şekilde kullanılması için gerekli merkezi sistemdir. Batarya içindeki her bir hücrenin voltajı, akımı ve sıcaklığı gibi değişkenleri ölçerek pil hücrelerinin kullanımını kontrol eder. Ayrıca, batarya pil şarj durumunun (SOC) tahmini ve batarya ısı yönetiminin izlenmesi ve sinyalizasyonundan sorumludur [155]. Şekil 6.15. bir batarya paketinin kısımlarını göstermektedir. 1 numara soğutma plakaları, 2, 3 ve 4 numaralar sırasıyla hücre, hücre bağlantısı ve hücre gruplarını göstermektedir. 5 numara pozitif ve negatif terminalleri olan modül muhafazasında bulunan hücreleri, 6 ve 7 numaralar sırasıyla, sırayla bağlı modülleri ve iki modül sırasının montajını, 8 numara modül grubunu, 9 numara çelik plakaların ve çelik kayışların modül grubuna montajını ve 10 numara terminalleri ve soğutma sıvısı girişi olan modülleri içeren paketi temsil etmektedir [157].

Diğer batarya malzemeleri, batarya ağırlığının yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Zackrisson (2017), yaptığı bir çalışmada 1 kg BYS, Paket ve Soğutma sisteminin malzeme içeriğini Tablo 6.4.'deki gibi vermiştir [148].

Hücre üretimi ve batarya montajı için enerji ihtiyacı, hangi montaj aşamalarında kuru/temiz oda şartları gerektiğine ve montaj tesisi verimliliğine göre farklılık göstermektedir. Tahminler ve ölçümler 1 kg batarya başına 1 MJ ila 400 MJ arasında değişiklik göstermektedir. Zackrisson ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları bir çalışmada Saft'ın 2008 yılına ait yıllık raporunu göz önüne alarak, batarya montajı için gerekli enerji ihtiyacını hesaplamışlardır. Buna göre, toplam enerji kullanımı toplam satışa bölünmüş ve lityum iyon pillerin mevcut fiyatı ile çarpılmıştır. Buna göre 1 kg lityum iyon batarya başına 11.7 kWh elektrik ve 8.8 kWh doğal gaz harcandığı bulunmuştur. Bu değerler toplamda 74 MJ /kg enerjiye denk gelmektedir. Endüstriyel boyutta batarya montajı için gerekli enerji miktarı bu şekilde hesaplanmış ve elde edilen sonuç 74 MJ/kg olarak YDA hesaplamalarında kullanılmıştır [73].

Tablo 6.4. 1 kg BYS, paket ve soğutma sistemi malzeme bilgisi [73].

Malzeme	Miktar (g)	BYS	Paket	Soğutma
Aluminium sheet, primary prod., prod. Mix., aluminium semi-finished sheet product RER S	379	X	X	X
Steel, low-alloyed {GLO} market for Alloc Def, S	330	X	X	X
Nylon 6-6, glass-filled {GLO} market for Alloc Def, S	135		X	
Polypropylene, granulate {GLO} market for Alloc Def, S	54		X	
Copper, primary, at refinery/GLO S	19	X	X	
Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer {GLO} market for Alloc Def, S	17	X	X	X
Cable, ribbon cable, 20-pin, with plugs {GLO} market for Alloc Def, S	13	X		
Ethylene glycol {GLO} market for Alloc Def, S	4,8			X
Electronic component, passive, unspecified {GLO} market for Alloc Def, S	12	X		
Printed wiring board, through-hole mounted, unspec., Pb free, at plant/GLO S	8,3	X		
Printed wiring board, surface mounted, unspec., Pb free, at plant/GLO S	4,9	X		
Electric connector, wire clamp {GLO} market for Alloc Def, S	0,94	X		
Integrated circuit, logic type {GLO} market for Alloc Def, S	0,001	X		
Synthetic rubber {GLO} market for Alloc Def, S	9	X	X	X
Nylon 6 {GLO} market for Alloc Def, S	2	X	X	
Polyethylene terephthalate, granulate, amorphous {GLO} market for Alloc Def, S	1,9	X		
Nylon 6-6 {GLO} market for Alloc Def, S	1,6	X		
Polyphenylene sulfide {GLO} market for Alloc Def, S	0,90	X		
Silicon, electronics grade {GLO} market for Alloc Def, S	0,6			X
Tin {GLO} market for Alloc Def, S	0,45	X		
Brass {GLO} market for Alloc Def, S	0,26	X		
Glass fibre {RER} production Alloc Def, S	0,2			X
Butyl acrylate {RER} production Alloc Def, S	0,1		X	
Polyvinylchloride, bulk polymerised {GLO} market for Alloc Def, S	0,07			X
Toplam	1000			

6.2.3. Yaşam döngüsü etki değerlendirmesi

Elektrikli araçlar için üretilen bataryaların yaşam döngüsü analizi, bu bataryaların içten yanmalı motorlu araçlarla karşılaştırılmasına yol açmaktadır. Yeni enerji

depolama sistemleri için gerçekleştirilen YDA çalışmalarında, egzoz gazı emisyonları, malzeme kaynaklarının tüketimi ve toksik etkilerin değerlendirilmesi oldukça önemli görülmektedir. Bu nedenle, araçlar ve elektrikli araçlarda kullanılan bataryalarda küresel ısınma, kaynakların tüketim potansiyeli ve toksisite en belirleyici etki kategorileridir. Bu etki parametrelerinin çalışılacağı metotlar, IPCC, (International Reference Life Cycle Data System – Uluslararası Referans Yaşam Döngüsü Veri Sistemi) ILCD ve kimyasalların insan ve ekotoksikolojik etkilerini karakterize etmek için UNEP/SETAC Yaşam Döngüsü Girişimi tarafından onaylanan bilimsel bir konsensüs modeli olan USEtox gibi önemli kaynaklar incelenerek seçilmiştir [3, 158-160].

Küresel ısınma potansiyeli, 2001 ya da 2007 IPCC karakterizasyon faktörlerine göre ve “CML-IA baseline, version 3.01” kullanılarak hesaplanmıştır. Birimi, gram ya da kilogram CO₂ eşdeğeri cinsinden ifade edilmektedir. 2050 yılına kadar, küresel ısınmasının istenmeyen etkilerini azaltabilmek için, yıllık küresel emisyonların mevcut seviyelerin %50-85’i oranında azaltılması gerekmektedir [3, 73, 154, 161].

Abiyotik kaynakların tüketim akışları, farklı kısıtlamalar sebebiyle gelecekteki nesiller tarafından erişilemeyen kaynaklara dair yapılan akışlardır. Enerji tüketen ve tüketmeyen kaynak akışları arasındaki ayrım, zamanla değişen teknolojik ve ekonomik faktörlere bağlı olabilmektedir. Abiyotik kaynaklar hem doğal yani birincil kaynakları hem de üretilen ikincil kaynakları içermektedir. Abiyotik kaynak tüketimi fosil kaynakların tüketimi ile ilgili bilgi verdiği gibi maden ve mineral tüketimleri hakkında da bilgi vermektedir. Küresel ısınma potansiyeli hesaplanırken, fosil kaynakların tüketimi ile ilgili bilgi edinildiğinden, abiyotik kaynakların tüketiminde fosil kaynaklar cinsinden hesaplama yapılmamış, bunun yerine maden ve mineral tüketimleri gösterilmiştir. Hesaplamalar “CML-IA baseline, version 3.01” kullanılarak yapılmıştır ve birimi (kg Sb-eş) kilogram antimon eşdeğeridir [158].

İnsan toksisitesi, çevreye salınan bir birim kimyasalın, potansiyel zararlarını ifade etmek için kullanılan kantitatif bir toksik eşdeğerlik potansiyelidir. Bu potansiyel hem doğal toksisite hem de kirletici emisyonları için genel kaynak-doz ilişkilerini

içermektedir. USEtox’da tavsiye edildiği üzere, insan toksisitesi hesaplamaları için Simapro veritabanında bulunan “ILCD 2011 Midpoint – version 1.03” metodu kullanılmıştır ve karşılaştırmalı toksik birim (CTUh) ile ifade edilmektedir [159, 162, 163].

6.2.4. Kullanım aşaması

Kullanım aşaması, bataryanın elektrikli araçta kullanım ömrü boyunca gerçekleşen elektrik kayıpları ve bataryanın ağırlığının taşınması için gerekli ekstra güç ihtiyacı dikkate alınarak hesaplanmıştır [73, 148, 164].

6.2.4.1. Batarya ağırlığını taşımak için gerekli ekstra güç ihtiyacı

Batarya ağırlığını hesaplayabilmek için öncelikle toplam kullanım mesafesi için gerekli hücre sayısı hesaplanmalıdır. Bataryanın toplam ağırlığı ortalama olarak kullanılan hücrelerin toplam ağırlığının 2 katı kadardır edilir [73, 148, 157, 164]. Ayrıca, batarya ağırlığını taşımak için gerekli olan ekstra enerji miktarı araç ağırlığından da etkilenmektedir. Bu sebeple batarya ağırlığından kaynaklı enerji ihtiyacı hesaplanırken, bu enerji ihtiyacının %30’unun araç ağırlığından kaynaklandığı kabul edilmiş ve $0,3 \times M_{bat} / (M_{araç} + M_{bat})$ formülü kullanılmıştır. Bu formül neticesinde ulaşılan sonuç, toplam elde edilen güç ile çarpılarak ihtiyaç duyulan ekstra enerji miktarı elde edilir [73, 148, 157, 164].

6.2.4.2. Şarj/deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı

Şarj/deşarj verimi, η , batarya hücresinden enerji çıkışı ve hücreye enerji girişi arasındaki ilişkiyi temsil etmektedir. Toplam elde edilen güç, $(1 - \eta)$ ile orantılıdır. Verimin azalması ile km başına düşen ekstra güç ihtiyacı artacağından formül: $(1 - \eta) \times W_{bat-tek} / \eta$ [73, 148, 157, 164].

6.2.5. Modelleme

Batarya modellemesi Nissan Leaf elektrikli araç özellikleri dikkate alınarak yapılmıştır. Nissan Leaf oldukça yaygın olarak tercih edilen bir araç olmakla beraber, literatürde bu araç için farklı bataryaların YDA modellemeleri yapılmıştır. Araç için farklı YDA çalışmalarının yapılmış olması, tez çalışmasını literatürle mukayese etmek için bir avantaj sunmaktadır.

Tablo 6.5. Nissan Leaf elektrikli araç batarya özellikleri [148].

Parametre	Değer	Açıklama
Araç Ağırlığı (Maraç)	1176	Bataryasız araç ağırlığı (kg)
Orijinal Batarya Ağırlığı	294	kg
Hücre Ağırlığı	122	gr
DOD	0,8	
Voltaaj	3,4	
Sistem Voltaajı	360	
Orijinalkay-tek	0,1863	
Paket hücre oranı	0,522	Hücre ağırlığı ile batarya paketi ağırlığı arasındaki oran
Verim	0,9	Şarj/deşarj verimi %90

Tablo 6.6. 10 Ah'lık Li-O₂ pil hücrelerine ait özellikler.

Parametre	%1 PVDF	%1 PVDF %0,5 Al ₂ O ₃	%1 PVDF %0,5 SiO ₂
Hücre Ağırlığı (gr)	96,03	130,73	66,02
DOD	0,8	0,8	0,8
Voltaaj	2,95	2,95	2,95
Verim	0,76	0,96	0,94

Nissan Leaf araca ait teknik özellikler Tablo 6.5.'de verilmiştir [148]. Tablo 6.6.'da tez çalışması sonucu hazırlanan lityum hava pil hücrelerinden yola çıkarak modellenen 10 Ah'lık pil hücrelerine ait özellikler verilmiştir.

6.2.6. Boyut seçimine göre batarya dizaynı

6.2.6.1. Seri bağlı hücre ve modül sayısı

Pil hücreleri batarya içerisinde modüllerde bulunmaktadır. İstenilen sistem voltajını elde etmek için hücreler modüller içerisinde seri halde bağlanmaktadır. İstenilen sistem voltajını elde etmek için bir modülde bulunması gereken hücre sayısı sistem voltajının bir hücrenin deşarj voltajına bölünmesi ile bulunur. Leaf araç için modelleme yapıldığından 360 V'luk bir sistem voltajı istenmektedir. Lityum hava hücresinin deşarj voltajı 2,95 V'tur. Dolayısıyla bir modülde $\frac{360}{2,95} = 122$ hücre bulunmalıdır. Yaklaşık 25 kWh gücünde bir batarya için 122 hücreli modüllerden 7 modül kullanılmalıdır [148].

6.2.6.2. Batarya kapasitesi ve mesafe

Zackrisson 2017 yılında yaptığı çalışmalarında elde etmek istenen batarya gücü ve bu batarya gücünde aracın gidebileceği mesafe formül (6.1) ve (6.2) kullanılarak hesaplanmıştır [148, 154].

$$\text{Batarya kap.} = \text{Batarya nominal kap.} = \text{toplam hücre sayısı} \times 1 \text{ hücre kapasitesi (Ah)} \times \frac{\text{Voltaj}}{1000} \quad (6.1)$$

$$\text{Nominal mesafe} = \text{Batarya nom. kap.} / \text{bat-tek} \quad (6.2)$$

$$\text{Batarya nominal kap.} = (7 \times 122) \times 10 \times 2,95 / 1000$$

$$\text{Batarya nominal kap.} = 25,2 \text{ kWh}$$

%1 PVDF için;

$$\text{Nominal mesafe} = 25,2 / 0,161 = 156,52 \text{ km}$$

%1PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

$$\text{Nominal mesafe} = 25,2 / 0,163 = 154,60 \text{ km}$$

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ için;

$$\text{Nominal mesafe} = 25,2 / 0,16 = 157,5 \text{ km}$$

Nominal mesafe, batarya kapasitesinin %100'e kadar kullanılması sonucu elde edilen mesafedir. Ancak, bir lityum iyon bataryanın %100 kapasite ile deşarj edilmesinin, batarya ömrü açısından sakıncalı olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, nominal mesafe kullanışlı bulunmamaktadır. Bunun yerine, deşarj derinliği (DOD) dikkate alınarak aracın gidebileceği mesafe hesaplanmaktadır.

$$\text{Mesafe(SOC)} = \text{batarya nom. kap.} \times \text{DOD} / \text{bat-tek} \quad (6.3)$$

%1 PVDF için;

$$\text{Mesafe(SOC)} = 25,2 \times 0,8 / 0,161 = 125,46 \text{ km}$$

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

$$\text{Mesafe(SOC)} = 25,2 \times 0,8 / 0,163 = 123,68 \text{ km}$$

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ için;

$$\text{Mesafe(SOC)} = 25,2 \times 0,8 / 0,16 = 126 \text{ km}$$

6.2.6.3. Batarya ve paketin geri kalanının ağırlığı

Elde edilmek istenen batarya nominal kapasitesine karşılık gelen batarya ağırlığı ve geri kalan paket ağırlığı aşağıdaki formüllerle (6.4) (6.5) hesaplanmaktadır. Ayrıca, pillerin gram ve kilogram başına düşen saatlik yük ve güç miktarları da hesaplanarak aşağıda verilmiştir [148, 154].

$$\text{Batarya ağırlığı} = \text{hücre ağırlığı} / 1000 \times \text{toplam hücre sayısı} / \text{paket hücre oranı} \quad (6.4)$$

$$\text{Geri kalan paket ağırlığı} = \text{Batarya ağırlığı} \times (1 - \text{paket hücre oranı}) \quad (6.5)$$

%1 PVDF için;

$$\text{Batarya ağırlığı} = (96,03 / 1000) \times ((7 \times 122) / 0,522)$$

Batarya ağırlığı = 157 kg

Geri kalan paket ağırlığı = $157 \times (1 - 0,522) = 75,046$ kg

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

Batarya ağırlığı = $(130,73 / 1000) \times ((7 \times 122) / 0,522)$

Batarya ağırlığı = 213,87 kg

Geri kalan paket ağırlığı = $213,87 \times (1 - 0,522) = 102,23$ kg

%1 PVDF + %0,5 SiO₂

Batarya ağırlığı = $66,02 / 1000 \times (7 \times 122) / 0,522$

Batarya ağırlığı = 108 kg

Geri kalan paket ağırlığı = $108 \times (1 - 0,522) = 51,62$ kg

6.2.6.4. Kaynaktan tekere, bataryadan tekere enerji tüketimi ve servis ömrü

Batarya ağırlığı elektrik tüketimini etkilemektedir. Oluşturulan yeni bataryanın ağırlığına göre kaynaktan tekere (kay-tek), bataryadan tekere (bat-tek) elektrik tüketimi ve bunlara bağlı aracın servis ömrü aşağıdaki formüllerden (6.6) (6.7) (6.8) hesaplanmaktadır [148, 154].

$$\text{Kay-tek} = \text{Orj.kay-tek} \times (1 - \text{ağırlıktankaynaklıkayıp} \times (\text{Orj.bataryaağırlığı} - \text{bataryaağırlığı}) / \text{ağırlık}) \times (0,9 / \text{Eff}) \quad (6.6)$$

$$\text{Bat-tek} = \text{Kay-tek} \times \text{verim} \quad (6.7)$$

$$\text{Mesafe} = (\text{Batarya nom. kap.} \times \text{DOD} / \text{Bat-tek}) \times \text{çevrim sayısı} \quad (6.8)$$

%1 PVDF için;

$$\text{Kay-tek} = 0,1863 \times (1 - 0,3 \times (294 - 156) / 1176) \times (0,9 / 0,76)$$

$$\text{Kay-tek} = 0,21 \text{ kWh / km}$$

$$\text{Bat-tek} = 0,21 \times 0,76 = 0,161 \text{ kWh / km}$$

$$\text{Servis ömrü} = 25,2 \times 0,8 / 0,161 = 125,22 \text{ km} \times 2000 = 250435 \text{ km}$$

$$\text{Ah / gr} = 10 / 96,03 = 0,104$$

$$\text{Ah / kg} = 0,104 \times 1000 = 104$$

$$\text{Wh / kg} = 104 \times 2,95 = 307$$

$$\text{Wh / kgbatarya} = 307 / (1 / 0,522) = 160$$

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

$$\text{Kay-tek} = 0,1863 \times (1 - 0,3 \times (294 - 213,87) / 1176) \times (0,9 / 0,96)$$

$$\text{Kay-tek} = 0,17 \text{ kWh / km}$$

$$\text{Bat-tek} = 0,17 \times 0,96 = 0,163 \text{ kWh / km}$$

$$\text{Servis ömrü} = 25,2 \times 0,8 / 0,163 = 123,68 \text{ km} \times 2000 = 247362 \text{ km}$$

$$\text{Ah / gr} = 10 / 130,75 = 0,076$$

$$\text{Ah / kg} = 0,076 \times 1000 = 76$$

$$\text{Wh / kg} = 76 \times 2,95 = 224$$

$$\text{Wh / kgbatarya} = 224 / (1 / 0,522) = 116,93$$

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ için;

$$\text{Kay-tek} = 0,1863 \times (1 - 0,3 \times (294 - 107,25) / 1176) \times (0,9 / 0,94)$$

$$\text{Kay-tek} = 0,17 \text{ kWh / km}$$

$$\text{Bat-tek} = 0,17 \times 0,94 = 0,16 \text{ kWh / km}$$

$$\text{Servis ömrü} = 25,2 \times 0,8 / 0,16 = 126 \text{ km} \times 2000 = 252000 \text{ km}$$

$$\text{Ah / gr} = 10 / 66,02 = 0,15$$

$$\text{Ah / kg} = 0,15 \times 1000 = 150$$

$$\text{Wh / kg} = 150 \times 2,95 = 442,5$$

$$\text{Wh / kgbatarya} = 442,5 / (1 / 0,522) = 230$$

6.2.6.5. Çevrim sayısı ve elde edilen güç (delkWh)

Çevrim sayısı ve deşarj derinliği (DOD) arasındaki ilişki aşağıdaki formülle (6.9) bulunmaktadır [148, 154].

$$\text{Çevrim sayısı} = 1331 \times \text{DOD}^{-1.825} \quad (6.9)$$

$$\text{Çevrim sayısı} = 1331 \times 0,8^{-1.825}$$

$$\text{Çevrim sayısı} = 2000 \text{ çevrim}$$

Deşarj derinliği artışı aracın bir çevrimle gideceği mesafeyi arttırırken, toplam elde edilen güç, çevrim sayısı ve toplam mesafenin düşmesine yol açmaktadır. Bataryanın kapasitesi değiştirilmediği sürece, deşarj derinliğindeki değişim hücre ağırlığını ya da elektrik tüketimini etkilememektedir. Toplam elde edilen güç, çevrim sayısı, bir şarjla alınan mesafe ve aracın toplam gideceği mesafenin deşarj derinliği ile değişimine ait bilgiler Tablo 6.7.'de verilmiştir [148, 154].

Tablo 6.7. DOD ve çevrim sayısı arasındaki ilişki [148, 154].

Deşarj Derinliği	Çevrim Sayısı	DelkWh	Mesafe (km)	Servis Ömrü (km)
1	1331	45	155	206600
0,9	1613	49	140	225400
0,8	2000	54	124	248400
0,7	2552	61	109	277300
0,6	3381	69	93	314900
0,5	4716	80	78	366000

Toplam elde edilen güç (delkWh), yaşam döngüsü boyunca hücre başına elde edilen kWh olarak tanımlanmaktadır ve formül (6.10) kullanılarak hesaplanır. Formül (6.11) ise, bir kilogram hücre başına elde edilen güç miktarına ait hesaplamayı göstermektedir.

$$\text{delkWh} = 1 \text{ hücre kapasitesi (Ah)} \times \text{voltaj} \times \text{DOD} / 1000 \quad (6.10)$$

$$\text{delkWh/kgpil} = \text{çevrim say.} \times \text{DOD} \times \text{voltaj} \times \text{Ah/gr} \quad (6.11)$$

$$\text{delkWh} = 10 \times 2,95 \times 0,8 / 1000 = 47,2 \text{ kWh} / \text{hücre}$$

%1 PVDF için;

$$\text{delkWh/kgpil} = 2000 \times 0,8 \times 2,95 \times 0,104 = 490,88 \text{ Wh} / \text{gr} = 490,88 \text{ kWh} / \text{kg pil}$$

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

$$\text{delkWh/kgpil} = 2000 \times 0,8 \times 2,95 \times 0,076 = 358,72 \text{ Wh} / \text{gr} = 358,72 \text{ kWh} / \text{kg pil}$$

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ için;

$$\text{delkWh/kgpil} = 2000 \times 0,8 \times 2,95 \times 0,15 = 708 \text{ Wh} / \text{gr} = 708 \text{ kWh} / \text{kg pil}$$

6.2.6.6. Hassasiyet analizi

Modellenen bataryaların laboratuvar üretimleri için yüksek voltaj elektrik kullanılmıştır. Batarya kullanımı esnasında ise düşük voltaj ile şarj işlemleri gerçekleştirilmektedir. Batarya üretimi ve kullanımına ait hesaplamalar yapılırken Türkiye’de üretim yapıldığı ve kullanıldığı kabul edilmiş ve YDA buna göre hesaplanmıştır. Ayrıca, elektrik üretim yönteminin bataryanın çevresel etkisine katkısını anlayabilmek için, farklı yöntemlerle elektrik üretimini gerçekleştiren ülkelere göre de hesaplama yapılmış ve çıkan sonuçlar elektrik depolama sistemi olan bataryaların özelliklerinin yanı sıra, elektrik üretim yöntemlerinin farklılığına göre de yorumlanmıştır. Bu amaçla seçilen ülkeler (Türkiye, Fransa, İsveç) ve Simapro 8.4.0.0. envanterinde bulunan ülkelere ait kWh elektrik üretimi başına oluşan CO₂ emisyonu Tablo 6.8.’de özetlenmiştir.

Tablo 6.8. Ülkelere ait elektrik verileri.

Ülke	Elektrik Verisi	gr CO ₂ -eş/kWh
Türkiye	Electricity, low voltage {TR} market for I Alloc Def, S	713
	Electricity, high voltage {TR} market for I Alloc Def, S	648
Fransa	Electricity, low voltage {FR} market for I Alloc Def, S	115,23
	Electricity, high voltage {FR} market for I Alloc Def, S	107,14
İsveç	Electricity, low voltage {SE} market for I Alloc Def, S	67,14
	Electricity, high voltage {SE} market for I Alloc Def, S	58,57

6.2.6.7. Kullanım aşaması

Batarya ağırlığını taşımak ve şarj/deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı için gerekli formüller daha önceki bölümlerde verilmişti. Pil kompozisyonları, elde edilen bataryaların ağırlıkları ve çevrim verimleri farklı olduğundan, her bir bataryanın elektrikli araçta kullanılması neticesinde, bataryanın ağırlığını taşımak ve şarj/deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli olacak ekstra güç ihtiyacı farklılık gösterecektir. Bu nedenle, modellenen 3 batarya için de ayrı ayrı hesaplama yapılması gerekmektedir.

Batarya ağırlığını taşımak için gerekli ekstra güç ihtiyaçları:

%1 PVDF için;

$$(157 / (1176+157)) \times 0,3 = 0,035$$

$$0,035 \times 0,21 \text{ kWh / km} = 7,35 \times 10^{-3} \text{ kWh / km}$$

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

$$(213,87 / (1176 + 213,87)) \times 0,3 = 0,046$$

$$0,046 \times 0,17 \text{ kWh / km} = 7,82 \times 10^{-3} \text{ kWh / km}$$

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ için;

$$(108 / (1176 + 108)) \times 0,3 = 0,0252$$

$$0,0252 \times 0,17 \text{ kWh / km} = 4,284 \times 10^{-3} \text{ kWh / km}$$

Şarj/deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı:

%1 PVDF için;

$$(1-0,76) / 0,76 \times 0,21 \text{ kWh/km} = 0,06 \text{ kWh / km}$$

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için;

$$(1-0,96) / 0,96 \times 0,17 \text{ kWh/km} = 0,007 \text{ kWh / km}$$

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ için;

$$(1-0,94) / 0,94 \times 0,17 \text{ kWh/km} = 0,01 \text{ kWh / km}$$

Lityum hava pillerinin elektrikli araçta kullanılacak bir batarya şeklinde modellenmesi neticesinde oluşan bataryalara ait özellikler Tablo 6.9.'da verilmiştir. Tablo 6.9.'da özetlenmiş verilere göre modelleme çalışmaları devam etmiş ve Yaşam Döngüsü Analizi yürütülmüştür.

Tablo 6.9. 25 kWh lityum hava bataryaya ait özellikler.

Parametre	%1 PVDF	%1 PVDF %0,5 Al ₂ O ₃	%1 PVDF %0,5 SiO ₂	Açıklama
Hücre Ağırlığı	96,03	130,75	66,02	gr
Hücre deşarj voltajı	2,95	2,95	2,95	
1 modüldeki hücre sayısı	122	122	122	360 V'luk sisten voltajını elde etmek için gerekli hücre sayısı
Modül sayısı	7	7	7	
Batarya Ağırlığı	157	213,87	108	kg
DOD	0,8	0,8	0,8	Deşarj derinliği
Kaynaktan- tekere	0,21	0,17	0,17	kWh/km
Bataryadan- tekere	0,161	0,163	0,16	kWh/km
Servis ömrü	250435	247362	252000	km
Çevrim sayısı	2000	2000	2000	
Paket hücre oranı	0,522	0,522	0,522	Hücre ağırlığı ile batarya paketi ağırlığı arasındaki oran
Verim	0,76	0,96	0,94	Şarj/deşarj verimi

BÖLÜM 7. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

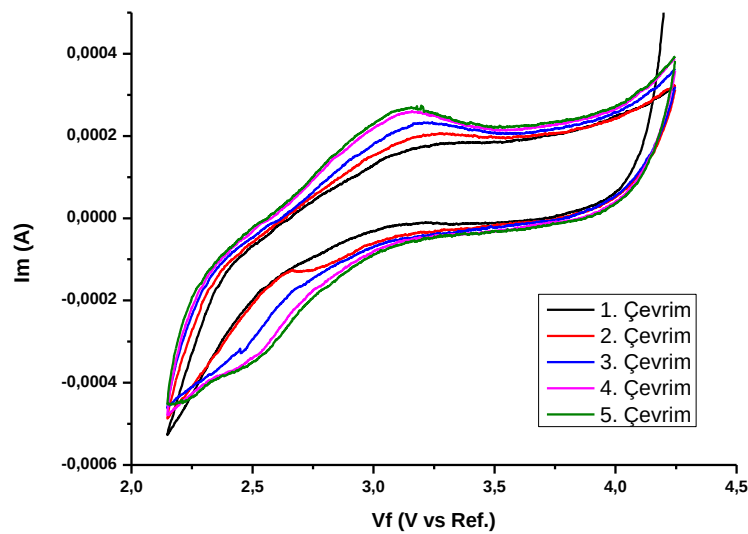
7.1. Pil Testi Deneysel Bulguları

7.1.1. Çevrimsel (döngüsel) voltametri (CV) testleri

Galvanostatik şarj/deşarj testlerinden önce, katkısız 1M TEGDME/LiPF₆ elektrolitli, Nikel köpük üzerine kaplanmış grafen / ağırlıkça %30 α -MnO₂ katot ve lityum metal anot ile oluşturulmuş Li-O₂ hücrede çevrimsel voltametri (CV) testleri gerçekleştirilmiştir. CV testleri, elektrolitin çalışma voltaj aralığını belirlemek, oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının tersinirliği, gerçekleşme voltajları hakkında bilgi edinebilmek amacıyla uygulanmıştır. Tüm elektrolitlere ait CV testleri benzer sonuçlar verdiği için, sadece katkısız elektrolite ait grafik Şekil 7.1.'de gösterilmektedir. CV testleri 0,5 mVs⁻¹ tarama hızında, 2,15 – 4,25 V potansiyel aralığında, pil hücresinin oksijene doyurulmasıyla gerçekleştirilmiştir.

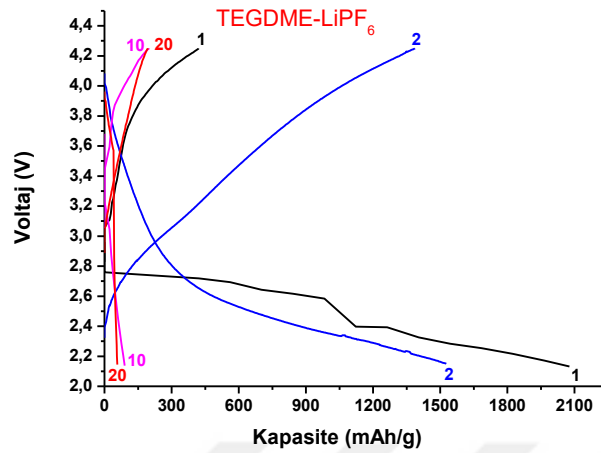
O₂ atmosferi altında elde edilen ve Şekil 7.1.'de gösterilen voltamogram incelendiğinde, anodik ve katodik piklerin şiddetleri artan çevrimlerle artmakta ve 5 çevrim boyunca bu artış yaklaşık lineer olarak devam etmektedir. Bu durum aslında elektrokimyasal enerji üretim aygıtlarında beklenmeyen bir olay değildir. Birçok Li-iyon pil sisteminde artan çevrim sayısı ile hem CV eğrisinde anodik ve katodik pik akım şiddetlerinin artışı, buna paralel olarak da artan çevrim sayısı belirli bir çevrime kadardeşarj kapasitesinde artışlar meydana gelmektedir. Li-iyon pillerde uygulama sırasında kararlı akım çekimi gereksinimi söz konusu olmasından dolayı formasyon (aktivasyon) prosesi adı altında bir prosesle (farklı akım yoğunlukları ve potansiyel aralıklarında pilin servise hazır hale getirilmesi), bu düzensizlik aşılıma çalışılmaktadır [165-168]. Bu çalışmada farklı elektrolit kompozisyonları ile çalışıldığından ve değişen her bir elektrolit kompozisyonu için farklı formasyon

proseslerinin geliştirilmesi gerektiğinden ayrıca bir formasyon prosesi uygulanmamış, oluşturulan hücreler 24 saat süreli sabit bir yaşlanma işlemine maruz bırakılmışlardır. Bu sayede farklı elektrolitlerle hazırlanan hücre performanslarının da daha kolay karşılaştırılmasının yapılması hedeflenmiştir. CV sonuçlarına göre, bu çalışmada 2,15 - 4,25 V gibi geniş çalışma voltajı aralığında yeterli elektrokimyasal aktivite ve geri dönüşümlü reaksiyonlar elde edilebildiğine işaret etmektedir [169-171]. CV eğrilerine ait oksidasyon eğrileri (anodik pikler) incelendiğinde yaklaşık 3,15 V'da görülen pik, çözücü dekompozisyonunu işaret etmektedir. Ayrıca, peroksit komplekslerinin oksidasyonu 4,0 V civarında başlamaktadır. Redüksiyon eğrileri (katodik eğriler) incelendiğinde, 2,63 V değerinde gözlenen katodik pik, süper oksit oluşumlarını işaret etmektedir [49, 172, 173]. Daha önce de ifade edildiği gibi bu çalışmada dizayn edilen Li-O₂ pil hücreleri, elektrolit ilavesinden sonra 24 saat yaşlanma işlemine tabi tutularak, pil bileşenlerinin elektrolit tarafından ıslatılmasının sağlanması ve gözenekli katodun elektrolit ile dolmasına çalışılmıştır [174]. Ancak bu yaşlanma zamanına rağmen CV eğrileri, 24 saatlik sürenin, katodun tüm kesitinin elektrolitle dolmadığına işaret etmektedir. Dolayısıyla ilk çevrimde birim zamanda çok düşük akım elde edilirken, ilerleyen çevrimlerde hücrenin daha yüksek akım ürettiği tespit edilmiştir. Üretilen hava geçirimli katodun kesit kalınlığının 200 µm olmasından dolayı, uygulanan potansiyel aralığı ve çalışılan akım yoğunluğunda, çalışılan piller için 5 çevrimin yaklaşık bir formasyon prosesi olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 7.1. İlavesiz TEGDME-LiPF₆ elektrolitine ait 5 çevrimlik CV değerleri.

7.1.2. Galvanostatik şarj ve deşarj testleri

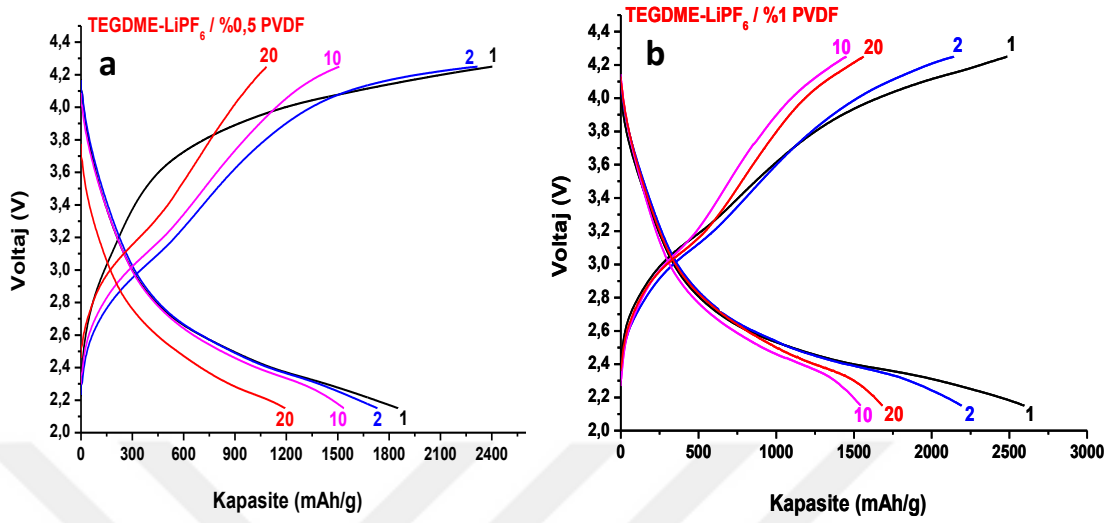


Şekil 7.2. İlavetsiz TEGDME-LiPF₆ elektrolitine ait kapasite-voltaj eğrisi.

İlavetsiz TEGDME-LiPF₆ elektrolite ait full şarj-deşarj eğrileri Şekil 7.2.'de gösterilmektedir. Kapasite düşüş grafiğinden de görülebileceği gibi ilk çevrimde 2077 mAh/g deşarj kapasitesi, elde edilmiş ve bu kapasite ikinci çevrimle beraber 1526 mAh/g'a düşmüştür. İlavetsiz TEGDME-LiPF₆ elektrolit ile yapılan çalışmada artan çevrim sayısı ile birlikte deşarj kapasitesi hızlı bir şekilde düşmüş ve on çevrim sonunda pil kapasitesi neredeyse tamamen bitmiştir. Aynı çevrim özellikleri şarj kapasitesi için de görülmektedir. Ayrıca, birinci çevrimde voltaj platosu 2,8-2,6 V aralığında elde edilmiştir. Döngü sayısı arttıkça, belirli bir plato yerine sadece voltaj aralığı elde edilebilmiştir. Bu da artan çevrim sayıları ile birlikte elektrolitin ve lityum metal anotun bozunması, katot yüzeyinde geri dönüşümsüz reaksiyon ürünlerinin birikmesi gibi nedenlerle pil ömrünün tükenmesinden ileri gelmektedir.

İlavetsiz elektrolitle hazırlanmış pil hücresinde meydana gelen hızlı kapasite düşüşünden sonra, lityum metal anodu korumak ve hava geçirgen katottaki tıkanmaları engelleyebilmek amacıyla, TEGDME-LiPF₆ elektrolite organik katkı maddeleri ilavesi gerçekleştirilmiştir. PVDF, iletkenliği arttırmak ve anodu korumak için tercih edilebilecek organik bir katkı maddesi olarak bilinmektedir. PVDF'in pil hücresi performansı üzerindeki etkilerini ve etkilerin ilave edilen PVDF miktarı ile değişimini incelemek amacıyla, elektrolitlere ağırlıkça %0,5 ve %1 PVDF ilavesi

gerçekleştirilmiş ve bu elektrolitlerle hazırlanan pil hücrelerinin galvanostatik çevrim testi sonuçları Şekil 7.3.'de verilmiştir.

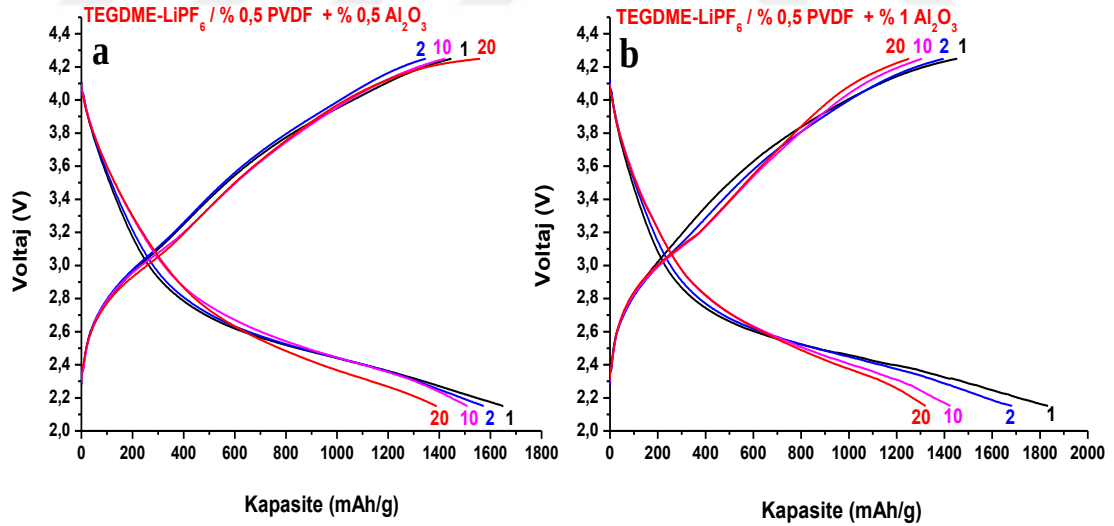


Şekil 7.3. PVDF ilaveli elektrolitlere ait kapasite-voltaj eğrileri.

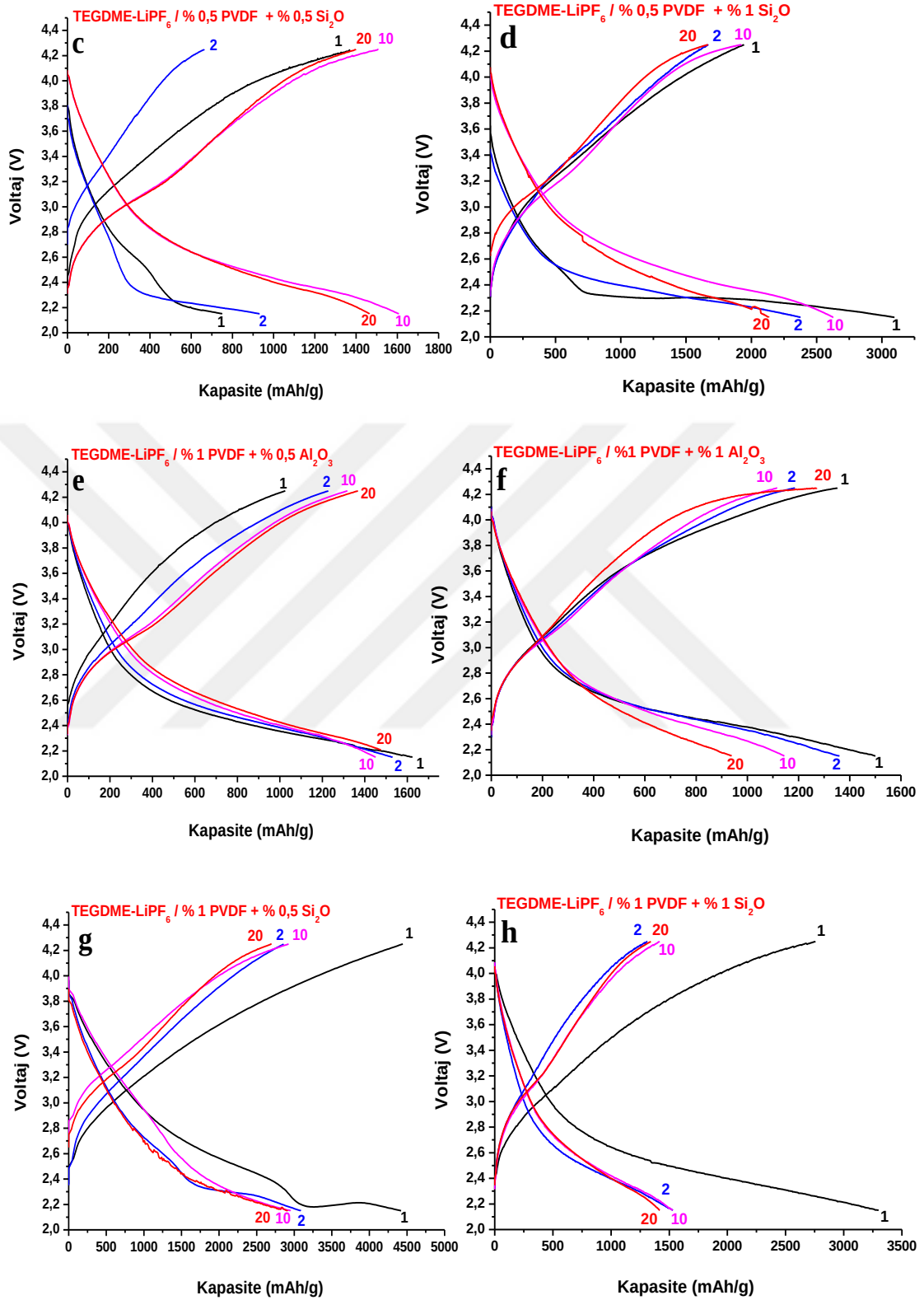
Küçük miktarlarda PVDF ilavesinin bile pil ömrünü arttırdığı Şekil 7.3.'te verilen kapasite voltaj eğrilerinden anlaşılabilmektedir. PVDF, elektrolit tuzu olarak kullanılan alkali metal tuzları ile kompleks oluşturarak iletkenliğin artmasına yardımcı olmaktadır. Böylece pil hücresinin elektrokimyasal performansında iyileşme sağlanabilmektedir [60]. %0,5 PVDF ilaveli pil hücrelerine ait kapasite-voltaj eğrileri incelendiğinde, 20 çevrim sonunda pil hücresinin hala 1192 mAh/g kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Ancak ilavesiz pil ile mukayese edildiğinde, %0,5 PVDF ilaveli pil hücresinin ilk çevriminde pil kapasitesi daha düşüktür. Bunun sebebi lityum metal anot üzerinde oluşan organik kaplamadan dolayı lityum anodun bozunmasının engellenmesi ve hava geçirgen katodun tıkanması olabilir. %1 PVDF ilavesi de pil kapasitesinin artmasını sağlamıştır. İlk çevrimde 2593 mAh/g kapasiteye sahip %1 PVDF ilaveli pil hücresi 20 çevrim sonunda 1683 mAh/g kapasite göstermiştir. İlk on çevrim boyunca düşen kapasite on çevrimden sonra artmaya başlamıştır. Bunun nedeni tam olarak bilinmemekle beraber elektrot yüzeyindeki ve elektrolitteki kristal PVDF'in dejenerasyonundan kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca, yapılan çalışmalarda PVDF karbon filmlerinin yüksek iletkenliğe sahip olduğu ortaya konulmuş, PVDF ilavesinin Li yüzeyine gelen kirlilikleri engellediği, PVDF'in polimerik yapısından dolayı güçlü dipol-dipol etkileşimi sağladığı ve bu nedenle

geleneksel sert karbona göre daha yüksek elektronik iletkenlik sağladığı raporlanmıştır [175].

Polimer elektrolitler, iyon taşınmasını çok karmaşık hale getirmektedir. Amorf bir faz ve polimer/Li⁺ kompleksleri gibi farklı fazların bir arada bulunması, iyon transferi için farklı yollar sağlarken, fazların yapısı ve dağılımı da karışıktır. Polimer ilaveli elektrolitlerde kapasitede görülen iyileşme, iyon taşınmasının polimer segmentlerinin lokal hareketi ve zincirler arası iyon aktarımları ile gerçekleşmesinden ileri gelmektedir. Polimer içerikli elektrolitlerde iyon taşınımını araştıran pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Li⁺ iyonları ve eter oksijenler arasında oluşan zayıf etkileşimle katyonların atlama hareketi, iyonların polimer kanallarında serbest iyon hareketi gibi çeşitli taşıma mekanizmalarının bulunduğu ve bu şekilde pil performansı üzerine olumlu etkilerin gözlemlendiği sonucu elde edilmiştir [176]. Diğer taraftan polimer elektrolitlerde hidrofobiklik temas açısının yüksek olmasından dolayı, polimer ilavesinin lityum anodun etkili bir şekilde korunmasını ve uzun ömürlü ve güvenli bir Li-O₂ pil elde edilmesini sağladığı belirtilmiştir [177].



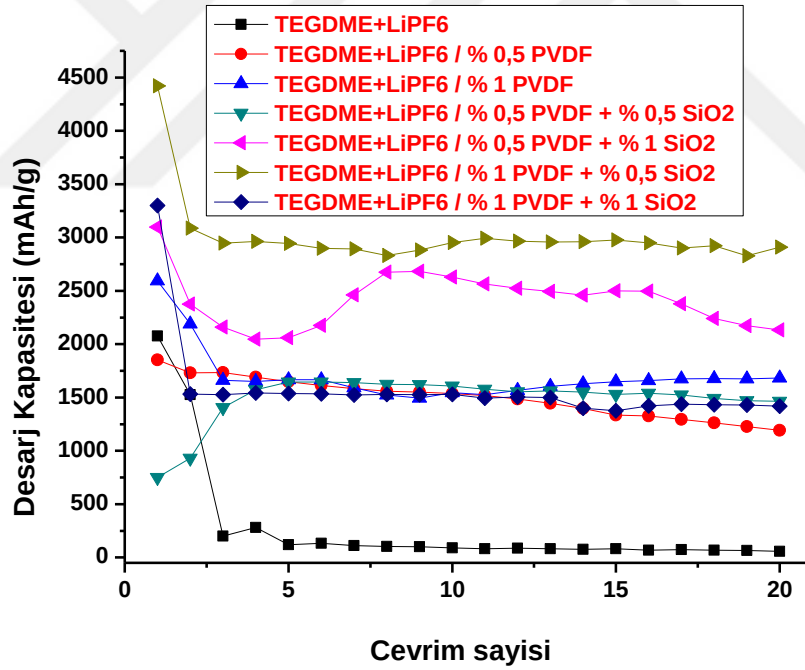
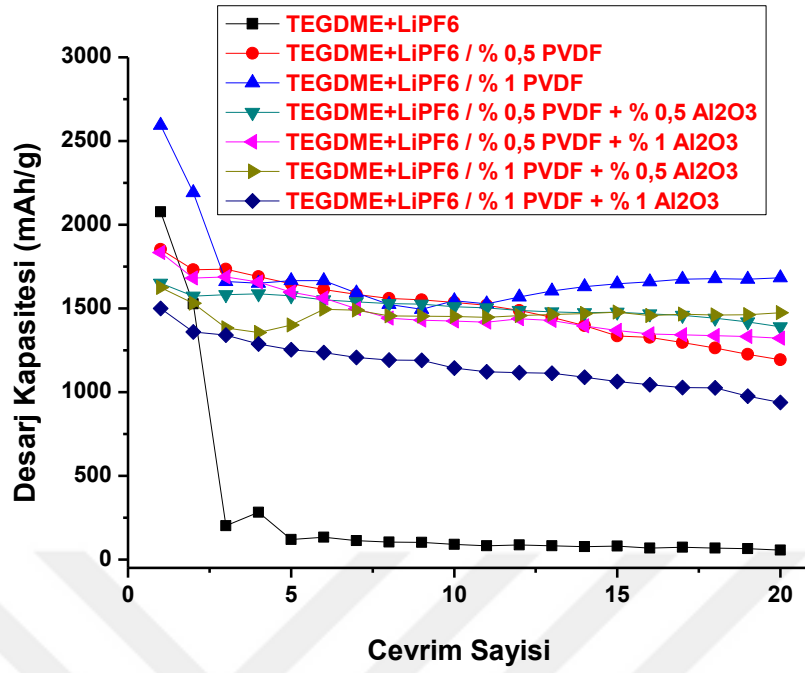
Şekil 7.4. PVDF ve nanoseraamik partikül ilaveli elektrolitlere ait kapasite-voltaj eğrileri.



Şekil 7.4. devamı PVDF ve nanoseramik partikül ilaveli elektrolitlere ait kapasite-voltaj eğrileri.

SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ vb. gibi nano seramik partiküllerin polimer esaslı elektrolitlere ilavesiyle iyonik iletkenliğin, iyon transfer sayısının, elektrot ile arayüz stabilitesinin iyileştiği, böylece pil hücresinin elektrokimyasal özelliklerinde artış sağlanabileceği tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde anlatılmıştır [63-68, 178]. TEGDME+LiPF₆ elektrolitte polimer ve nano seramik partikül ilavelerinin etkisini incelemek için hazırlanan pil hücrelerine ait çevrim testlerinin sonuçları Şekil 7.4.'de görülmektedir. Polimer ilaveli pil hücrelerine, özellikle SiO₂ nano seramik partikül ilavesinin pil hücrelerinin kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir. Özellikle %1 PVDF + %0,5 SiO₂ ilaveli pil hücresinin 4422 mAh/g değerinde yüksek başlangıç deşarj kapasitesi gösterdiği ve bu kapasitenin 20 çevrim sonunda 2908 mAh/g'a düştüğü, böylece pil hücresinin başlangıç deşarj kapasitesinin yaklaşık %65'ini korumuştur. Pil hücrelerine ilave edilen SiO₂ miktarının ağırlıkça %1'e çıkartılması durumunda, ağırlıkça %0,5'lik pil hücresiyle mukayese edildiğinde kapasitede bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni fazla SiO₂ nanopartiküllerin hava geçirgen katot üzerine çökerek hava geçirimini kısıtlaması olarak açıklanabilir. PVDF ilaveli pil hücrelerine Al₂O₃ nanopartikül ilave edildiğinde ise pil hücrelerinin başlangıç kapasitelerinin düştüğü Şekil 7.4.'ten görülmektedir. Ancak, başlangıç kapasitesinde gözlenen düşüşe rağmen pil hücreleri 20 çevrim boyunca son derece kararlı bir yapı sergileyerek kapasitelerini büyük ölçüde korumuşlardır. Özellikle %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ kompozit elektrolit ile hazırlanan pil hücresinin kapasite – voltaj eğrileri incelendiğinde 1624 mAh/g olan başlangıç kapasitesinin 20 çevrim sonunda %90'ının korunarak 1474 mAh/g'a düştüğü görülmektedir. Düşük başlangıç deşarj kapasitesine rağmen, pil hücresinin gösterdiği bu kararlılık lityum hava piller için son derece umut vaat eden bir sonuçtur.

Şekil 7.5.'te karşılaştırmalı olarak pil hücrelerinin elektrokimyasal performansları verilmiştir. Tez çalışması kapsamında üretilen elektrolitlerle hazırlanan pil hücreleriyle yapılan elektrokimyasal testler sonucu en iyi performansın TEGDME + LiPF₆ + %0,5 PVDF + %1 SiO₂ ve TEGDME + LiPF₆ + %1 PVDF + %0,5 SiO₂ kompozit elektrolitlerin kullanıldığı pil hücrelerinde elde edildiği görülebilmektedir.



Şekil 7.5. Elektrokimyasal testler sonucu elde edilen karşılaştırmalı kapasite-çevrim sayısı grafiği.

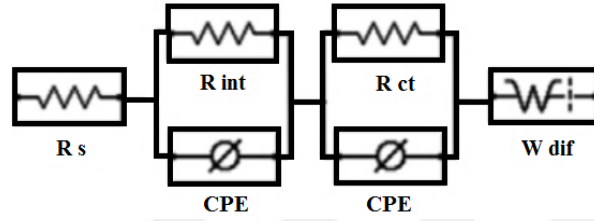
İlavesiz elektrolit 1 çevrim çalışabilirken, ilaveli elektrolitlerde çevrim sayısı artmış ve yukarıda da anlatıldığı gibi farklı başlangıç deşarj kapasitesi ve kararlılıklarda umut vaat edici pil hücreleri üretilmiştir. Yüksek kapasiteli, özellikle %0,5 PVDF + %1 SiO₂ ilaveli ve %1 PVDF + %0,5 SiO₂ ilaveli pil hücrelerinde ikinci ve üçüncü çevrimde

başlangıç kapasitesine göre bir düşüş gözlenmiş olsa da piller 20 çevrim sonunda sırası ile kapasitelerinin %68 ve %65'ini koruyabilmektedir. PVDF + Al₂O₃ ilaveli elektrolitlerle hazırlanan piller ise düşük başlangıç deşarj kapasitelerine rağmen, 20 çevrim boyunca kapasitelerini yüksek oranda korumuşlardır. Seramik nanopartiküllerin varlığının, polimerlerin kristalleşmesini engelleyerek veya partikül ve polimer arasında iyon transferi için özel yollar oluşturduğu, zincir hareketliliğini ve böylece iyonik iletkenliği arttırdığı daha önceki çalışmalarda da ispatlanmıştır [179]. Literatürdeki ilk çalışmalarda temel amaç katı polimer elektrolitlerin mekanik açıdan sağlamlığını temin etmek için uygulanan organik olmayan katkı ilavelerinin diğer temel görevinin ise iyonik iletkenliği sağlamak olduğu bilinmektedir [61]. Li⁺ katyonlarının bir tür kuvvetli asit olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla, bu tarz kompozit sistemlerde çeşitli asit-baz reaksiyonları gerçekleşmesi olasılığı mevcuttur. Polimer ilaveli pillere nanoseramik toz katkısıyla pil hücrelerinin elektrokimyasal performanslarında gerçekleşen değişimler, çeşitli Lewis asit-baz reaksiyonları arasındaki dengeden kaynaklanmaktadır. İnorganik dolgu maddelerinin işlevi esas olarak inorganik dolgu maddeleri grubunun polar yüzeyine bağlanır. Diğer taraftan polimer ana yapının çapraz bağlanma merkezlerinin polar yüzey grupları ve Li tuz anyonları polimerin yeniden organize olma eğilimini düşürür ve iletkenliğin korunmasını sağlar [121]. Ayrıca, seramik katkı maddelerinin eklenmesi, lityum metal anot üzerinde SEI formasyonunun optimum düzeyde tutulmasını sağlar. Böylece iyon transferini güçleştiren elektrolit – elektrot arayüzey direnci azalırken ve lityum metal anot üzerindeki dendrit oluşumlar baskılanmakta, pil hücresinin elektrokimyasal performansındaki kararlılık da artış göstermektedir [62, 66, 68, 180, 181].

Pil hücrelerinin galvanostatik çevrim testi sonuçlarından yola çıkarak, PVDF polimer katkı maddeleri ve seramik nanopartikül ilaveri TEGDME-LiPF₆ elektrolitte kapasite kaybını önlemiş ve pil hücrelerinin kararlılığını arttırdığı gözlenmiştir. Bu nedenle tez çalışması kapsamında üretilen nanokompozit elektrolitlerin Li-hava piller için iyi bir aday olabileceği söylenebilmektedir.

7.1.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları, TEGDME – LiPF₆ elektrolite yapılan polimerik ve seramik nanopartikül katkı maddesi ilavelerinin, galvanostatik çevrim testleri öncesinde ve sonrasında, elektrolitin pil hücresinin direncine olan etkilerini incelemek ve pil hücresi performansındaki değişimleri daha iyi anlayabilmek amacıyla yapılmıştır.



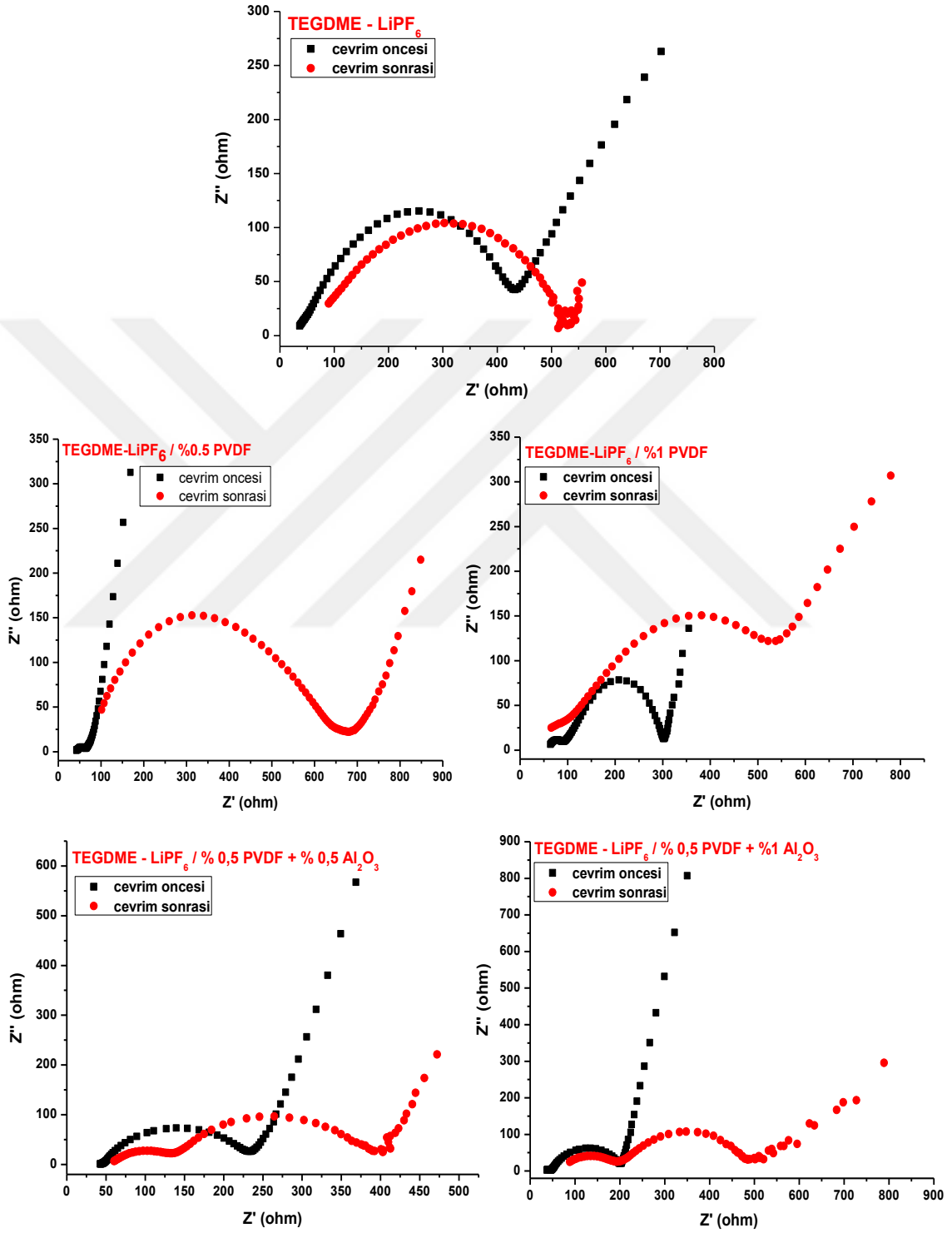
Şekil 7.6. Nyquist eğrileri için fitlenmiş eşdeğer devre modeli.

Tablo 7.1. Eşdeğer elektrik devresinde fitlenmiş çevrim öncesi ve çevrim sonrası direnç değerleri.

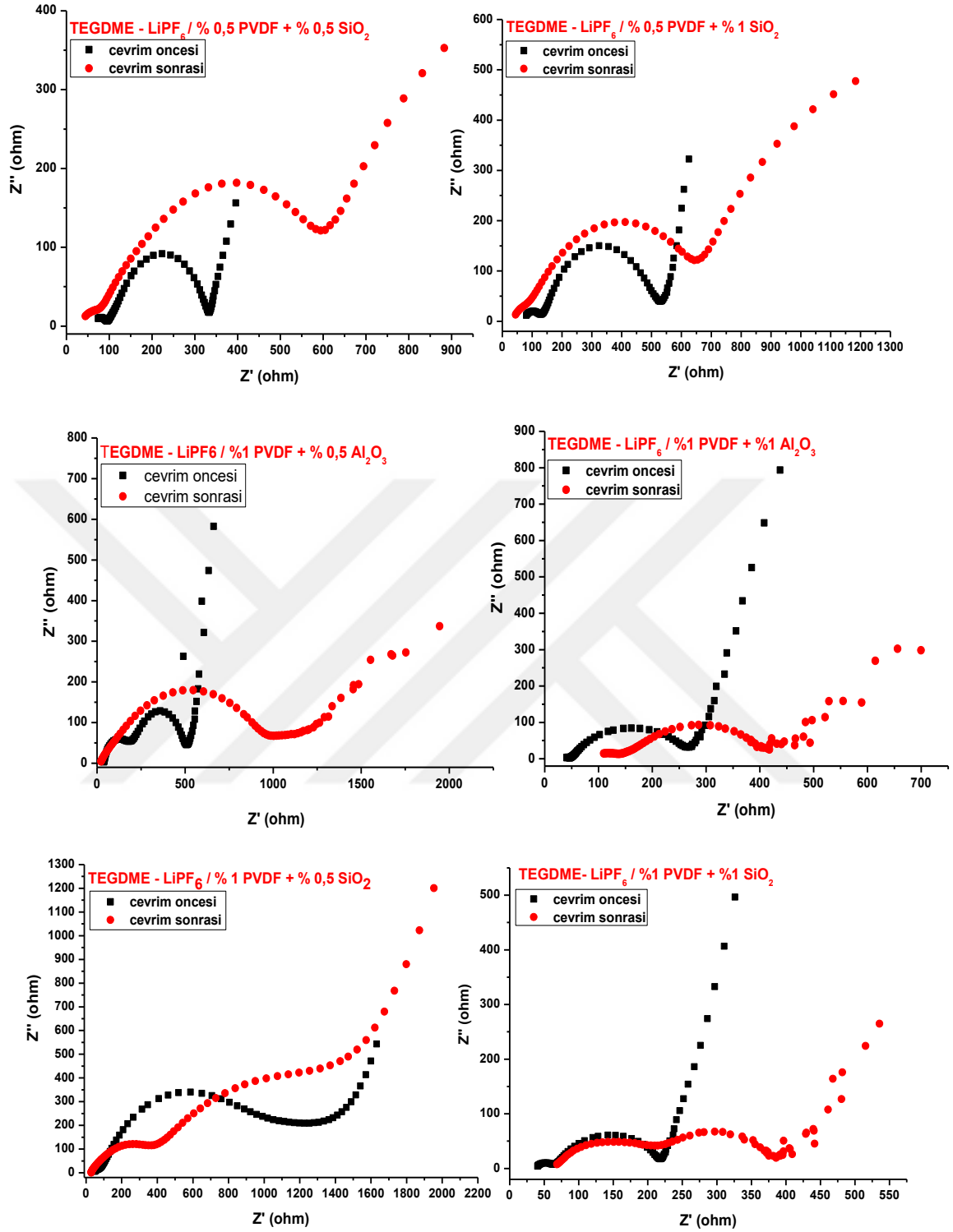
Elektrolit	Çevrim Öncesi (Ω)			Çevrim Sonrası (Ω)		
	Rs	Rint	Rct	Rs	Rint	Rct
TEGDME-LiPF ₆	36	10	415	61	235	477
TEGDME-LiPF ₆ %0,5 PVDF	42	2	75	100	96	522
TEGDME-LiPF ₆ %1 PVDF	56	29	241	63	34	485
TEGDME-LiPF ₆ %0,5 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃	45	2	195	60	72	324
TEGDME-LiPF ₆ %0,5 PVDF + %1 Al ₂ O ₃	37	8	166	88	97	473
TEGDME-LiPF ₆ %0,5 PVDF + %0,5 SiO ₂	74	20	255	44	24	550
TEGDME-LiPF ₆ %0,5 PVDF + %1 SiO ₂	80	36	446	44	44	567
TEGDME-LiPF ₆ %1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃	31	138	490	40	42	1018
TEGDME-LiPF ₆ %1 PVDF + %1 Al ₂ O ₃	41	8	232	110	35	331
TEGDME-LiPF ₆ %1 PVDF + %0,5 SiO ₂	24	27	1064	48	232	1438
TEGDME-LiPF ₆ %1 PVDF + %1 SiO ₂	37	27	185	63	167	322

Nyquist eğrileri için fitlenmiş eşdeğer devre modeli Şekil 7.6.'da verilmiştir. Rs, çözeltinin (elektrolit) iyonik direncini temsil eden empedans değeridir. Rint, arayüz elektronik temas direncidir ve boşluklu hava katot ile akım toplayıcının temasıyla

alakalıdır. R_{ct} ise boşluklu hava katot ile elektrolit ara yüzeyindeki reaksiyonlarından ileri gelen empedans değerini temsil eden şarj transfer direnci olarak bilinmektedir [131].



Şekil 7.7. PİL hücrelerine ait empedans spektrumları.



Şekil 7.7. devamı Pil hücrelerine ait empedans spektrumları.

Şekil 7.7.'de ilavesiz ve polimer ve seramik partikül ilaveli elektrolitler hazırlanarak oluşturulan pillere ait çevrim öncesi ve sonrası Nyquist eğrileri gösterilmiştir. Bu eğrilere ait eşdeğer elektrik devresinde fitlenmiş çevrim öncesi ve çevrim sonrası

direnç değerleri Tablo 7.1.'de özetlenmiştir. Çevrim öncesi toplam direnç değerleri incelendiğinde ilaveli pil hücrelerine ait direnç değerlerinin genel olarak ilavesiz pil hücresine göre daha düşük olduğu görülebilmektedir. İlavesiz TEGDME-LiPF₆ elektrolit ile hazırlanmış pil hücresine ait çevrim öncesi Rct değeri 415 Ω iken, ağırlıkça %0,5 PVDF ilavesi ile hazırlanan pil hücresine ait Rct değeri 75 Ω olarak ölçülmüştür. PVDF ilavesinin ağırlıkça %1'e çıkması sonucu Rct değerinin %0,5 PVDF ilaveli pile göre arttığı görülmektedir. Bunun nedeni yüksek miktarda kullanılan PVDF'in katot hava kanallarını tıkamasına atfedilmiştir. Ayrıca, polimer ilaveli elektrolitlerle hazırlanan pil hücrelerinde Rs değerlerinde gözlenen artış, katkı maddelerinin viskoziteyi bir miktar arttırmasından ileri gelen direnci temsil etmektedir. Pillere seramik nanopartikül ilavesi Al₂O₃ ve SiO₂ nanopartiküller için farklı sonuçlar göstermiştir. Rs değerleri ilavesiz pillerle mukayese edildiğinde nanoseramik partikül ilaveli piller için artış göstermektedir. Bu durum, viskozitedeki artıştan ileri gelmektedir. Viskozitenin artışının iyon hareketliliğini kısıtladığı ve iyonik sıvılarda iyon transfer kabiliyetini düşürdüğü bilinmektedir [182-185]. Artan viskozite ile özellikle Li⁺ iyonlarının hacminin düştüğü, şarj işleminde aşırı potansiyelin arttığı, taşıyıcı iyon konsantrasyonunun azalması ile de güç yoğunluğunun azaldığı raporlanmaktadır [95].

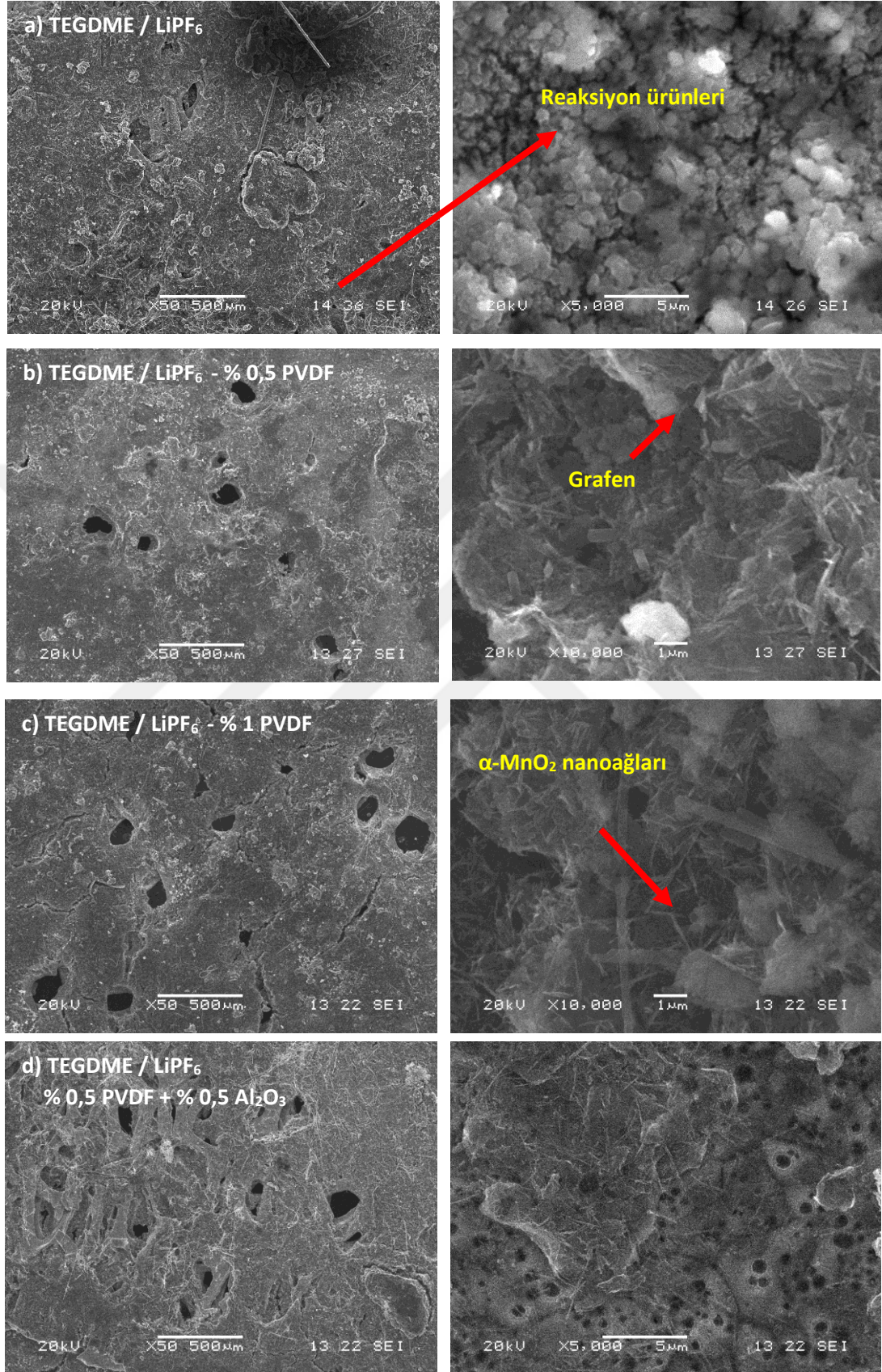
Çevrim sonrası Rs değerlerindeki artış, yalıtkandeşarj ürünlerinden ileri gelmektedir. Artan Rct değerleri, hava katoda ait difüzyon kanallarınındeşarj ürünleri ile tıkanmasından kaynaklanmaktadır. İlavesiz elektrolit ile hazırlanan pil hücresi çevrim sonrası direnç değerleri ile ilaveli elektrolitlerle hazırlanan pil hücrelerine ait çevrim sonrası direnç değerleri mukayese edildiğinde, özellikle Al₂O₃ seramik nanopartikül ilaveli elektrolitle hazırlanan pil hücresine ait toplam direnç değerlerinde düşüş olduğu gözlenmektedir. İlavesiz elektrolit ile hazırlanan pil hücresiyle mukayese edildiğinde, ilaveli elektrolit ile hazırlanan pil hücrelerindeki Rct değerlerindeki azalma, elektrot ve elektrolit arasında gerçekleşen reaksiyonların artmasından ileri gelmektedir. Ayrıca, polimerik ve seramik katkı maddelerinin ilavesi, her iki elektrot yüzeyinde de koruyucu bir pasivasyon tabakası oluşmasını sağlamaktadır. Oluşan pasivasyon tabakası fazla kalın olduğunda, pil performansı her ne kadar stabil olsa da şarj transfer dirençlerinin yüksek olduğu gözlenmektedir. Özellikle %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ ve

%0,5 SiO₂ elektrolitleri ile hazırlanan pil hücrelerinin şarj transfer dirençlerinin çevrim öncesinde de, çevrim sonrasında da oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Ancak, galvanostatik çevrim testi sonuçları incelendiğinde, artan çevrimlerle beraber kapasitenin korunduğu anlaşılmaktadır. Yüksek şarj transfer direncine rağmen, stabil deşarj kapasitesi pasivasyon tabakasının fazla kalın olmasından ileri gelmektedir. İletken ürünlerle oluşmuş bir pasivasyon tabakası, çevrim performansında iyileşme görünmesini, aynı zamanda artan iletkenlikten dolayı şarj transfer direncinin düşmesini sağlamalıdır [64, 65, 186]. Bu bilgilerle tablodaki değerler karşılaştırıldığında %0,5 PVDF + Al₂O₃ ilaveli elektrolitin SiO₂ ilaveli elektrolit ile hazırlanan pillere göre α -MnO₂/grafen katot üzerinde daha iyi pasivasyon tabakası ve elektrokimyasal reaksiyon gösterdiği görülmüştür. Ağırlıkça %0,5 PVDF ve %0,5 Al₂O₃ ilavesi pilin direnç değerleri üzerinde olumlu sonuçlar gösterirken, ilave edilen polimer ve seramik nanopartikül miktarının ağırlıkça %0,5'ten %1'e çıkartılması, pil hücresinin performansı üzerinde olumsuz etki yapmaktadır. Bunun nedeni, yüksek miktarda katkı maddelerinin elektrolit içinde amorf bir yapı oluşturması ve katı bir plastikleştirici görevi görmesidir. SiO₂ ilaveli pillerde çevrim sonrası Rs değerinde gözlenen düşüş iletkenliğin artmasına işaret ederek olumlu bir özellik sergilese de toplam direnç incelendiğinde direncin arttığı görülmektedir ve bu az önce anlatılan nanoseramik partiküllerin plastikleştirici etkisinden ileri gelmektedir.

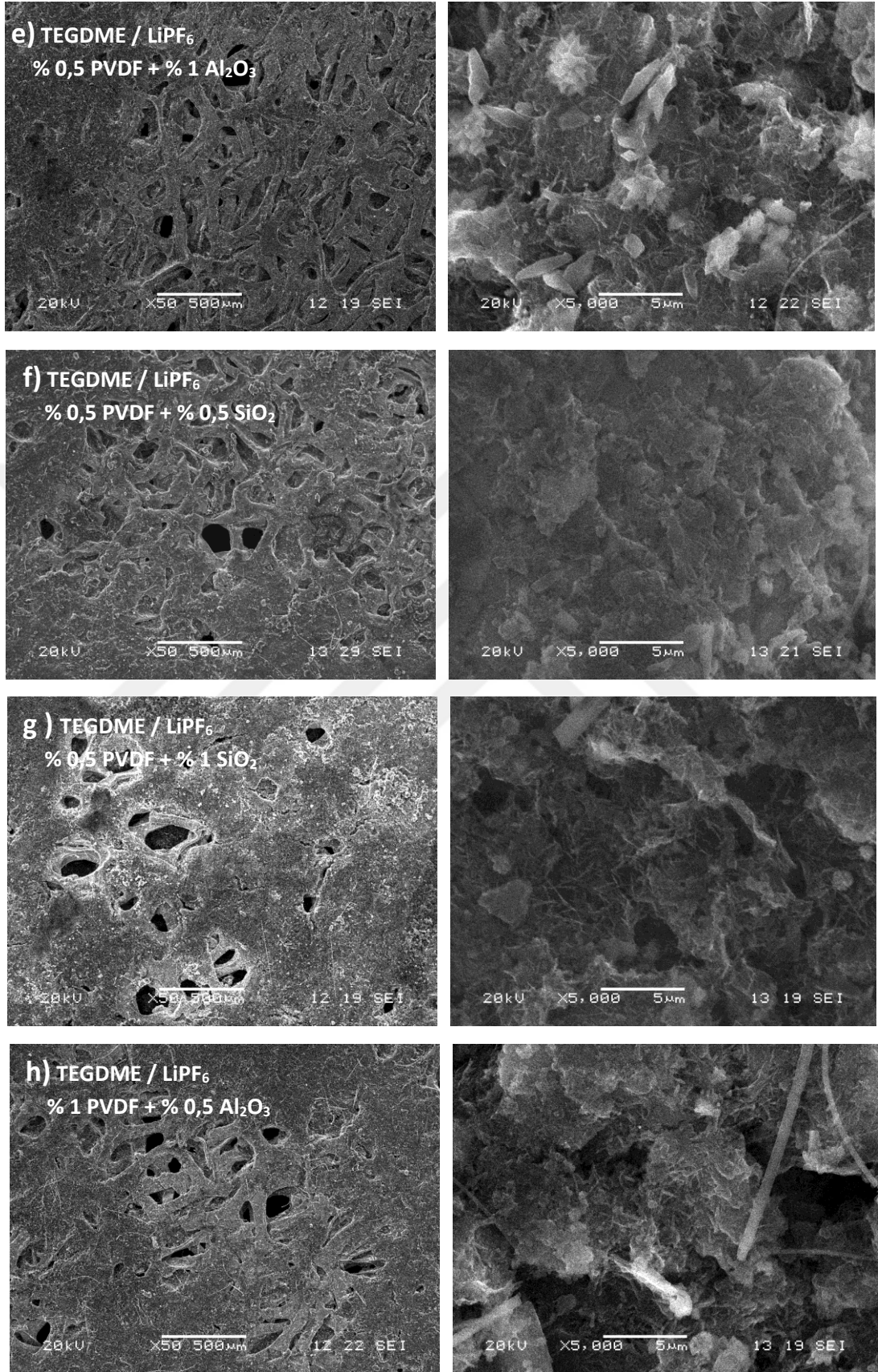
7.1.4. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri

Nikel mesh üzerine grafen / %30 α -MnO₂ kaplanarak elde edilmiş hava geçirgen katodun elektrokimyasal testler sonrası elde edilen yüzey yapılarını analiz edebilmek için çekilen SEM fotoğrafları Şekil 7.8.'de düşük ve yüksek büyütmede gösterilmektedir. İlavesiz elektrolit ile çalıştırılan pil hücresine ait katodun düşük ve yüksek büyütmedeki SEM fotoğrafları Şekil 7.8.a'da görülmektedir.

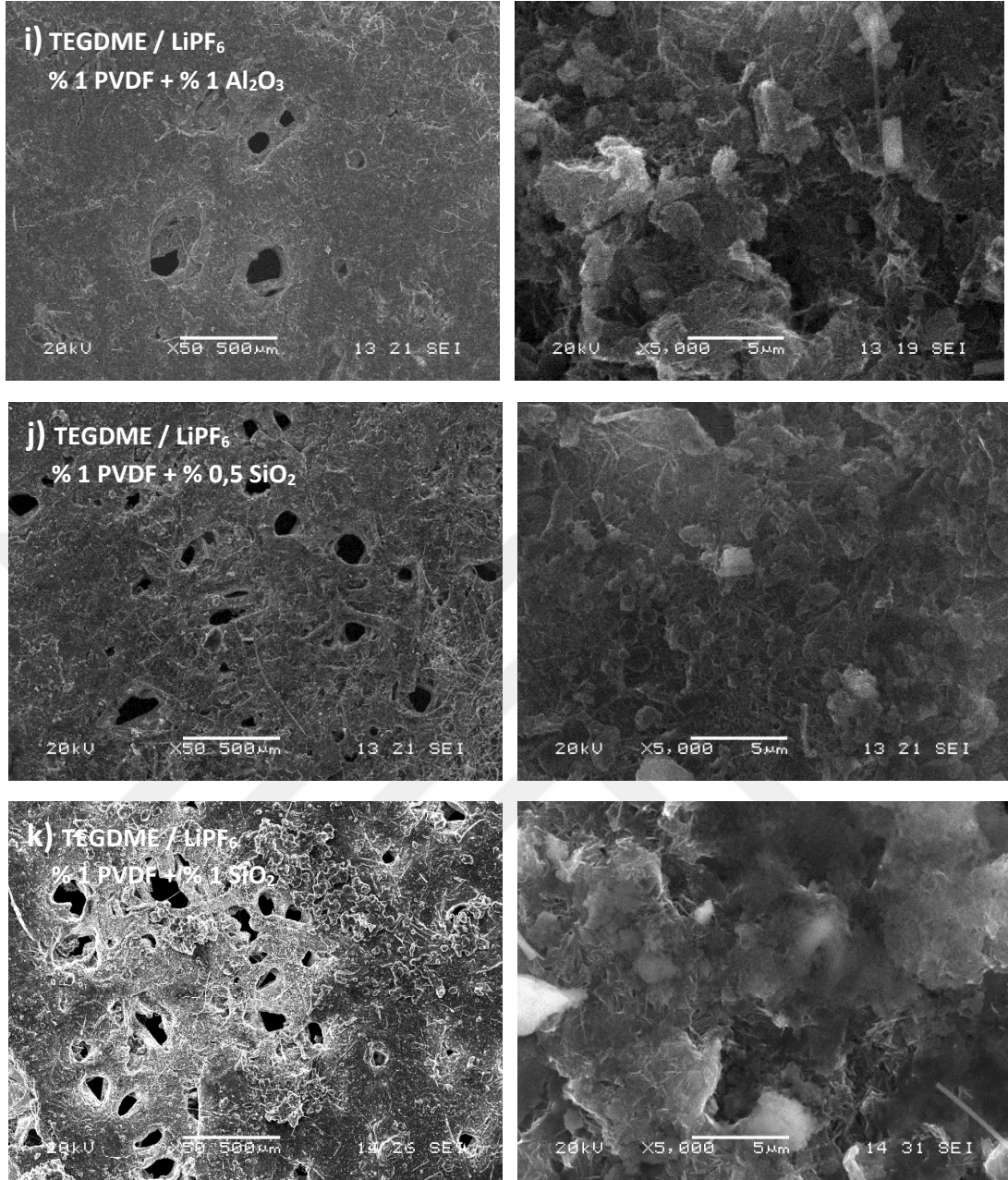
Hava geçirgen elektrot yüzeyinin lityum oksit (Li₂O₂, Li₂O) ve Li₂CO₃ gibi reaksiyon ürünleriyle tamamen kaplandığı ve Nikel mesh gözeneklerinin tıkanarak hava geçişine imkan kalmadığı görülebilmektedir.



Şekil 7.8. Çevrim sonrası grafen / %30 α-MnO₂ katodun yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 7.8. Devamı Çevrim sonrası grafen / %30 α -MnO₂ katodun yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.



Şekil 7.8. Devamı Çevrim sonrası grafen / %30 α -MnO₂ katodun yüzeyinden alınan SEM görüntüleri.

Yaklaşık 200-350 nm boyutuna sahip Li₂O₂ partiküllerinin katot yüzeyinde birikerek boşluksuz bir yüzeye neden olduğu literatür çalışmaları incelendiğinde görülebilmektedir [187]. İlk çevrim sonrası yüzeyde hızla biriken reaksiyon ürünleri, katodun hava geçirgen gözeneklerini tıkayarak elektrot/hava arayüzeyinde oksijen difüzyonunu engellemekte ve deşarj reaksiyonlarının yetersiz bir şekilde oluşmasına ortam hazırlamaktadır [188]. İlavesiz elektrolitle hazırlanan pil hücresine ait Şekil 7.2.'de verilen kapasite voltaj eğrisinde de ilk çevrim sonrası kapasitenin hızla düşmesi

ve pil hücresinin çalışamaz hale gelmesi SEM fotoğraflarından da görülebileceği gibi bu birikmenin bir sonucudur.

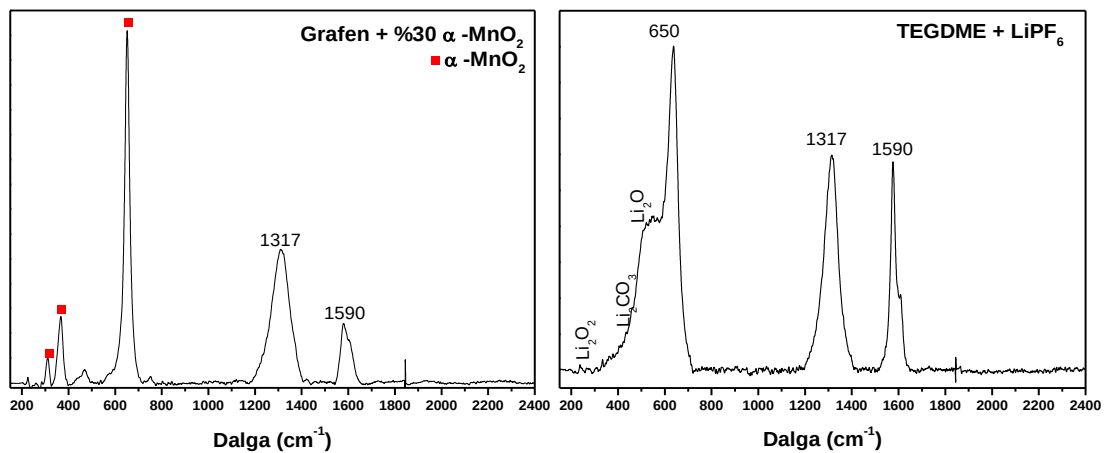
Şekil 7.8.b ve Şekil 7.8.c’de sırasıyla %0,5 ve %1 PVDF ilaveli elektrolitler ile hazırlanan pil hücrelerinin çevrim sonrası katot yüzeyi SEM fotoğrafları gösterilmektedir. İlavesiz elektrolit ile hazırlanan pil hücresine ait SEM görüntüleri ile mukayese edildiğinde, PVDF ilavesinin Nikel mesh gözeneklerinin reaksiyon ürünlerinden kaynaklı tıkanmasını azalttığı açıkça görülebilmektedir. Hava kanallarının tıkanmasının azalması, Şekil 7.3.’teki %0,5 ve %1 ilaveli pil hücrelerine ait kapasite voltaj eğrilerinde görüldüğü gibi, pil ömrünün uzamasını sağlamıştır.

Değişen oranlarda polimer ilavesiyle beraber, yine değişen oranlarda inorganik nano partikül ilavelerinin katot yüzeyindeki değişimlere etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi için, pil hücrelerinin galvanostatik çevrim testleri sonucu elde edilen katot SEM görüntüleri Şekil 7.8.’de gösterilmiştir. Düşük büyütmede elde edilen SEM fotoğraflarında özellikle SiO₂ ilavesinin katot yüzeyi üzerinde oldukça olumlu etki yapmış olduğu ve hava kanalları sık bir biçimde görülebilmektedir. Yüksek büyütmede yüzey incelendiğinde grafen ve α -MnO₂ yapıları rahatlıkla görülebilmektedir. Şekil 7.8.e ve Şekil 7.8.i’de artan inorganik nano partikül miktarı ile hava kanallarında azalma olduğu görülmektedir. Bunun nedeni polimer yapısı ile birleşmeyen nano partiküllerin katot yüzeyine çökmesi olabilmektedir. Buna rağmen ilavesiz pil hücresine ait katot SEM görüntüsü ile mukayese edildiğinde, hava kanallarının daha açık olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca yüksek büyütmede, nanodan mikroya reaksiyon ürünleri katot yüzeyinde tespit edilse de hala α -MnO₂ telleri ve grafen katmanı görülebilmektedir. Bu da polimer ve seramik ilaveler neticesinde, grafen katmanı ve α -MnO₂ nano ağların reaksiyon ürünleri tarafından kaplanmasına ve korunmasına rağmen, elektrokimyasal çevrimlerin devam edebilmesi için gerekli açık kanalların var olduğunu göstermektedir. Polimerle birlikte inorganik ilaveler, tek bir uzun zincirin kullanılması yerine, çok kısa polimer zincirlerinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bu şekilde iletken fazın kristalleşmesi engellenmektedir. Seramik partiküllerin, polimer zincirlerin arasına girerek katot üzerinde kaplanmasını

engellemesinin yanı sıra elektrolit içerisinde iletim kanalları oluşturarak iyon difüzyonunu arttırmaktadır [189].

7.1.5. Raman spektroskopisi

Farklı kompozisyonlarda hazırlanmış elektrolitlerin pil hücresi performansı üzerine etkilerini kapsamlı bir şekilde inceleyebilmek amacıyla, pil hücrelerinde kullanılan katotlara galvanostatik çevrim testleri sonrası Raman analizi uygulanmıştır. Deşarj ürünlerinin incelenmesi, pil stabilitesinin artırılması için yapılacak çalışmalara yön vermektedir. Raman analizi ile deşarj neticesinde oluşan reaksiyon ürünlerinin tespiti yapılarak, elektrolit kompozisyonun değişmesi ile değişen deşarj ürünlerinin incelenmesi ve pil performansındaki değişikliklerin daha ayrıntı şekilde anlaşılabilmesi hedeflenmiştir. Raman spektroskopi tekniği bu amaçla lityum hava pil hücresi çalışmalarında yaygın olarak kullanılan, güvenilir bir yöntemdir [134, 190-196]. Şekil 7.12.'de pil hücrelerinde kullanılan grafen + %30 α - MnO_2 'ye ait karakteristik pikler verilmiştir. 1590 cm^{-1} ve 1317 cm^{-1} dolaylarında görülen güçlü pikler karbon yapılarındaki G ve D modlarını temsil etmektedir. G bandı, sp^2 bağlı karbona karşılık gelen E2g merkez bölgesinden kaynaklanırken, D bandı kenarları ve düzensiz katmanları temsil etmektedir [191, 192]. 650 cm^{-1} , 376 cm^{-1} ve 319 cm^{-1} dolaylarında görülen pikler ise α - MnO_2 'e ait karakteristik piklerdir [151].



Şekil 7.9. Grafen / % 30 α - MnO_2 katot çevrim öncesi ve çevrim sonrası Raman spektrum grafiği.

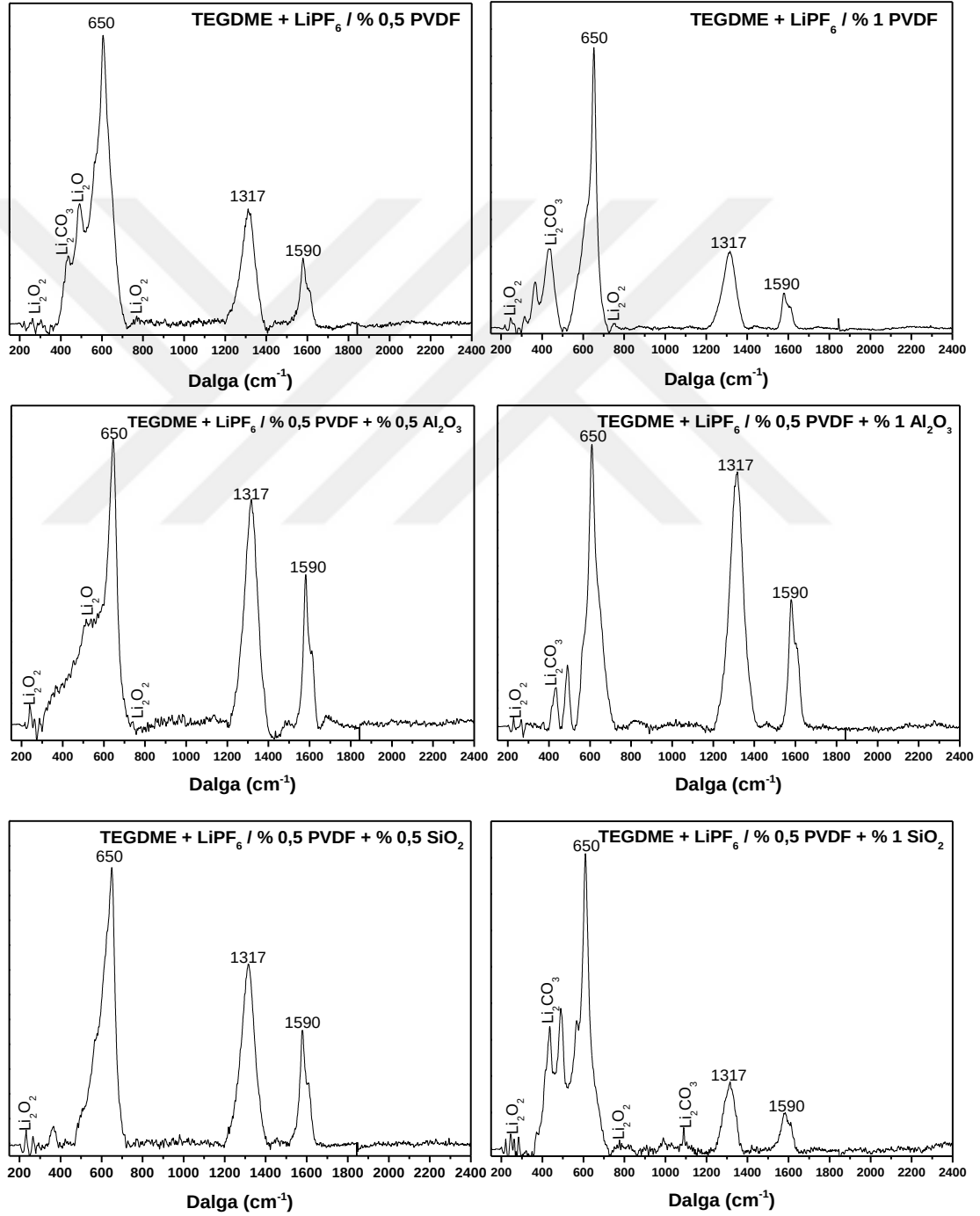
Li_2O_2 'ye ait peroksit tipi O-O bağlanmasına ait tipik pikler $250\text{-}300$ ve $790\text{-}805\text{ cm}^{-1}$ bandlarında ve oluşabilecek bir diğer süperoksit olan LiO_2 'ye ait raman pikleri yaklaşık 1130 bandlarında görülmektedir. Li_2O ve elektrolit dekompozisyonu sonucu oluşan Li_2CO_3 gibi reaksiyon yan ürünlerine ait pikler sırasıyla 530 cm^{-1} ve $430 - 1090\text{ cm}^{-1}$ civarında oluşmaktadır [134].

İlavesiz elektrolit ile hazırlanan pil hücresine ait katot yüzeyinde gerçekleştirilen Raman analizine ait Şekil 7.9.'da verilen spektrum incelendiğinde, Li_2O_2 ile beraber Li_2CO_3 ve Li_2O gibi yan ürünlerin de oluştuğu görülebilmektedir. Eter içeren elektrolitler, süperoksit radikal saldırılarına karşı oldukça stabil olsa da tetraglim bazlı elektrolitler, $4,5\text{ V}$ 'a kadar yüklenen hücrelerde parçalanarak Li_2CO_3 oluşumuna yol açabilmektedir. Ayrıca, karbon bazlı elektrotların, $3,5\text{ V}$ üzerinde şarj edilmesi esnasında, bozularak Li_2CO_3 oluşturabileceği daha önceki çalışmalarda da bildirilmiştir [56, 115, 197]. Dolayısıyla hava katodunda oluşan Li_2CO_3 fazının karbonun kısmen ayrışmasına ve elektrolit bozunmasından kaynaklanmasına atfedilmiştir.

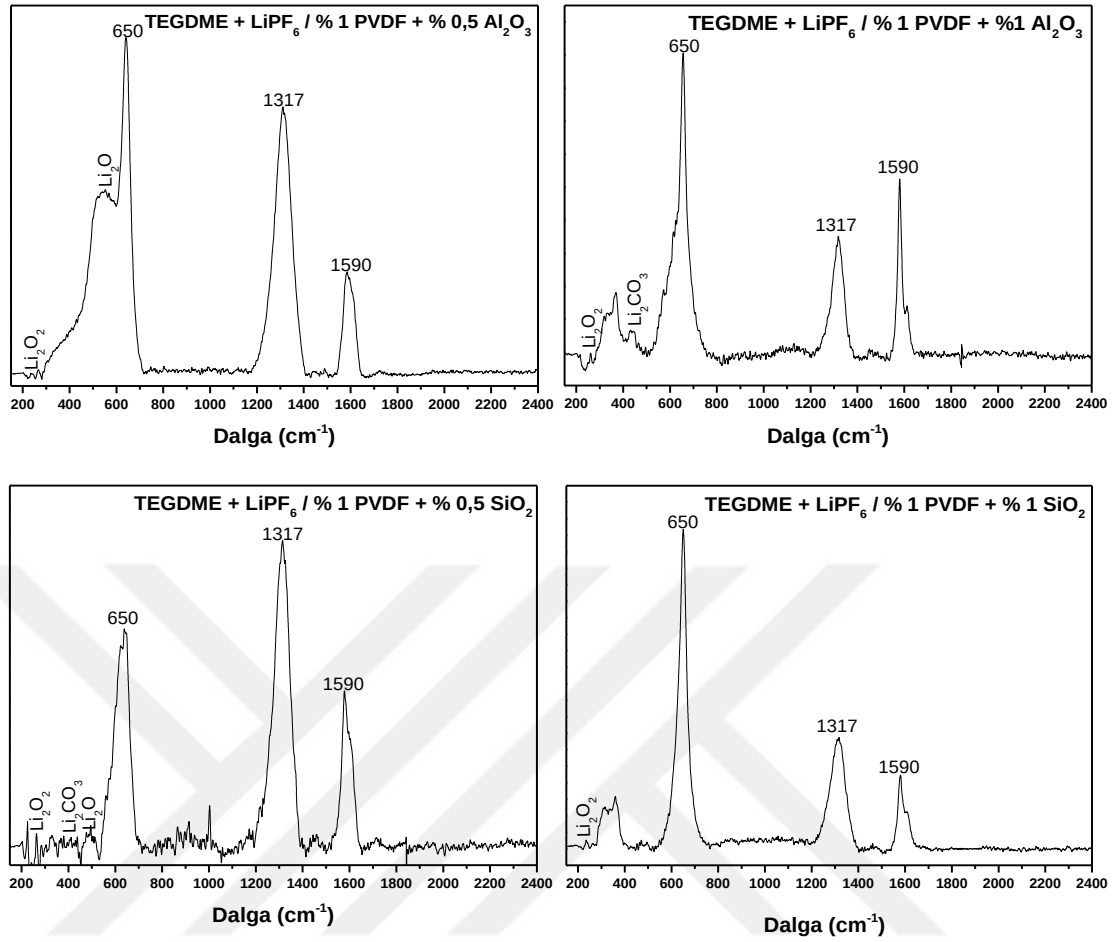
Ayrıca, farklı elektrolitlerle hazırlanmış pil hücrelerine ait raman spektrumlarının çoğunda, deşarj sonrası Li_2O oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir. Li^+ katyonu Lewis asidi olarak bilinirken, süperoksit (O_2^-) anyonu nispeten büyük yarıçapı ve düşük şarj yoğunluğu nedeniyle zayıf bir Lewis bazı olarak bilinmektedir. Lu ve arkadaşları [198] tarafından da rapor edildiği gibi, süperoksit anyonu, TEGDME + LiPF_6 çözeltilerindeki sert Lewis asidi Li^+ için düşük birleşme eğilimine (afinite) sahiptir. Ayrıca, kuvvetli asit zayıf baz teorisine göre, özellikle TEGDME esaslı elektrolitlerde, peroksit anyonu bir defa oluştuğunda, kararlı bir O^{2-} indirgeme ürünü olan Li_2O_2 üretmek için sert Lewis asidi Li^+ ile birleşeceği farklı çalışmalarda belirtilmiştir. Bu nedenle, Li_2O oluşumunun hücrelerin kapasitesi açısından dezavantaja neden olamayacağı sonucu elde edilmektedir [199-202].

İlaveli pil hücrelerinde kullanılan katotlara ait Raman spektrumları Şekil 7.10.'da gösterilmektedir. Raman spektrumları incelendiğinde her hücrede deşarj ürünü olarak Li_2O_2 oluştuğu piklerden anlaşılabilmektedir. %0,5 ve %1 PVDF ilaveli pil hücrelerine ait spektrumlarda Li_2O_2 'ye ait 250 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} bandındaki her iki

pikin de varlığı gözlenmektedir. Yüksek elektron çekme yeteneği ile anodik olarak stabil olan PVDF, dielektrik sabitinin tuzun daha fazla iyonlaşmasına neden olması ve dolayısıyla daha yüksek yük taşıma kapasitesine izin vermesi dolayısıyla, polimer piller için umut vaat eden bir konakçı olarak görev yapmaktadır. PVDF ilavesi ile pil hücrelerinde görülen Li_2O_2 piklerindeki artış, PVDF'in bu iyileştirici özelliğinden ileri gelmektedir [203].



Şekil 7.10. İlaveli pil hücrelerinde kullanılan katotlara ait Raman spektrum grafikleri.



Şekil 7.10. devamı İlaveli pil hücrelerinde kullanılan katotlara ait Raman spektrum grafikleri.

%0,5 ve %1 PVDF ilave edilmiş pil hücrelerine, %0,5 ve %1 SiO₂ ve Al₂O₃ ilavesi ile hazırlanmış pil hücrelerine ait Raman spektrumları Şekil 7.10.'da verilmiştir. İnorganik ilaveler, amorf (kristal olmayan katı yapılar) yapı elde edilmesini sağladığı ve polimerlerin kristalleşme sıcaklığını arttırdığından, elektrolitlerin iletkenliklerini artırıcı etki göstermektedir. Wiczorek ve Florjanczyk PEO + LiClO₄ içerisine α -Al₂O₃ katkı maddesi ilave ederek, iyonik iletkenliğin yalnızca polimer-tuz-elektrolit sisteminin amorf fazında gerçekleştiğini rapor etmiştir [204]. Bu tez çalışmasında da inorganik seramik α -Al₂O₃ ve SiO₂ nanopartiküllerin elektrolitlere ilave edilmesi ile hazırlanan pil hücrelerine ait sonuçlar incelendiğinde, partiküllerin kristalleşme kinetiğini inhibe ederek, amorf fazı teşvik ettiği ve katı plastikleştirici olarak davrandığı galvanostatik çevrim testleri de incelendiğinde görülebilmektedir. Böylece artan kararlılık, amorf PVDF yapısından ve hem iyonik iletkenliğin hem de Li metal anotun korunmasından ileri gelmektedir. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolite ait Raman

spektrumunda gözlenen gürültü, empedans analizinde görülen yüksek direnç ile uyum göstermektedir. Söz konusu elektrolit kombinasyonuna ait pil hücresinin galvanostatik çevrim testleri sonucunda ilk çevrimden sonra ikinci çevrimde pil kapasitesinin düştüğü, ancak devam eden çevrimler boyunca pil kapasitenin stabil devam ettiği görülmektedir. İlk çevrim neticesinde oluşan SEI tabakası, katot yüzeyinde koruyucu bir katman görevi görmüş ve pil performansının stabil devam etmesini sağlamıştır. SEI katmanının oluşmasından kaynaklı katot direnci yüksek çıkarken, Raman analizi neticesinde de katot yüzeyinde farklı reaksiyon ürünleri olduğu ancak bunlar ilk çevrimde oluşarak katot yüzeyini koruyucu bir görev üstlendiği, gerçekleştirilen tüm test sonuçları bir arada incelendiğinde görülebilmektedir.

7.2. Yaşam Döngüsü Analizi Sonuçları

Batarya ağırlıkları, enerji yoğunlukları ve kaynaktan-tekere enerji gereksinimleri elde edilen YDA sonuçlarında oldukça etkili olmaktadır. Elde edilen sonuçların rahatça mukayese edilebilmesi bakımından, batarya özellikleri arasındaki farklılıkların bilinmesi önemlidir. Bu nedenle, seçili bataryalara ait özellikler Tablo 7.2.'de özetlenmiştir.

Sürüş etkisi, kaynaktan tekere enerji gereksinimi ile aracın kullanılacağı ülkenin kWh enerji üretimi başına CO₂ salınımının çarpımı ile bulunmaktadır. Batarya ağırlığını taşımak için gerekli ekstra güç ihtiyacı ve şarj/deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı sürüş etkisine dahildir. Özellikle 2021 yılından itibaren binek araçlarda 95 gr CO₂-eş/km olarak uygulanacak Avrupa birliği standardını karşılamak için teknolojinin değerlendirilmesinde önemli bir parametredir [147].

Tez çalışması kapsamında modellenen bataryalar, Nissan Leaf aracı ve bataryası dikkate alınarak modellenmiştir. Nissan Leaf orijinal bataryasının kaynaktan-tekere enerji ihtiyacı 0,186 kWh/km'dir [148]. Dolayısı ile bu aracın Türkiye şartlarında kullanılması sonucu oluşacak emisyon değeri 132,62 gr CO₂-eş/km'dir. Tablo 7.2.'deki sürüş etkisi sonuçları standartların üzerinde olmakla beraber, üretim teknolojilerinin gelişmesi ve ticari üretim ile lityum hava bataryaların gelecekte,

günümüzde elektrikli araçlarda kullanılan bataryadan daha düşük emisyon değerlerine ulaşılabilceği açıktır.

Tablo 7.2. Seçili bataryalara ait önemli özellikler.

	%1 PVDF	%1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃	%1 PVDF + %0,5 SiO ₂
Batarya Ağırlığı, kg	157	213,87	108
Hücreler, kg	81,95	111,64	56,38
BYS+Paket.+Soğ., kg	75,04	102,23	51,62
Enerji yoğunluğu, Wh/kg	160	116,93	230
Kay-tek, kWh/kg	0,21	0,17	0,17
Sürüş etkisi, gr CO₂- eş/km	150	121	121
Çevrim verimi	%76	%96	%94

7.2.1. Küresel ısınma potansiyeli (KIP)

Karbondioksit (CO₂) ve diğer sera gazları atmosferde birikerek sera etkisi yaratmakta, sonuç olarak sıcaklık artışları ve iklim değişimi gözlenmektedir. Küresel ısınma potansiyeli (Global warming potential-GWP), Dünya sıcaklık artışına katkıda bulunan kimyasalların, CO₂ eşdeğeri cinsinden ifadesidir. Küresel ısınma ve iklim değişimi etki miktarları, havaya salınan sera gazı emisyon kütlesi ve KIP denklik faktörü kullanılarak hesaplanmaktadır. KIP denklik faktörü, bir kimyasalın referans kimyasal CO₂ ile mukayese edildiğinde, atmosferik ömür ve radyasyon miktarı göz önünde bulundurularak küresel ısınmaya olan katkısının bir tahminidir. Referans kimyasal CO₂'ye göre hesaplama yapıldığından, KIP sonuçları karbondioksit eşdeğeri cinsinden ifade edilmektedir [138]. Bu çalışmada, KIP hesaplaması için metot CML-IA baseline V3.01/EU25 kullanılmıştır.

Bir kimyasalın KI etkisini hesaplamak için denklem (7.1) kullanılmaktadır:

$$IS_{KI} = EF_{KIP} \cdot Amt_{GG} \quad (7.1)$$

IS_{KI} ; sera gazının fonksiyonel birim başına küresel ısınma etki potansiyeli (kg CO₂-eşdeğeri),

EF_{KIP} ; sera gazı için KIP denklik faktörünü (CO_2 -eşdeğeri, 100 yıllık zaman boyunca),

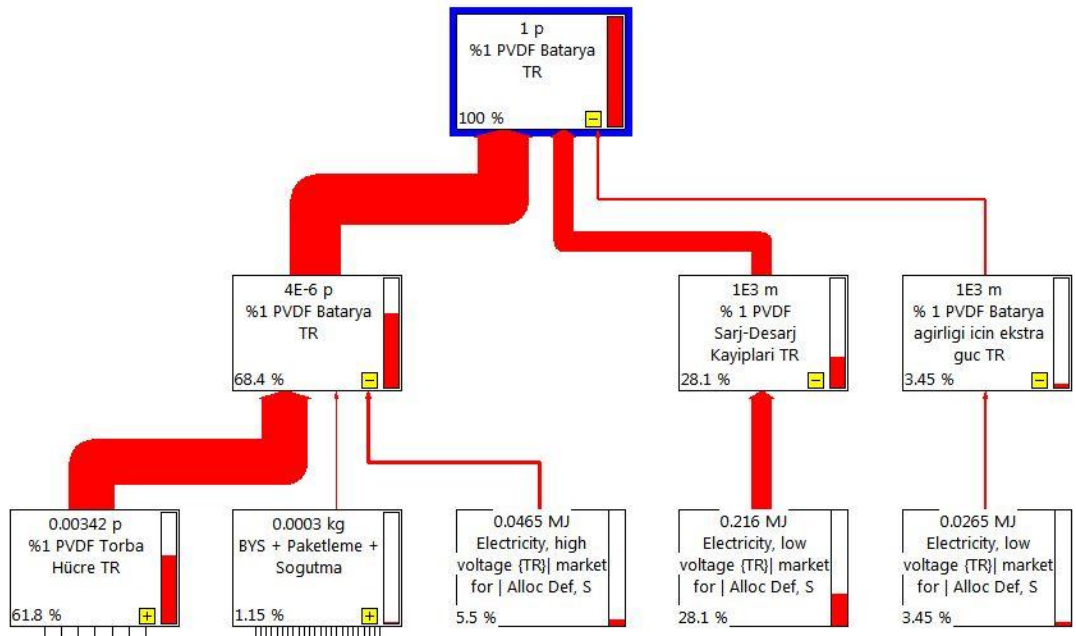
Amt_{GG} ; fonksiyonel birim başına havaya salınan sera gazı (greenhouse gas-GG) emisyon (kg) miktarını ifade etmektedir.

Seçili bataryalara ait KIP sonuçları Tablo 7.3.'de özetlenmiştir. Tablo 7.2. incelendiğinde, en yüksek KIP etkisine sahip bataryanın, toplam 158 gr CO_2 -eş/km değerine sahip, %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 elektrolit kompozisyonu ile modellenen batarya olduğu görülmüştür. %1 PVDF ile mukayese edildiğinde yüksek çevrim verimine rağmen, düşük enerji yoğunluğuna (Tablo 7.2.) sahip olması çevresel açıdan daha riskli bir batarya elde edilmesine sebep olmuştur. Toplam 83,5 gr CO_2 -eş/km sonucu ile %1 PVDF + %0,5 SiO_2 elektrolit kompozisyonu ile modellenen batarya en düşük KIP etkisine sahiptir. Elektrokimyasal testler neticesinde elde edilen yüksek enerji yoğunluğu ve çevrim verimi, bu bataryayı çevresel açıdan avantajlı konuma geçirmiştir. Bataryaların KIP etkilerini daha iyi anlayabilmek için, proses aşamalarının küresel ısınma potansiyeline olan katkılarının incelenmesi önemlidir. Bu amaçla, Şekil 7.11., Şekil 7.15. ve Şekil 7.16.'da her bir bataryaya ait küresel ısınma potansiyel sonuçlarına proseslerin katkısı yüzde bazında verilmiştir.

Tablo 7.3. Seçili bataryalara ait KIP verileri (kg CO_2 -eş/km).

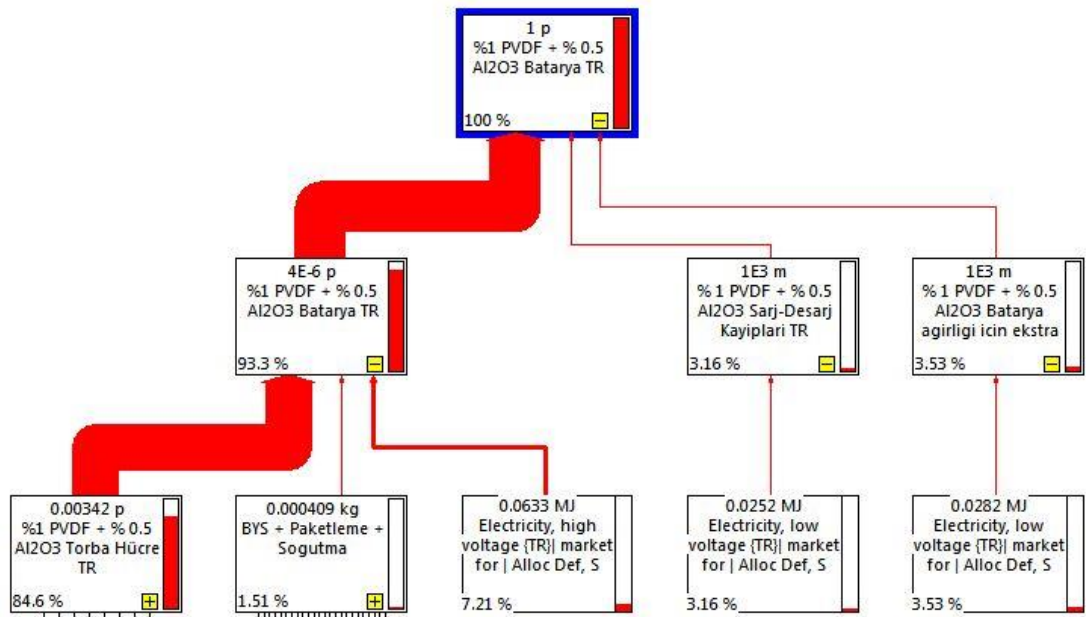
	%1 PVDF	%1 PVDF + %0,5 Al_2O_3	%1 PVDF + %0,5 SiO_2
Üretim	0,104	0,147	0,0733
Pil hücresi üretimi	0,0939	0,133	0,0664
BYS + paketlenme + soğutma	0,00175	0,00239	0,00121
Kullanma	0,048	0,0105	0,0102
Şarj-deşarj kayıpları	0,0428	0,00499	0,00713
Batarya ağırlığını taşımak için ekstra güç	0,00524	0,00557	0,00307
TOPLAM	0,152	0,158	0,0835

%1 PVDF elektrolit kompozisyonu ile modellenmiş bataryanın Toplam 152 gr CO₂-eş/km küresel ısınma potansiyelinin yüzde %61,8'i katot üretimi için laboratuvar ortamında harcanan elektrikten kaynaklanmaktadır. Özellikle grafen oksit oluşumu esnasında ihtiyaç duyulan yüksek enerji gereksinimi nedeniyle km başına 48,6 gr CO₂ emisyon salınımı gerçekleşmektedir. Bataryaların yaşam döngüsü analizine ait literatür çalışmaları incelendiğinde, üretim aşamasının çevresel etkilerin baskın olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, bileşik ve malzeme sentezi esnasında gerçekleşen enerji kullanımıdır [205]. Zackrisson ve arkadaşları [102], lityum hava pillerin mevcut ve gelecekte elde edilmesi beklenen performansının karşılaştırıldığı bir yaşam döngüsü çalışması gerçekleştirmiştir. Çalışmalarında küresel ısınma potansiyeline en yüksek etkinin batarya üretiminden kaynaklandığını bulmuşlardır. Ancak, bataryanın ticari üretime geçmesiyle beraber daha düşük elektrik tüketimi ile daha yüksek miktarda malzeme üretililebilecektir. Başlangıçta üretimden kaynaklı CO₂ emisyonu yaklaşık 300 gr CO₂-eş/km iken (Avrupa elektrik ortalaması kullanılarak hesaplanmış emisyon değeri), bu değer ticari üretim neticesinde 26 grama kadar düşeceği, bu sebeple batarya kullanımının etkisinin baskın hale geleceği çalışmada belirtilmiştir [102].



Şekil 7.11. %1 PVDF batarya KIP sonuçlarına proses katkıları (kg CO₂-eş/km).

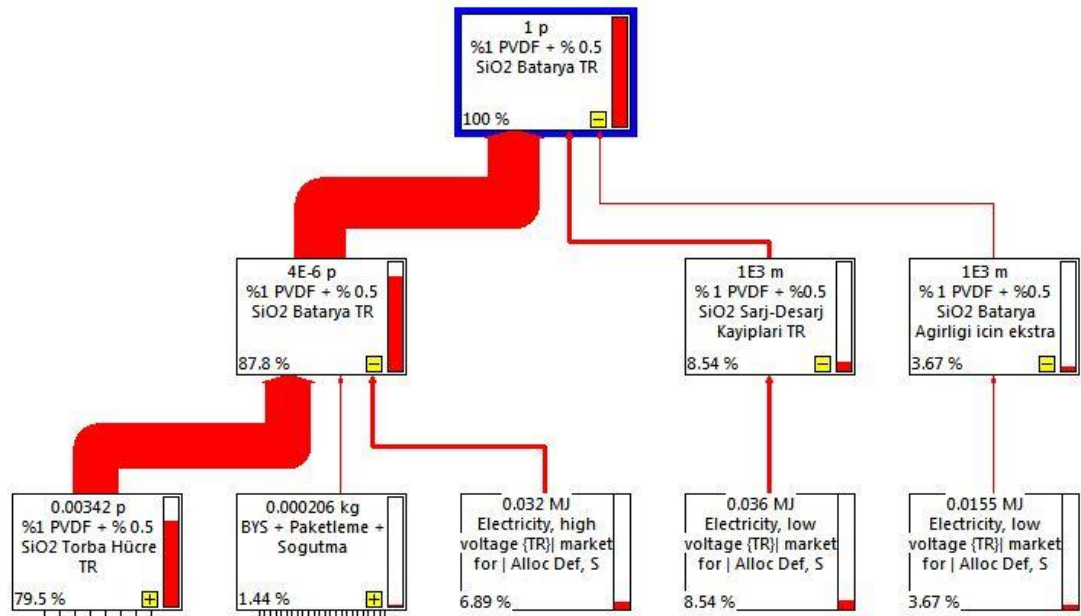
Batarya kullanımından kaynaklı KIP 48 gr CO₂-eş/km olarak elde edilmiştir. Diğer bataryalara kıyasla yüksek olan kullanım kaynaklı etki, bataryanın çevrim veriminin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle şarj-deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı, diğer bataryalara göre yüksek olmakta, dolayısı ile km başına düşen CO₂ emisyon miktarı da artmaktadır. Şekil 7.11. incelendiğinde %1 PVDF CO₂ emisyonlarının katot aktif malzeme üretiminden sonra, %28,1 ile en fazla şarj-deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güçten kaynaklandığı gözlenmektedir.



Şekil 7.12. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ batarya KIP sonuçlarına proses katkıları (kg CO₂-eş/km).

%1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ elektrolit kompozisyonuna göre modellenmiş batarya, %1 PVDF elektrolit kompozisyonuna göre modellenmiş batarya ile mukayese edildiğinde daha düşük enerji yoğunluğuna, ancak daha yüksek çevrim verimine sahiptir. Daha düşük enerji yoğunluğuna sahip olması sebebiyle, bataryada ihtiyaç duyulan gücü karşılayabilmek için pil hücresi üretiminde daha fazla katot aktif malzeme kullanılmıştır. Katot aktif malzeme miktarının artması, üretimden kaynaklı CO₂ emisyonunun artmasına da neden olmuştur. %1 PVDF için pil hücresi üretiminden kaynaklı km başına CO₂ emisyonu 93,9 gr iken, %0,5 Al₂O₃ katkılı bataryada pil hücresi üretiminden kaynaklı emisyon 133 gr CO₂-eş/km olarak elde edilmiştir. Bu değer toplam CO₂ emisyonunun %84,6'sını oluşturmaktadır. Artan üretim emisyonuna rağmen, %1 PVDF bataryada görülen yüksek kullanım etkisi, %0,5 Al₂O₃

bataryada 10,5 gr CO₂-eş/km değerine gerilemiştir. Çevrim veriminin artması, şarj-deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacının düşmesini, dolayısıyla CO₂ emisyonunun da azalmasını sağlamıştır. Ancak düşük enerji yoğunluğundan dolayı %0,5 Al₂O₃ batarya en yüksek CO₂ emisyonuna sahip batarya olarak tespit edilmiştir. Enerji yoğunluğu yeterince yüksek olmadan bir bataryanın yüksek çevrim verimine sahip olmasının, çevresel açıdan bir avantaj olmadığı, elde edilen sonuçlardan açıkça görülebilmektedir.



Şekil 7.13. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya KIP sonuçlarına proses katkıları (kg CO₂-eş/km).

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolit kompozisyonuna göre modellenmiş batarya, seçilen bataryalar içerisinde enerji yoğunluğu en yüksek bataryadır. Yüksek enerji yoğunluğu sayesinde, diğer seçili bataryalara göre, ihtiyaç duyulan gücü sağlamak için kullanılan katot aktif malzeme miktarı daha düşüktür. Bu, %1 PVDF için 93,9, %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ için 133 gr CO₂-eş/km olan pil hücresi üretim emisyonlarının, %1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya için 66,4 gr CO₂-eş/km değerine düşmesini sağlamıştır. %0,5 Al₂O₃ katkılı bataryaya göre daha düşük çevrim verimine sahip olmasına karşın hafif yapıda olması, batarya kullanımından kaynaklı bir emisyon artışına sebep olmamıştır. %0,5 Al₂O₃ bataryada şarj-deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güçten kaynaklı emisyon 4,99 iken, bu değer %0,5 SiO₂ batarya için 7,13 gr CO₂-eş/km'dir. Batarya ağırlığını taşımak için gerekli ekstra güçten kaynaklı emisyonlar ise %0,5 Al₂O₃ ve

%0,5 SiO₂ bataryalar için sırasıyla 5,57 ve 3,07 gr CO₂-eş/km olarak bulunmuştur. Küresel ısınma potansiyeli açısından bataryalar incelendiğinde, yüksek enerji yoğunluğunun yanı sıra, yüksek çevrim verimi önem arz etmektedir. Bataryanın hafifliği, üretim aşamasında da kullanım aşamasında da çevre etki potansiyellerini düşürebilmek açısından büyük avantaj yaratabilmektedir.

Temporelli ve arkadaşları, 2020 yılında gerçekleştirdikleri bir çalışmada, petrol ve dizel kullanılan içten yanmalı motorlu araçlarla, 40 kWh batarya kapasitesine sahip, 210000 km mezilli bir aracın km başına CO₂ eşdeğeri cinsinden emisyon mukayeselerini vermiştir. Dizel, petrol ve elektrikli araçlar için emisyon değerleri sırasıyla 286,1, 330 ve 196,7 gr CO₂-eş/km olarak bildirilmiştir. Elektrikli araçların çevresel anlamda daha avantajlı olduğu bu çalışmadan da görülebilmektedir [205]. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolit kompozisyonu ile hazırlanan bataryanın emisyon değeri 83,5 gr CO₂-eş/km olarak bulunmuştur. Çalışmalar arasında sistem sınırları, batarya kapasiteleri gibi birtakım farklılıklar olmakla beraber, üzerinde çalışılan bataryaların geliştirilerek ticarileşmesi durumunda, fosil yakıtlarla çalışan içten yanmalı motorlu araçlara alternatif olabileceği açıktır.

EPA tarafından 2013 yılında yapılan elektrikli araçlar için lityum iyon batarya kullanımının yaşam döngüsü analizi gerçekleştirilmiştir. Fonksiyonel birimi “1 km başına çevre etkisi” olan çalışmada, farklı lityum iyon batarya teknolojilerinin elektrikli (EV) ve şarj edilebilir hibrit araçlar (PHEV) için üretimi ve kullanımı sonucu oluşan küresel ısınma potansiyelleri incelenmiştir. Tablo 7.4.’ de farklı bataryaların EV ve PHEV için km başına CO₂ eşdeğeri cinsinden emisyon değerleri verilmiştir. Tabloda verilen sonuçlar sadece üretim ve kullanımı içermektedir ve geri dönüşüm verileri dahil edilmemiştir [138].

Tablo 7.4. Farklı lityum iyon batarya teknolojilerinin EV ve PHEV için KIP etkisi (gr CO₂-eş/km) [138].

Batarya Tipi	EV	PHEV
LiMnO ₂	137	175
Li-NCM	149	-
LiFePO ₄	155	180
Ortalama	147	176

2018 yılında Kukreja tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada, “1 km başına çevre etkisi” fonksiyonel birimi kullanılarak, içten yanmalı motorlu Ford Focus ve elektrikli Mitsubishi i-MiEV araçların KIP etkileri araştırılmıştır. Ford Focus için elde edilen emisyon değeri 392 gr CO₂-eş/km iken, Mitsubishi i-MiEV için bu değer 203 gr CO₂-eş/km’ye kadar düşmüştür. Ford Focus için elde edilen emisyon değerinin %65’i kullanımdan kaynaklanırken, Mitsubishi için kullanımdan kaynaklı etki toplamın %1,3’ü kadardır. Mitsubishi için elde edilen emisyon değerinde baskın kategori ham madde eldesinin, bunun nedeni elektrikli araçlar için üretilen lityum iyon bataryalarda nikel ve diğer metallerin yaygın bir şekilde kullanılmasıdır [139].

Literatür çalışmaları, farklı sistem sınırlarına, araç ağırlıklarına, batarya tiplerine sahip olmaları ve elektrik üretim yöntemleri, dolayısıyla elektrik üretimi için CO₂ emisyonları farklı ülkelerde bataryaların ve araçların üretilmesi-kullanılması gibi nedenlerden dolayı oldukça değişiklik göstermektedir. Ancak, örnek verilen çalışmalarda da görülmektedir ki, elektrikli araçlar içten yanmalı motorlu araçlara göre çevresel zararın minimize edilebilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Mevcut tez çalışması kapsamında YDA gerçekleştirilen bataryalar da bu verilerle mukayese edildiğinde, henüz üzerindeki çalışmaların çok başında olunan lityum hava bataryaların, gelecekte daha yüksek kapasite ve çevrim verimine ulaşması ile mevcut pek çok batarya teknolojisinden daha düşük çevresel etkiye sahip olacağı öngörülebilmektedir. Zackrisson ve arkadaşları 2016 yılında yaptıkları çalışmalarında, günün şartlarında 2700 Wh/kg enerji yoğunluğu ve %66 şarj/deşarj verimine sahip lityum hava bataryanın, 318 gr CO₂-eş/km KIP etkisine sahip olduğunu belirtmiştir. Ancak ilerleyen süreçte lityum hava bataryaların teorik kapasitesine ulaşması sağlanırsa 10800 Wh/kg enerji yoğunluğuna ve %80 şarj/deşarj verimine sahip olmasını beklenmektedir. Bu şekilde KIP etkisinin 26 gr CO₂-eş/km değerine kadar düşeceği yapılan çalışmada belirtilmiştir [102].

7.2.2. Abiyotik kaynakların tüketim potansiyeli (AKTP)

Abiyotik kaynakların tüketim potansiyeli (AKTP), bir malzemenin ya da enerji akışının üretimi sırasında yenilenemeyen kaynak tükenmesi potansiyelinin bir ölçüsüdür. Bu ölçü, çıkartma hızının malzemenin global rezervinin karesine oranının,

değerli ağır metal antimonun (Sb) yine aynı oranına bölünmesi ile bulunmaktadır. Her bir birim kütlenin etkisi, doğrudan kaynak tükenme oranı ve dolaylı olarak malzemenin bolluğu ile ilgilidir. AKTP, (7.2) ve (7.3)' de gösterilen denklemler aracılığı ile hesaplanmaktadır [138]:

$$EF_{AKTP} = \frac{DR/R^2}{DR_{Sb}/R_{Sb}^2} \quad (7.2)$$

EF_{AKTP} ; malzemenin abiyotik kaynakları tüketme potansiyeli (birimsiz),

DR ; malzemenin global çıkarma hızı (kg/yıl),

R ; malzemenin global rezervi (kg),

DR_{Sb} ; referans malzemenin global çıkarma hızı, antimon (kg/yıl),

R_{Sb} ; referans malzemenin global rezervi, antimon (kg), ifade etmektedir.

$$IS_{AKT} = EF_{AKTP} \cdot Amt \quad (7.3)$$

IS_{AKT} ; malzemenin fonksiyonel birim başına abiyotik kaynak tüketim potansiyeli(kg antimon-eşdeğeri),

Amt ; fonksiyonel birim başına düşen çıkarılan malzeme (kg) miktarını ifade etmektedir.

%1 PVDF, %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 ve %1 PVDF + %0,5 SiO_2 bataryaların abiyotik kaynakları tüketim potansiyellerine ait proses katkılarına ait bilgiler sırasıyla Şekil 7.14., 7.15. ve 7.16.'da verilmiştir. Ayrıca Tablo 7.5. bataryalara ait AKTP sonuçlarını kategori bazında göstermektedir.

Tüm sonuçlar incelendiğinde, bataryaların AKTP etkileri arasında göze çarpan farklılık, bataryalarda kullanılan farklı elektrolit içeriklerine bağlı olarak, bataryaların farklı enerji yoğunluğu, çevrim verimi ve dolayısıyla farklı ağırlıklara sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Tablo 7.5.'deki sonuçlar incelendiğinde AKTP etkisi en yüksek batarya kombinasyonunun %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 kullanılarak modellenen batarya olduğu gözlenmektedir. SiO_2 kullanılarak üretilen bataryaya ait

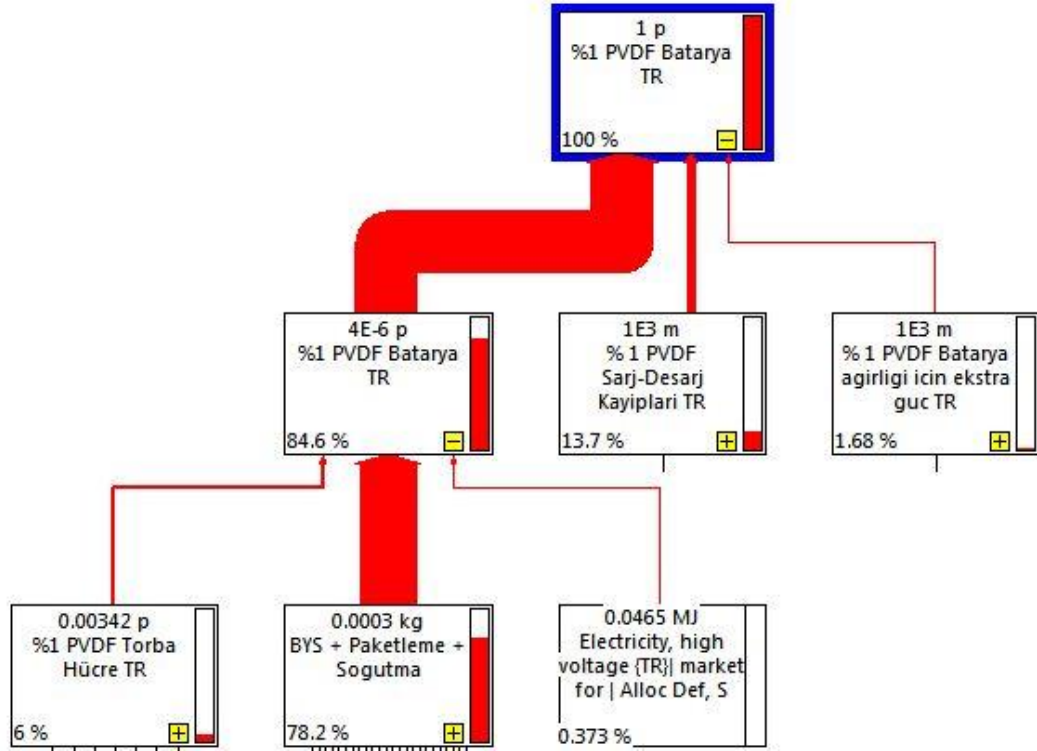
sonuçlar ise en düşük AKTP etkisini göstermektedir. Bunun nedeni, %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 bataryanın Tablo 7.2.'de de gösterildiği gibi en düşük enerji yoğunluğuna sahip batarya olmasıdır. %1 PVDF bataryaya göre daha yüksek verime sahip olsa da düşük enerji yoğunluğundan dolayı daha ağır bir batarya olması ve dolayısı ile batarya üretimi için daha fazla BYS+paketlenme+soğutma malzemesi kullanılması, %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 bataryanın AKTP etkisinin bir miktar daha yüksek olmasına neden olmuştur.

Tablo 7.5. Seçili bataryalara ait AKTP verileri (kg Sb-eş/km).

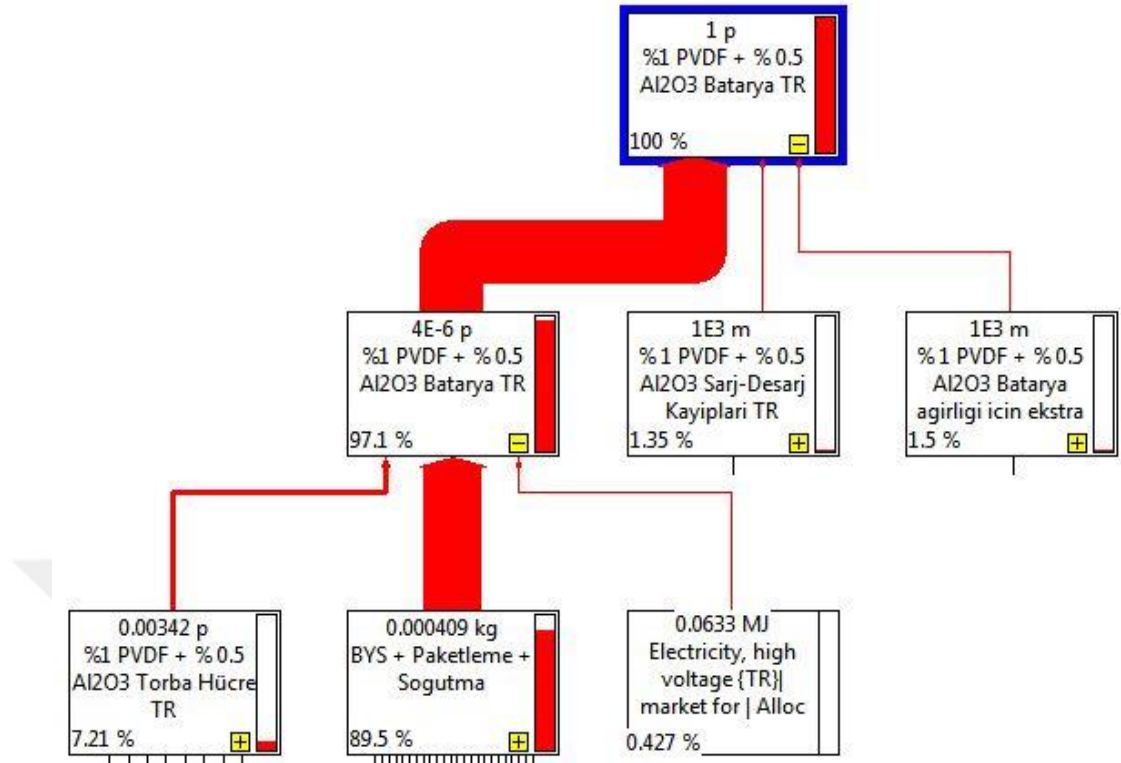
	%1 PVDF	%1 PVDF + %0,5 Al_2O_3	%1 PVDF + %0,5 SiO_2
Üretim	1,84E-7	2,51E-7	1,27E-7
Pil hücresi üretimi	1,3E-8	1,89E-8	9,29E-9
BYS + paketlenme	1,7E-7	2,31E-7	1,17E-7
+ soğutma			
Kullanma	3,35E-8	7,4E-9	7,1E-9
Şarj-deşarj	2,98E-8	3,48E-9	4,97E-9
kayıpları			
Batarya ağırlığını	3,65E-9	3,89E-9	2,14E-9
taşımak için ekstra			
güç			
TOPLAM	2,17E-7	2,58E-7	1,34E-7

%1 PVDF + %0,5 SiO_2 batarya ise yüksek verimi ve enerji yoğunluğu ile diğer bataryalarla mukayese edildiğinde düşük AKTP etkisine sahiptir. %1 PVDF batarya Tablo 7.5.'te verildiği gibi toplamda 2,17E-7 kg Sb-eş/km AKTP etkisine sahiptir. Bunun, BYS+paketlenme+soğutma sistemlerinden ileri gelen AKTP etkisi Şekil 7.14.'te %78,2 olarak gösterilmektedir. Batarya kontrol sistemleri ve paketlemelerden ileri gelen bu etkinin %62,9'u elektronik bileşenlerden kaynaklanırken, katot aktif malzeme üretiminin toplam AKTP içerisindeki payı %6'dır. Katot üretiminden kaynaklı AKTP etkisi, özellikle laboratuvar ortamında grafen sentezi esnasında ihtiyaç duyulan yüksek enerji kullanımından kaynaklanmaktadır. 2,58E-7 kg Sb-eş/km AKTP etkisine sahip %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 bataryanın katot üretiminden ileri gelen etki, toplamın %7,21'ine eşdeğerdir. Elektronik bileşenler ise toplamın %72'sini

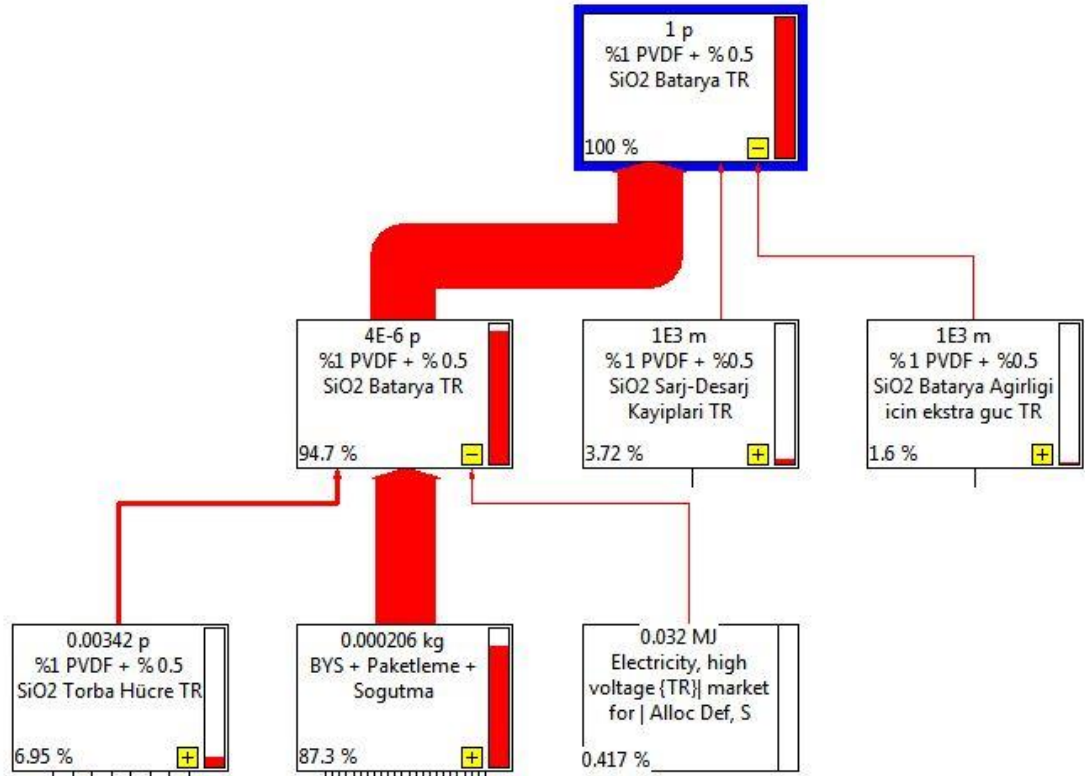
oluşturmaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu ve çevrim verimi ile en düşük batarya ağırlığına sahip %1 PVDF + %0,5 SiO₂ bataryanın toplam AKTP etkisi $1,34E-7$ kg Sb-eş/km'dir. Bunun %70,3'ü elektronik bileşenlerden, %6,95'i ise katot aktif malzeme üretiminden kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.14. %1 PVDF Batarya AKTP sonuçlarına proses katkıları (kg Sb-eş/km).



Şekil 7.15. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ batarya AKTP sonuçlarına proses katkıları (kg Sb-eş/km).



Şekil 7.16. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ Batarya AKTP sonuçlarına proses katkıları (kg Sb-eş/km).

7.2.3. İnsan toksisitesi

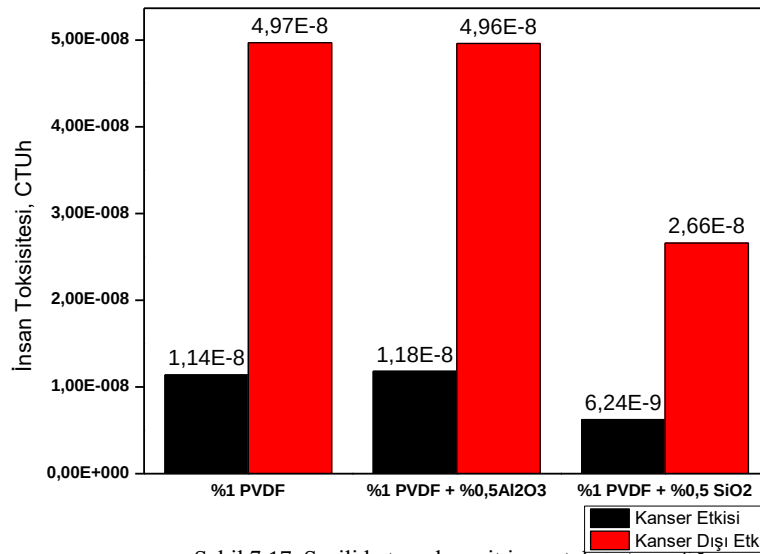
Küresel ısınma gibi diğer etki kategorilerinin aksine, USEtox'taki etki kategorilerinde referans madde kullanılmamaktadır. Bunun yerine karakterizasyon faktörleri, emisyonların insan sağlığı üzerindeki etkileri, kg emisyon başına karşılaştırmalı toksik birimler (comparative toxic units-CTU) olarak ifade edilmektedir. İnsan toksisitesi etkileri için CTU_h, yayılan kimyasalın kütle birimi başına toplam insan popülasyonunda morbiditede (hasta vakalarının sayısı) tahmini artışı ifade eder. Simapro'da karakterizasyon faktörleri CTU_h olarak raporlanmaktadır. USEtox, hem yutma maruziyetine hem de soluma maruziyetine bağlı toksisiteyi dikkate almaktadır. Kanserojen ve kanserojen olmayan (kanser ve kanser dışı) insan toksisite etkileri için karakterizasyon faktörleri mevcuttur [138, 159].

$$IS_{HT} = CF_{HT} \cdot Amt_{HTC} \quad (7.4)$$

IS_{HT} ; kimyasalın (vakaların) fonksiyonel birim başına insan toksisite (HT) potansiyeli için etki puanını,

CF_{HT} ; kimyasal (vaka) için HT karakterizasyon faktörünü,

Amt_{HTC} ; fonksiyonel birim başına havaya, toprağa ve/veya suya salınan insan için toksik kimyasal miktarını ifade etmektedir.



Şekil 7.17. Seçili bataryalara ait insan toksisite grafiği.

Tablo 7.6. Seçili bataryalara ait insan toksisitesi - kanser etkisi verileri (CTUh).

	%1 PVDF	%1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃	%1 PVDF + %0,5 SiO ₂
Üretim	7,71E-9	1,09E-8	5,46E-9
Pil hücresi üretimi	6,68E-9	9,54E-9	4,75E-9
BYS + paketlenme	4,4E-10	6E-10	3,03E-10
+ soğutma			
Kullanma	3,671E-9	8,08E-10	7,79E-10
Şarj-deşarj	3,27E-9	3,82E-10	5,45E-10
kayıpları			
Batarya ağırlığını	4,01E-10	4,26E-10	2,34E-10
taşımak için ekstra			
güç			
TOPLAM	1,14E-8	1,18E-8	6,24E-9

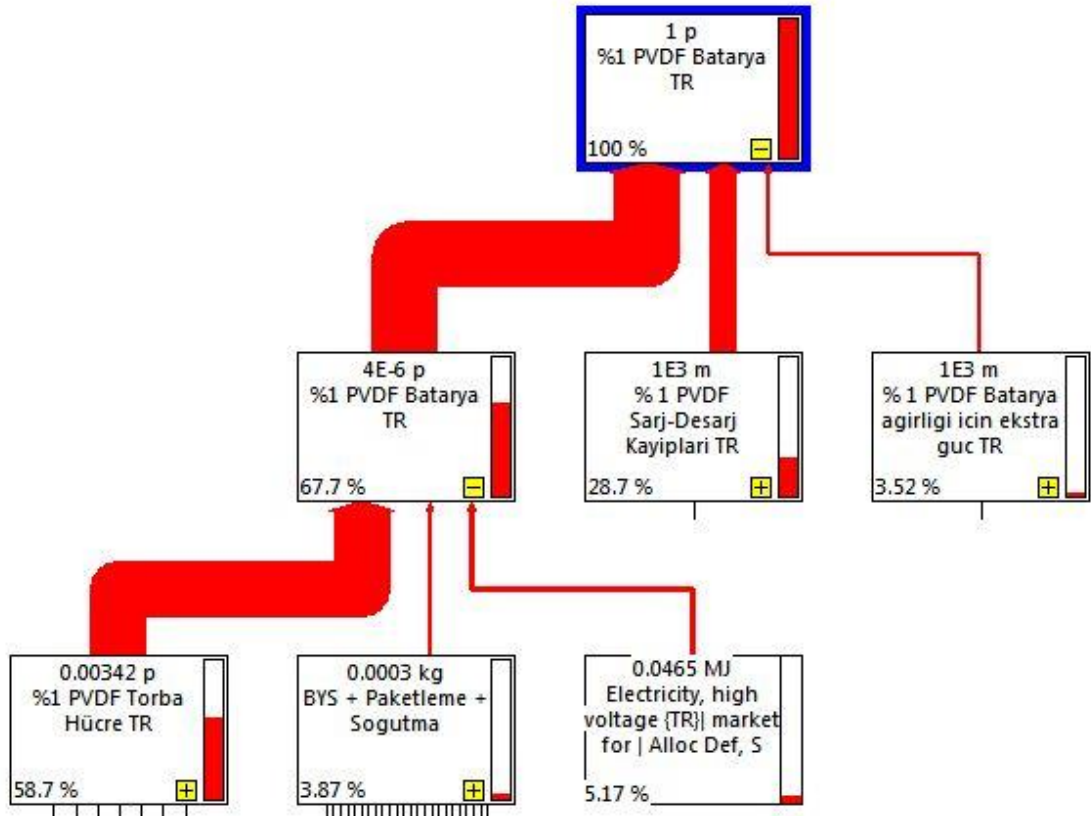
Seçili bataryalara ait kanser ve kanser dışı etkilere ait insan toksisite grafiği Şekil 7.17.'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablo 7.5. ve Tablo 7.6.'da sırasıyla kanser ve kanser dışı insan toksisitesine ait YDA sonuçlarını göstermektedir.

Tablo 7.7. Seçili bataryalara ait insan toksisitesi - kanser dışı etki verileri (CTUh).

	%1 PVDF	%1 PVDF + %0,5 Al ₂ O ₃	%1 PVDF + %0,5 SiO ₂
Üretim	3,22E-8	4,58E-8	2,28E-8
Pil hücresi üretimi	2,72E-8	3,89E-8	1,94E-8
BYS + paketlenme	2,42E-9	3,3E-9	1,67E-9
+ soğutma			
Kullanma	1,751E-8	3,85E-9	3,72E-9
Şarj-deşarj	1,56E-8	1,82E-9	2,6E-9
kayıpları			
Batarya ağırlığını	1,91E-9	2,03E-9	1,12E-9
taşımak için ekstra			
güç			
TOPLAM	4,97E-8	4,96E-8	2,66E-8

%1 PVDF ve %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ elektrolit kompozisyonu ile modellenen bataryaların, kanser ve kanser dışı insan toksisite etkilerinin eşit olduğu Şekil 7.17.'de

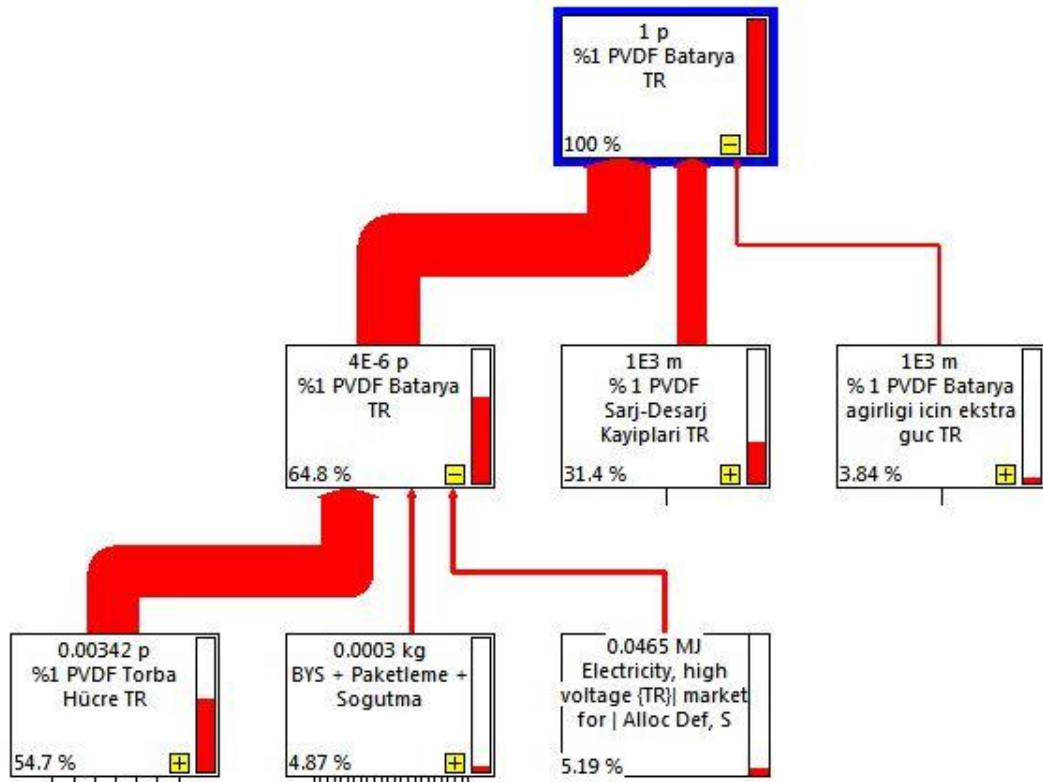
açıkça görülebilmektedir. Buna karşın %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolit kompozisyonu ile modellenen batarya hem kanser hem de kanser dışı etki kategorilerinde en düşük insan toksisite etkisine sahiptir. İnsan toksisitesine proses katkılarını daha net görebilmek için, bataryaların YDA sonuçlarına ait grafikler aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir. Şekil 7.18. incelendiğinde, KIP etkisine benzer şekilde, pil hücresi üretiminin toplam etki payı içerisinde en yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, pil hücresinde kullanılan katot malzemesini üretmek için gerekli yüksek elektrik ihtiyacının fosil yakıtlardan elde edilmesidir. Pil hücresi üretiminden kaynaklı toplam etki 6,68E-9 CTUh/km iken, bunun 6,14E-9 CTUh/km kadarı katot aktif malzeme üretiminden kaynaklanmaktadır.



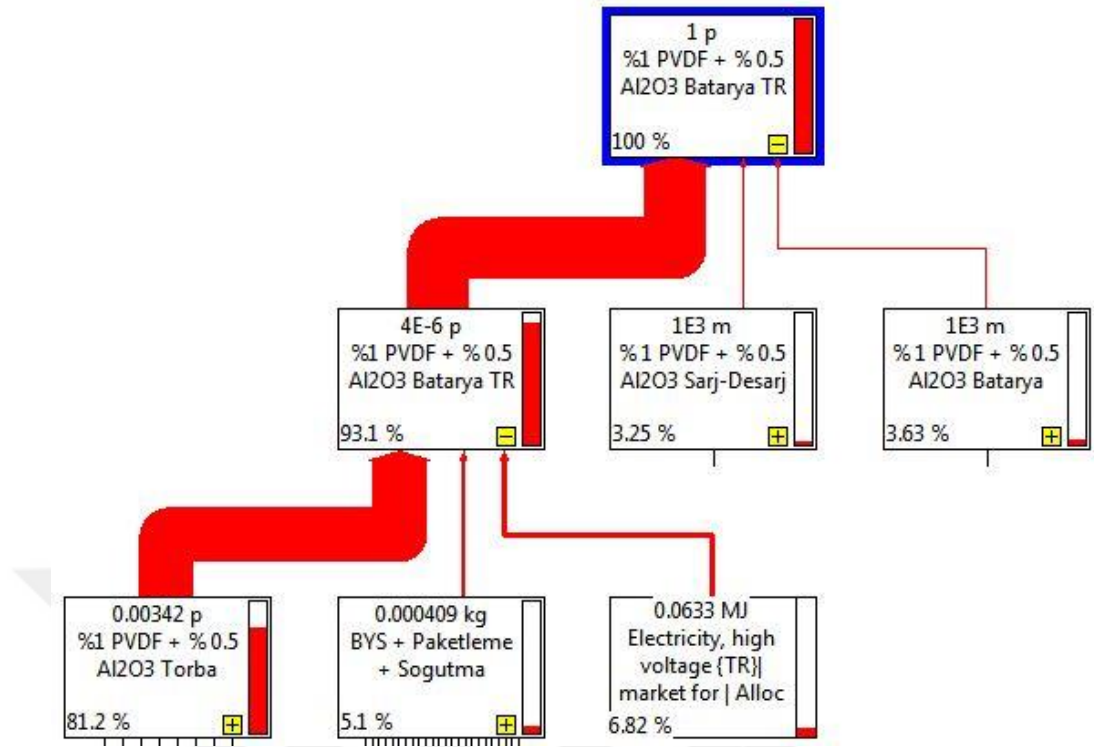
Şekil 7.18. % 1 PVDF batarya insan toksisitesi - kanser etkisi grafiği.

Pil hücresi üretiminden sonra insan toksisitesi-kanser etkisine en fazla şarj-deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacı neden olmuştur. Bunun nedeni, %1 PVDF bataryanın düşük çevrim verimine sahip olmasıdır ve bu güç ihtiyacının giderilmesi için fosil yakıtların kullanılması toksik etkinin artmasına sebep olmaktadır.

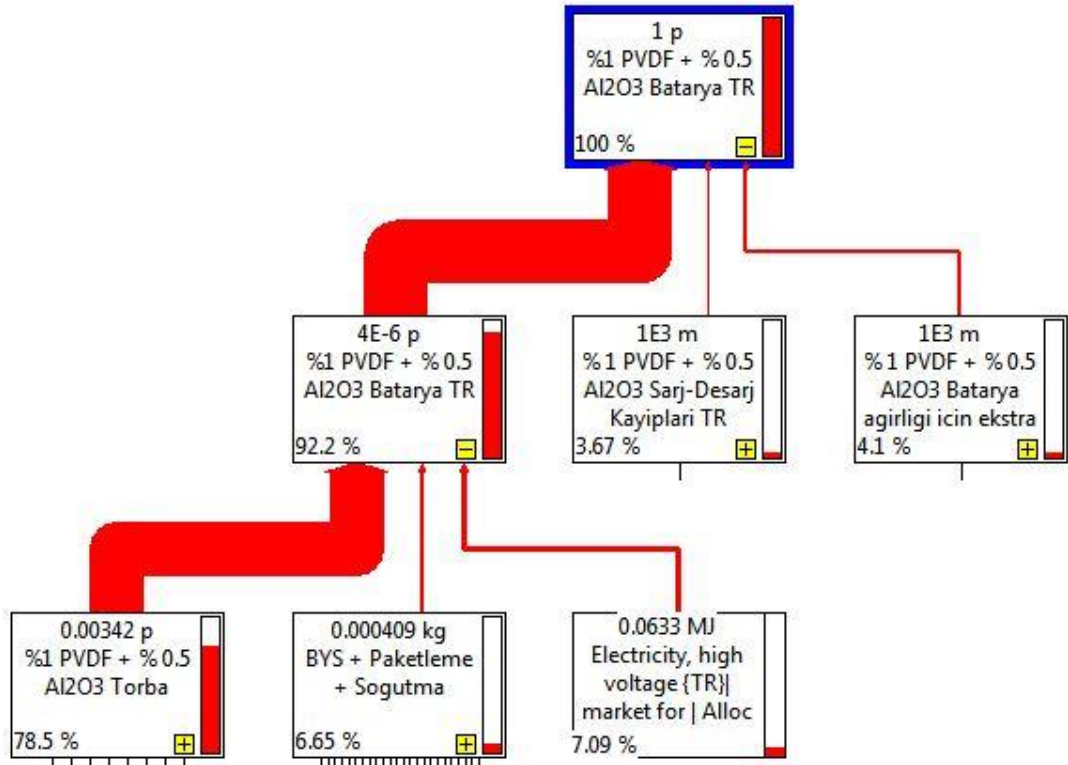
Proses katkıları bakımından %1 PVDF bataryaya ait verilerin kanser ve kanser dışı etki için aynı olduğu Şekil 7.18. ve 7.19. incelendiğinde açıkça görülmektedir. Ancak kanser etkisinde $1,14E-8$ CTUh/km olan toplam insan toksisitesinin kanser dışı etki için $4,97E-8$ CTUh/km değerine yükseldiği Şekil 7.17.'de de gösterilmiştir. %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 elektrolit kompozisyonu modellenen bataryaya ait kanser ve kanser dışı insan toksisitesine ait grafikler sırasıyla Şekil 7.20. ve 7.21.'de verilmiştir. Her iki grafik de kanser ve kanser dışı etkilerin kategori bazından dağılımının yaklaşık eşit olduğu görülebilmektedir. Ancak, her ne kadar %1 PVDF ve %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 bataryaların toplam insan toksisitesi etkileri sırasıyla $1,14E-8$ ve $1,18E-8$ CTUh/km değerleri ile eşit olsa da proseslerden gelen etkilerin toplam içerisindeki payları farklılık göstermektedir.



Şekil 7.19. %1 PVDF batarya insan toksisitesi - kanser dışı etki grafiği.

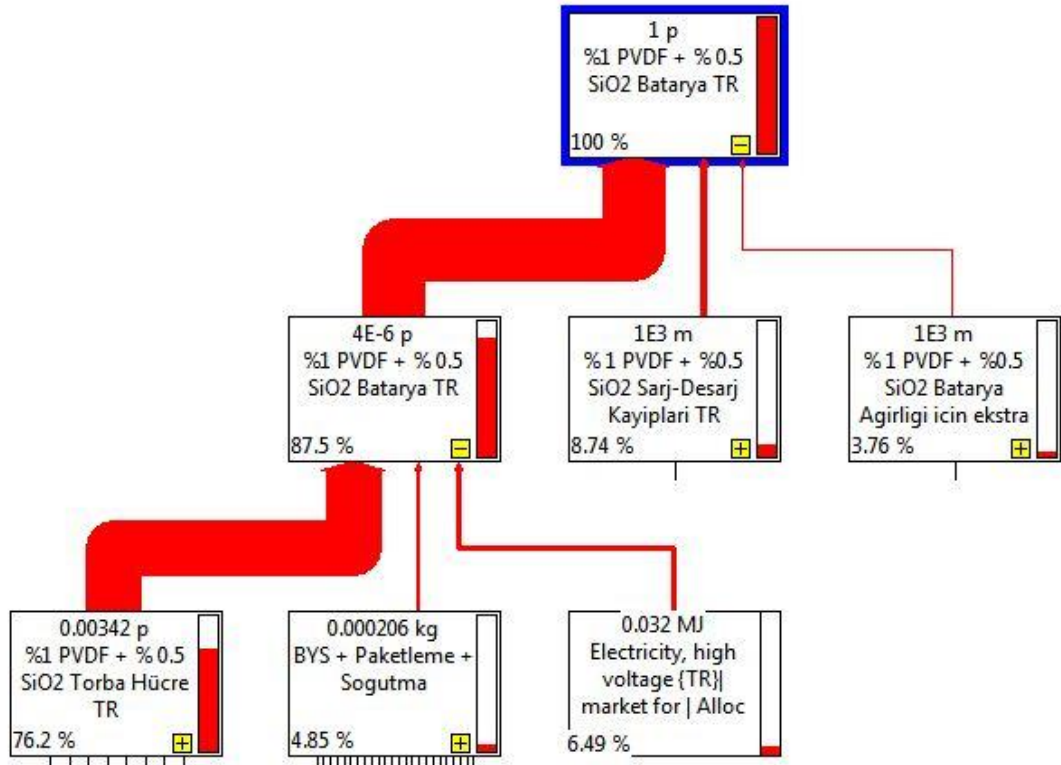


Şekil 7.20. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ batarya insan toksisitesi - kanser etki grafiği.



Şekil 7.21. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ batarya insan toksisitesi - kanser dışı etki grafiği.

%1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 bataryanın düşük enerji yoğunluğuna sahip olması, KIP etkisine benzer şekilde, pil üretiminden kaynaklı etkinin daha yüksek olmasına sebep olmuştur. İhtiyaç duyulan güç miktarını karşılamak için daha fazla katot malzemesi kullanılması, dolayısıyla daha yüksek miktarda elektrik enerjisi tüketilmesi, fosil yakıtlardan kaynaklı emisyonların artması, dolayısıyla üretimden kaynaklı toksik etkinin yükselmesiyle sonuçlanmıştır. Buna karşın, %1 PVDF batarya ile mukayese edildiğinde daha yüksek çevrim verimine sahip olması, tıpkı KIP sonuçlarındaki gibi, bataryanın araçta kullanımından kaynaklı toksik etkinin %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 bataryada azalmasını sağlamıştır.

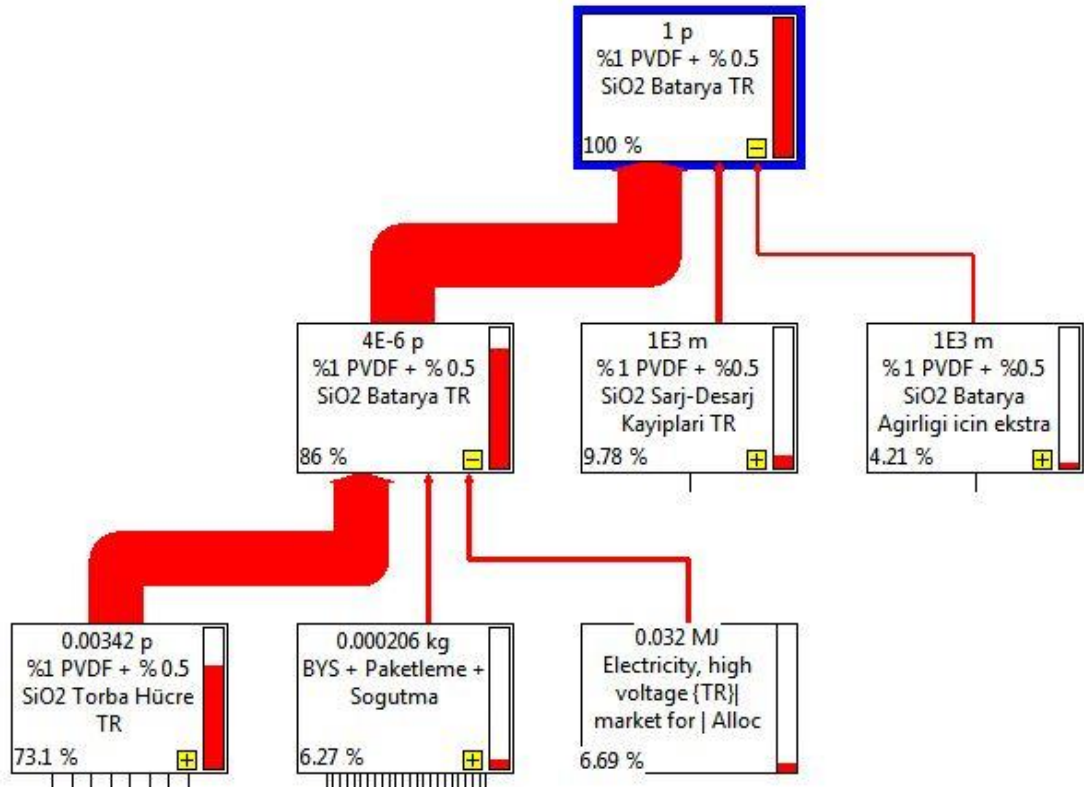


Şekil 7.22. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya insan toksisitesi - kanser etki grafiği.

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya toplam insan toksisite-kanser etkisi 6,24E-9 CTUh/km, insan toksisite-kanser dışı etkisi ise 2,66E-8 CTUh/km olarak bulunmuştur. Şekil 7.17. incelendiğinde, diğer seçili bataryalara göre %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolit kompozisyonu ile modellenen bataryanın daha düşük insan toksisite potansiyeline sahip olduğu görülmektedir. Tablo 7. 5.'de %0,5 SiO₂ katkılı bataryaya

ait insan toksisitesi – kanser etki verisine pil üretiminin katkısı $5,46E-9$ iken kullanımdan kaynaklı katkı $7,79E-10$ CTUh/km'dir.

%1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya insan toksisitesi-kanser dışı etkinin $2,28E-8$ CTUh/km'si üretimden kaynaklanmaktadır. Bu miktar Şekil 7.24.'te gösterildiği gibi, toplam etki potansiyelinin %73,1'ine denk gelmektedir. Bataryanın araçta kullanımından kaynaklı insan toksisitesi kanser dışı etki potansiyeli %9,78 oranıyla şarj-deşarj kayıplarını karşılamak için gerekli ekstra güç ihtiyacından, %4,21'i ise batarya ağırlığını taşımak için gerekli ekstra güç tüketiminden kaynaklanmıştır. Al₂O₃ katkılı bataryaya göre bir miktar daha düşük çevrim verimine sahip olması, %0,5 SiO₂ katkılı bataryanın kullanımından kaynaklı insan toksisitesi etkisinin hem kanser hem de kanser dışı kategorilerinde artmasına neden olmuştur. Ancak, bataryanın yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük ağırlığa sahip olması, toplam etkinin büyük ölçüde düşmesini sağlamıştır.



Şekil 7.23. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya insan toksisitesi - kanser dışı etki grafiği.

Seçili bataryalara ait sonuçlar incelendiğinde, kanser ve kanser dışı toksik etkinin büyük ölçüde batarya bileşenlerinden değil, üretim ve kullanım esnasında kullanılan elektrikten kaynaklı olduğu görülmektedir. Geleneksel ticari lityum iyon bataryalarla mukayese edildiğinde, bu çalışmada üretilmeye çalışılan lityum hava bataryaların içeriğinde toksik etki yapan ağır metallerin kullanımından kaçınılmış olması, batarya bileşiminden kaynaklı etkilerin düşmesine, ancak özellikle grafen üretimi esnasında kullanılan elektrikten kaynaklı etkilerin artmasına sebep olmuştur.

Bu tez çalışması dahilinde YDA için modellenen bataryalara ait sonuçlar birbiri ile mukayese edildiğinde, insan toksisitesi açısından en avantajlı batarya çeşidinin %1 PVDF + %0,5 SiO₂ katkılı elektrolit ile modellenmiş batarya olduğu görülmektedir. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ katkılı elektrolit ile hazırlanan batarya, yüksek çevrim verimine rağmen düşük enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, KIP sonuçlarına benzer şekilde yüksek çevresel etki göstermiştir. %1 PVDF, KIP değerlerinde Al₂O₃ katkılı bataryadan daha düşük bir çevre etkisine sahip olsa da düşük çevrim verimi ile toksisite etkisi yükselmiştir. Sonuçlar bir bütün olarak incelendiğinde, çevresel açıdan en avantajlı bataryanın %1 PVDF + %0,5 SiO₂ katkılı elektrolit kompozisyonu ile modellenen batarya olduğu görülebilmektedir.

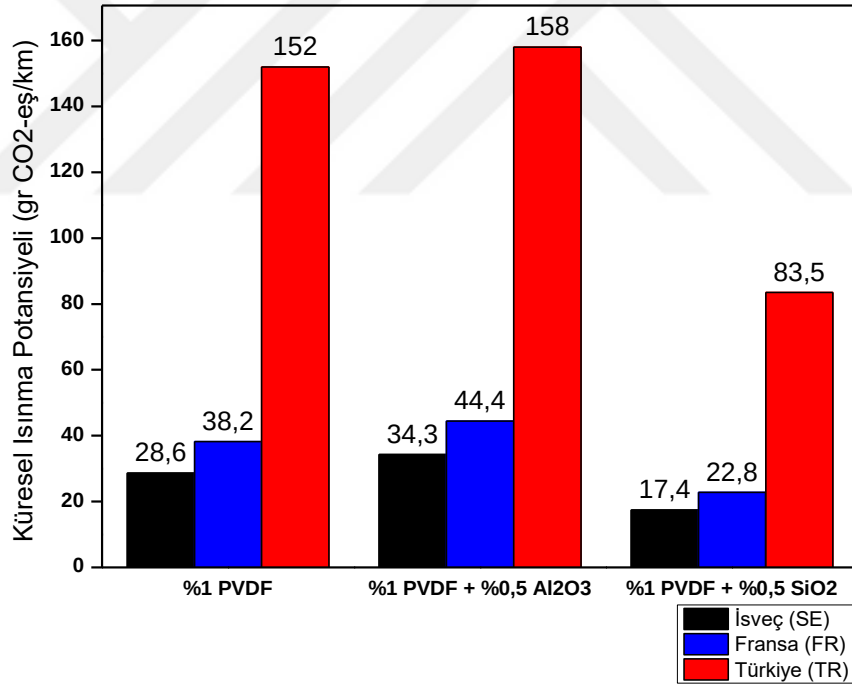
7.2.4. Hassasiyet analizi

Bataryalar için yürütülen yaşam döngüsü analizi çalışması neticeleri incelendiğinde, kabul edilen sistem sınırları içerisinde çevresel etkinin artmasına en fazla neden olan unsur, pil hücrelerinin üretimi aşamasında kullanılan yüksek elektrik miktarıdır. Bu nedenle, bataryanın üretimi esnasında km başına çevresel etkilerin, büyük ölçüde üretimin yapıldığı ülkenin elektrik üretim yöntemine bağlı olarak değişiklik göstereceği oldukça açıktır. Ülkelerin farklı elektrik üretim yöntemlerine göre gerçekleşecek CO₂ emisyon değişimlerini anlayabilmek için bataryaların farklı ülkelerde üretimi ve kullanımı incelenmiştir.

2018 yılında Türkiye'deki elektrik üretiminin %37,3'ü kömürden elde edilmiştir. Kömürü %29,8 ile doğalgaz ve %19,8 ile hidrolik enerji takip etmektedir. Rüzgar

enerjisinin toplam enerji üretimindeki payı %6,6 iken, güneş enerjisi %2,6, jeotermal enerji %2,5'lik paya sahip olmuştur. 2019 yılı Eylül ayı sonunda elektrik üretiminin kaynaklara göre dağılımı; hidrolik enerji %31,4, %28,6 doğal gaz, %22,4 kömür, %8,1 rüzgar ve %6,2 güneş enerjisi olarak bildirilmiştir [206].

Seçili bataryaların Türkiye’de üretilmesi ve kullanılması durumunda oluşabilecek KIP etkileri ile Fransa ve İsveç gibi elektrik üretim kaynakları Türkiye’den farklı ülkelerde bataryaların üretilmesi ve kullanılması sonucu KIP etkilerinde oluşacak değişiklik Şekil 7.25.’te gösterilmiştir. Fransa elektrik üretiminin %53’ünü nükleer enerjiden sağlamaktadır. Nükleer enerjiyi %16,89 ile hidrolik enerji takip etmektedir. Fransa’nın toplam enerji üretiminin %91’i düşük karbonlu enerji kaynaklardan, %33’ü ise yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilmektedir [207].



Şekil 7.24. Seçili bataryalara ait ülke bazında toplam KIP grafiği.

İsveç’te ise elektrik üretimi %46,97 hidrolik enerjiden, %33,5 nükleer enerjiden ve %12,38 rüzgar enerjisinden gerçekleştirilmektedir. İsveç, toplam elektrik üretiminin %94’ünü düşük karbonlu enerji kaynaklarından, %60’ını ise yenilenebilir enerji kaynaklarından faydalanarak elde etmektedir [207].

Türkiye’de elektrik üretiminin yüksek oranda fosil kaynaklı yakıtlar kullanımı ile gerçekleştirilmesi, bataryaların üretimi ve kullanımından kaynaklı km başına CO₂ emisyonlarının artmasına neden olduğu Şekil 7.24.’te görülebilmektedir.

Elektrik üretim yönteminin fosil yakıtlardan vazgeçilerek düşük karbonlu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına geçilmesi durumunda oluşacak emisyon değişimleri Tablo 7.8., Tablo 7.9. ve Tablo 7.10.’da her bir batarya için kategori bazında gösterilmiştir.

Tablo 7.8. %1 PVDF batarya ülke bazında KIP sonuçları (kg CO₂-eş/km).

	Türkiye (TR)	Fransa (FR)	İsveç (SE)
Sürüş etkisi	150	24,2	14,1
Üretim	0,104	0,0306	0,024
Pil hücresi üretimi	0,0939	0,0275	0,0215
BYS + paketleme	0,00175	0,00175	0,00175
+ soğutma			
Kullanma	0,048	0,00758	0,0045
Şarj-deşarj	0,0428	0,00691	0,00402
kayıpları			
Batarya ağırlığını	0,00524	0,000678	0,000492
taşımak için ekstra			
güç			
TOPLAM	0,152	0,0382	0,0286

%1 PVDF elektrolit ile hazırlanan batarya için Türkiye şartlarında 150 gr CO₂-eş/km olan sürüş etkisi, Fransa için 24,2’ye, İsveç için 14,1 gr CO₂-eş/km değerine kadar gerilemiştir. Türkiye şartlarında bataryanın üretimi sonucu oluşan emisyon değeri 104 gr CO₂-eş/km iken Fransa’da bu değer 30,6, İsveç’te ise 24 gr CO₂-eş/km değerine düşmektedir.

%1 PVDF elektrolit ile hazırlanan bataryada olduğu gibi %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ elektrolit ile hazırlanan bataryaya ait sürüş etkisi, üretim ve kullanım verilerinde de azalma olduğu görülmüştür. Türkiye’de 121 gr CO₂-eş/km olan sürüş etkisi, Fransa ve İsveç için sırasıyla 19,58 ve 11,41 gr CO₂-eş/km olarak bulunmuştur. %1 PVDF +

%0,5 Al₂O₃ batarya ile %1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya için kaynaktan tekere enerji ihtiyacı aynı olduğundan, çalışma sonucu elde edilen sürüş etkileri ve ülkelere göre sürüş etkisindeki değişim aynıdır. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ bataryanın Türkiye için 147 gr CO₂-eş/km olan üretim kaynaklı KIP etkisi, Fransa’da 42,7 ve İsveç’te 33,4 gr CO₂-eş/km değerine düşmektedir.

Tablo 7.9. %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ batarya ülke bazında KIP sonuçları (kg CO₂-eş/km).

	Türkiye (TR)	Fransa (FR)	İsveç (SE)
Sürüş etkisi	121	19,58	11,41
Üretim	0,147	0,0427	0,0334
Pil hücresi üretimi	0,133	0,0384	0,0299
BYS + paketlenme	0,00239	0,00239	0,00239
+ soğutma			
Kullanma	0,0105	0,0017	0,0009
Şarj-deşarj	0,00499	0,000806	0,000468
kayıpları			
Batarya ağırlığını	0,00557	0,0009	0,000523
taşımak için ekstra			
güç			
TOPLAM	0,158	0,0444	0,0343

Tablo 7. 10. %1 PVDF + %0,5 SiO₂ batarya ülke bazında KIP sonuçları (kg CO₂-eş/km)

	Türkiye (TR)	Fransa (FR)	İsveç (SE)
Sürüş etkisi (gr)	121	19,58	11,41
Üretim	0,0733	0,0211	0,0165
Pil hücresi üretimi	0,0664	0,019	0,0147
BYS + paketlenme	0,00121	0,00121	0,00121
+ soğutma			
Kullanma	0,0102	0,0016	0,00088
Şarj-deşarj	0,00713	0,00115	0,0006
kayıpları			
Batarya ağırlığını	0,00307	0,000495	0,00028
taşımak için ekstra			
güç			
TOPLAM	0,0835	0,0228	0,0174

Seçili bataryalar içerisinde tüm kategorilerde en düşük çevre etki değerlerine sahip %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolit kompozisyonu ile hazırlanan bataryanın KIP etkileri, düşük karbon ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması ile oldukça düşük emisyon değerine sahip olmuştur. Türkiye şartlarında 73,3 gr CO₂-eş/km olan üretim kaynaklı emisyon etkisi İsveç için 16,5 gr CO₂-eş/km'dir. Üretim ve kullanma toplam etkisi Türkiye'de 83,5 iken, İsveç'te 17,4 gr CO₂-eş/km değerine kadar düşmüştür.

Elektrik üretim kaynakları farklı olan ülkelere ait YDA çalışmaları göstermiştir ki, yüksek enerji yoğunluklu, ağır metal içeriği düşük enerji depolama sistemleri geliştirmenin yanında, enerji üretiminin de düşük karbonlu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı yolu ile gerçekleştirilmesi, sera gazı emisyon değerlerinin düşürülmesinde büyük öneme sahiptir.

BÖLÜM 8: SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında, ulaşımda fosil yakıtların kullanılmasından kaynaklı sera gazı emisyonunu azaltmak amacıyla yeni bir teknoloji geliştirilmesi motivasyonu ile farklı kompozisyonlarda elektrolit içeren lityum hava pil hücreleri üretilmiştir. Lityum hava pil hücrelerinin elektrokimyasal ve yapısal karakterizasyon testleri ile pilin çalışma mekanizması ve pil performansı hakkındaki değişiklikler anlaşılmaya çalışılmıştır. Laboratuvar ölçeğinde üretilen pillerin laboratuvar sonuçları dikkate alınarak seçilen pillerle modellenen bataryaların, gelecekte elektrikli araçlarda kullanılması sonucu doğabilecek çevresel etkiler belirlenmiştir. Bataryaların üretimi ve gelecekte araçlarda kullanılması sonucu batarya kaynaklı oluşabilecek çevresel etkiler çeşitli kategorilerde incelenmiştir.

Tez çalışması kapsamında üretilen lityum hava pillerinde, TEGDME çözücü ve LiPF_6 lityum tuzu kullanılmıştır. TEGDME+ LiPF_6 elektrolit ile hazırlanmış pil hücresi ile öncelikle CV testi gerçekleştirilmiş ve pilin çalışma voltaj aralığının 2,15-4,25 V olduğu tespit edilmiştir. Ardından ilavesiz pil hücresinin galvanostatik şarj-deşarj testleri gerçekleştirilerek hücrenin çevrimsel özellikleri incelenmiştir. İlavesiz hücrenin başlangıçdeşarj kapasitesi 2077 mAh/g olmakla beraber, ikinci çevrim sonrasında pildeşarj kapasitesinde keskin bir düşüş gerçekleşmiştir. Kapasite düşüşünün nedeni, artan çevrim sayısı ile beraber elektrolitin ve lityum metal anotun bozunması, katot yüzeyinde geri dönüşümsüz reaksiyon ürünlerinin birikmesi gibi önüne geçilmesi gereken olumsuzluklar olarak belirlenmiştir. SEM ve Raman analizleri de değerlendirildiğinde katot yüzeyi görüntüleri ve Raman piklerindeki gürültü de, bu sonucu desteklemiştir. İlavesiz elektrolit ile hazırlanan pil hücresinde görülen olumsuzlukların önüne geçmek ve pil performansını arttırmak amacıyla,

elektrolite farklı oranlarda polimer ve seramik nanopartikül ilavesi yapılarak, pil performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Ağırlıkça %0,5 ve %1 PVDF ilaveleri, lityum metal anotu korumak ve iletkenliği arttırmak için tercih edilmiştir. İlavesiz elektrolit ile hazırlanan pil hücresiyle mukayese edildiğinde, %0,5 ve %1 PVDF ilaveli piller 20 çevrim boyunca şarj-deşarj çevrimine devam etmiştir. Pillerin 20 çevrim sonunda kapasiteleri sırasıyla 1192 ve 1683 mAh/g'dır. Polimer ilavelerinin ardından, nano seramik partikül ve PVDF ilavesinin beraber kullanılması ile pil performansındaki değişimler incelenmiştir. Nano seramik partiküllerin polimer esaslı elektrolitlere ilavesi ile iyonik iletkenliğin, iyon transfer sayısının, elektrolit ile arayüz stabilitesinin iyileşmesi, böylece pil hücresinin elektrokimyasal performansında artış sağlanması amaçlanmıştır. %0,5 ve %1 PVDF ile hazırlanan elektrolitlere, %0,5 ve %1 oranlarında ayrı ayrı Al_2O_3 ve SiO_2 nano seramik toz ilavesi gerçekleştirilmiştir. Galvanostatik çevrim testleri ve empedans testleri sonucunda, polimer ve seramik ilavelerin bir arada %1 oranında kullanılmasının, pil performansı üzerine olumsuz etkisi olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni seramik nano partiküllerin yüksek oranlarının katot yüzeyinde birikmesi ve artan viskozitedir. Çevrim sonrası empedans değerlerinde görülen artışlar, Raman analizlerindeki gürültü ve SEM görüntülerinde katot yüzeyinde açıkça görülen birikmeler, bu sonucu desteklemektedir.

En iyi sonuçlar %1 PVDF ilaveli elektrolite %0,5 Al_2O_3 ve %0,5 SiO_2 nano seramik katkı maddesi ilavesi gerçekleştirildiğinde elde edilmiştir. Özellikle SiO_2 ilaveli pil hücresi yüksek kapasite ve çevrim verimi ile dikkat çekmektedir. Al_2O_3 ilaveli pilin başlangıç kapasitesi beklenenden düşük olmakla beraber, oldukça yüksek çevrim verimine sahiptir. Seramik nanopartikül varlığı, polimer kristalleşmesinin önüne geçerek ya da partikül ve polimer arasından özel yollar oluşturarak zincir hareketliliğini ve böylece iyonik iletkenliğini arttırmıştır. Ayrıca, seramik katkılar anot yüzeyinde oluşan SEI tabakasının optimum düzeyde tutulmasını sağlamıştır. Böylece iyon transferini güçleştiren elektrolit – elektrot arayüzey direnci azalırken ve lityum metal anot üzerindeki dentrit oluşumlar baskılanmış, pil hücresinin elektrokimyasal performansındaki kararlılık da artmıştır. Galvanostatik çevrim testi sonuçlarında, artan çevrimlerle beraber kapasitesini koruyan %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 ve %0,5 SiO_2 elektrolitleri ile hazırlanan pil hücrelerinin şarj transfer dirençlerinin çevrim öncesinde

de, çevrim sonrasında da oldukça yüksek olduğu gözlenmektedir. Yüksek şarj transfer direncine rağmen, stabil deşarj kapasitesi pasivasyon tabakasının fazla kalın olmasından ileri gelmektedir. İletken ürünlerle oluşmuş bir pasivasyon tabakası, çevrim performansında iyileşme görünmesini, aynı zamanda artan iletkenlikten dolayı şarj transfer direncinin düşmesini sağlamalıdır. Bu elektrolit kombinasyonları ile üretilen pillerin performanslarında gözlenen kararlılık, lityum hava piller için son derece umut vaat edicidir.

Elektrokimyasal test sonuçları umut vaat eden %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ ve %1 PVDF + %0,5 SiO₂ elektrolitlerde hazırlanan pillerin, ileride elektrikli araçlar için batarya üretiminde kullanılması durumunda oluşabilecek çevresel etkilerle ilgili ön çalışma oluşturabilmek amacıyla seçili pillerle YDA uygulanmıştır. Farklı enerji yoğunluğuna ve çevrim verimine sahip bataryaların kullanılması durumunda, çevresel etkilerde oluşacak değişiklikler ve bunların muhtemel sebeplerinin anlaşılabilmesi için 3 farklı pil hücresinin bataryaya göre modellenmesi gerçekleştirilmiş ve oluşan olumsuz çevresel etkilerdeki baskın nedenler anlaşılmaya çalışılmıştır. Yaygın olarak kullanılan Nissan Leaf araç için batarya modellenmiş, modellenen bataryaların 250000 km yol ömrüne sahip olduğu ve 2000 çevrim kullanılabileceği kabul edilmiştir. Sistem sınırları üretim ve bataryanın araçta kullanılması olarak belirlenmiş; ulaştırma, geri dönüşüm ve bertaraf gibi süreçler, mevcut belirsizlikler ve sağlıklı veriye ulaşılamaması nedeniyle sistem sınırlarına dahil edilmemiştir. Fonksiyonel birim, standartlarla ve içten yanmalı motorlu araçlarla ya da farklı pil teknolojileri ile gerçekleştirilmiş literatür çalışmaları ile mukayesenin kolay olabilmesi için “1km başına çevre etkisi” olarak tercih edilmiştir.

%1 PVDF elektrolit ile hazırlanmış bataryaya ait KIP etkisi 152 gr CO₂-eş/km iken %1 PVDF + %0,5 Al₂O₃ elektrolitle hazırlanmış bataryanın KIP etkisi 158 gr CO₂-eş/km bulunmuştur. %1 PVDF’in, Al₂O₃ ilaveli bataryaya göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması daha düşük KIP etkisine yol açmıştır. Ancak bu toplam KIP etkisindeki paylar üretim ve kullanım için değişiklik göstermiştir. %1 PVDF yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle daha az batarya malzemesi üretimine ihtiyaç duyulmuş, bu sebeple üretimden kaynaklı çevre etkisi düşmüştür. Ancak

çevrim veriminin düşük olması %0,5 Al_2O_3 ilaveli bataryaya göre daha yüksek bir kullanım etkisine sahip olmasına neden olmuştur. %0,5 SiO_2 ilaveli batarya ise hem yüksek enerji yoğunluğu hem de çevrim verimi sayesinde tez çalışmasından seçilmiş bataryalar içerisinde en düşük KIP etkisine sahip batarya olmuştur. KIP etkisinin ana unsurunun üretim için gerekli enerji temini olduğu sonuçlardan görülebilmektedir. Bu nedenle, enerji yoğunluğu düşük bataryaların üretimden kaynaklı etkisi ve dolayısı ile toplam KIP etkisi daha yüksek olmaktadır. Toksisite sonuçları da KIP ile paralellik göstermektedir. Her iki etki kategorisinde de baskın faktör, katot malzemesinin üretimidir. Abiyotik kaynakların tüketim potansiyeli ise büyük ölçüde batarya yönetim sisteminden ileri gelmektedir. Ancak her durumda, enerji yoğunluğunun düşük olması, daha fazla malzeme kullanımına neden olduğundan çevresel etkinin artmasına neden olmaktadır. Bu sebeple her kategoride seçili bataryalar içerisinde en iyi sonuca sahip batarya %1 PVDF + %0,5 SiO_2 elektrolit kompozisyonu ile hazırlanan bataryadır.

Seçili bataryalarla gerçekleştirilen YDA çalışmaları, tüm etki kategorilerinde Türkiye elektrik üretim kaynaklarına göre gerçekleştirilmiştir. Ancak özellikle KIP etki kategorisinde fosil yakıtların kullanımı ile enerji üretiminin haricinde, düşük karbonlu ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması durumunda, lityum hava bataryaların üretim ve kullanımında oluşabilecek emisyon salınım değişikliklerinin incelenmesi Fransa ve İsveç örnekleri ile mukayese yapılarak gerçekleştirilmiştir. Seçili bataryalar içinde Türkiye şartlarında 158 gr CO_2 -eş/km ile en yüksek KIP etkisine sahip %1 PVDF + %0,5 Al_2O_3 elektrolit ile hazırlanan bataryanın, Fransa ve İsveç için KIP etkisi sırasıyla 44,4 ve 34,3 gr CO_2 -eş/km değerlerine kadar düşmüştür. %1 PVDF + %0,5 SiO_2 elektrolit kompozisyonu ile hazırlanan batarya Türkiye şartlarında seçili bataryalar içinde en düşük KIP etkisine sahiptir. Türkiye şartlarında 83,5 gr CO_2 -eş/km olan emisyon değeri, İsveç için 17,4 gr CO_2 -eş/km değerine kadar düşmüştür. %1 PVDF + %0,5 SiO_2 elektrolit ile hazırlanan batarya, yüksek enerji yoğunluğu ve çevrim verimi ile tüm kategorilerde en düşük çevre etkisine sahip bataryadır.

YDA sonuçları incelendiğinde, çevre etkilerini minimuma indirmedeki anahtar unsurların; batarya çevrim veriminde ve enerji yoğunluğunda artış olduğu

anlaşılmıştır. Ayrıca, üretimin ve kullanımın gerçekleştiği ülkenin elektrik üretim profili, YDA sonuçları üzerinde çok yüksek etkiye sahip olduğu sonuçlardan açık bir şekilde görülebilmektedir. Düşük karbonlu ve yenilenebilir enerji kaynakları tercih edildiğinde, ülkelerin kWh elektrik üretimi başına CO₂ emisyon salınımları düşmekte, bu da enerji gerektiren faaliyetlerden kaynaklı çevre etkilerinin düşmesini sağlamaktadır.

Benzin ve dizel yakıt kullanılan içten yanmalı motorlu araçların KIP etkileri ile mukayese edildiğinde, tez çalışması kapsamında üretilen özellikle SiO₂ katkılı bataryanın, gelecekte ticarileşmesi durumunda emisyon salınımlarını düşürmek adına umut vaat eden bir teknoloji olduğu görülmektedir. Ayrıca, lityum hava bataryaların gelecekte teorik kapasitesine ulaşması durumunda, günümüzde kullanılan ticari lityum iyon bataryalardan daha düşük çevre etkisine sahip olması beklenmektedir [102], [205].

8.2. Öneriler

Lityum hava pillerinde olduğu gibi, geleceğin batarya teknolojilerinden bir diğeri olarak gösterilen Lityum sülfür pilleri için de benzer optimizasyon ve yaşam döngüsü analizleri gerçekleştirilebilir.

Lityum esaslı pillerde 2030'lu yıllarda tümünden katı hücrelerin üretilerek uygulamaya aktarılması düşünülmektedir. Bu durumda tez kapsamında da kullanılan organik esaslı tuzlar ve çözücülerin yerine anorganik bileşenler kullanılacaktır. Bu sayede pillerin çevrim ömrünün artması yanında toplam karbon emisyonunda da azalması beklenmektedir. Gelecek teknoloji ile üretilecek tümünden katı Li hava pillerinde bu nedenle KIP etkisinin çok daha düşük değerlere inmesi söz konusu olacaktır.

İletkenliğin artması ve yüksek absorpsiyon özelliğinde dolayı karbon esaslı katot malzemeleri Li iyon pillerde olduğu gibi Li hava pillerinde de şu an için en yüksek miktarda kullanılan aktif elektrot malzemesidir. Ancak, pil hücresinde şarj/deşarj reaksiyonları sonunda katotta hava geçişini düşüren ve hatta engelleyen yan

reaksiyonlar nedeni ile oluşan karbonat esaslı bileşenler, çözünmeyen lityum oksit bileşikleri çevrim ömrünü ve elektrokimyasal enerji yoğunluğunu hızla düşürmektedir. Son yıllarda araştırılan karbonsuz katot aktif maddelerinin geliştirilmesi ile KIP etkisinin çok daha düşük seviyeye inmesi söz konusudur.

YDA çalışmalarında özellikle KIP etkisinin katot üretimi için gerekli elektrik enerjisinden kaynaklandığı görülmüştür. Katot üretimi için daha düşük elektrik enerjisi ile daha yüksek miktarda aktif malzeme üretimi üzerine çalışılması faydalı olabilir. Ayrıca, enerji depolama sistemlerinin yanı sıra, enerji üretim yöntemlerinin de geliştirilmesi, yenilenebilir ve düşük karbonlu enerji kaynaklarının kullanımının arttırılması üzerine çalışmalar, emisyon salınımlarının minimizasyonu için büyük önem arz etmektedir.

Bataryaların bertarafı ve geri dönüşüm prosesleriyle ilgili belirsizlikleri gidermek ve olası çevrese etkiler ve mevcut çevre etkilerindeki iyileştirmeler üzerine çalışmalar yapılması faydalı görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Morsali, S., Bitüm kaplamalı karayollarının çevresel etkilerinin yaşam döngüsü analizi ile belirlenmesi. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [2] Öztürk, Y. C., Otomotiv endüstrisinde kullanılan tampon ve turbo emiş borusunun yaşam döngüsü değerlendirmesi. Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [3] Intergovernmental Panel on Climate Change, “Climate Change 2014 Synthesis Report - IPCC,” 2014.
- [4] <http://www.mfa.gov.tr/paris-anlasmasi.tr.mfa>, Erişim Tarihi: 10.01.2020.
- [5] <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement>, Erişim Tarihi: 10.01.2020.
- [6] <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions>, Erişim Tarihi: 10.02.2020.
- [7] <https://climate.nasa.gov/evidence/> , Erişim Tarihi: 10.02.2020
- [8] <https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions> , Erişim Tarihi: 10.02.2020.
- [9] Edenhofer, O., Pichs-Madruga, R., Sokona, Y., Minx, J. C., Farahani, E., Kadner, S., Seyboth, K., Adler, A., Baum, I., Brunner, S., Eickemeier, P., Kriemann, B., Savolainen, J., Schlömer, S., Stechow, C. V., Zwickel, T., Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change, Cambridge University Press, 2014.
- [10] Chau, K. T., Wong, Y. S., Chan, C. C., Overview of energy sources for electric vehicles. Energy Convers. Manag., 40(10), 1021–1039, 1999.
- [11] Kılıç, E., Deri endüstrisi arıtma çamurlarından kromun oksidatif yöntemle geri kazanılması ve çevresel etkisinin yaşam döngüsü analizi ile değerlendirilmesi. Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Deri Mühendisliği, Doktora Tezi, 2010.

- [12] Church, C., Wuennenberg, L., Sustainability and Second Life: The case for cobalt and lithium recycling. International Institute for Sustainable Development, 2019.
- [13] Pelegov, D. V., Pontes, J., Main drivers of battery industry changes: Electric vehicles—A market overview. *Batteries*, 4(65), 1–13, 2018.
- [14] Dehghani-Sanij, A. R., Tharumalingam, E., Dusseault, M. B., Fraser, R., Study of energy storage systems and environmental challenges of batteries. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 104,192–208, 2019.
- [15] Rahman, M. A., Wang, X., Wen, C., High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review. *J. Electrochem. Soc.*, 160(10), A1759–A1771, 2013.
- [16] Yoo, K., Banerjee, S., Kim, J., Dutta, P., A review of lithium-air battery modeling studies. *Energies*, 10, 1748, 2017.
- [17] Christensen, J., Albertus, P., Sanchez-Carrera, R. S., Lohmann, T., Kozinsky, B., Liedtke, R., Ahmed, J., Kojic, A., A critical review of li/air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 159(2), R1–R30, 2011.
- [18] Ó'Laoire, C. M., “Investigations of oxygen reduction reations in non-aqueous electrolytrs and the lithium-air battery. Northeastern University, Chemistry, Doctor of Philosophy, 2010.
- [19] Akgül, F. S., Lityum hava pillerinde paladyum etkinliğinin farklı elektrolit ortamlarında araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya, Doktora Tezi, 2016.
- [20] Barlak, C., Batarya model parametrelerinin, doluluk durumunun, sağlık durumunun kestirimi ve Ni-Mh bataryalara uygulanması. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik ve Elektronik Mühendisliği, Doktora Tezi, 2009.
- [21] Omar, N., Daowd, M., Bossche, P. V. D., Hegazy, O., Smekens, J., Coosemans, T., Mierlo, J. V., Rechargeable energy storage systems for plug-in hybrid electric vehicles-assessment of electrical characteristics. *Energies*, 5, 2952–2988, 2012.
- [22] Gunasekara, I. A., Investigations of Oxygen Reduction Reactions for Electrochemical Energy Storage and Conversion. University of Peradeniya, Chemistry and Chemical Biology, Doctor of Philosophy, 2015.

- [23] <https://ipfs.io/ipfs/QmT5NvUtoM5nWFfrQdVrFtvGfKFmG7AHE8P34isapyhCxX/wiki/Elektrokimya.html>, Erişim Tarihi: 01. 11. 2018.
- [24] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, 2000.
- [25] Akın, N., Modifiye edilmiş grafitin lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanımının incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [26] <http://sciencewithscreens.blogspot.com/2015/12/experiment-45-lithium-metal-from-coin.html>, Erişim Tarihi: 01.11.2018.
- [27] Tiruvannamalai Annamalai, A. K., Chemical, structural, and electrochemical characterization of 5 V spinel and complex layered oxide cathodes of lithium ion batteries. The University of Texas at Austin, Doctor of Philosophy, 2007.
- [28] Linden, D., Reddy, T. B., *Handbook of batteries*. 3rd edition, 2001.
- [29] Solmaz Ergun, R., Investigating the hydrothermal process parameters' effect on the M_xO_y (M: Ni, Mn, Co) powder properties and evaluating their performances when used as anodes for lithium ion batteries. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [30] Farooqui, U. R., Ahmad, A. L., Hamid, N. A., Challenges and potential advantages of membranes in lithium air batteries: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 77, 1114–1129, 2017.
- [31] Cheng, F., Chen, J., Metal-air batteries: From oxygen reduction electrochemistry to cathode catalysts. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2172–2192, 2012.
- [32] Lee, J. S., Kim, S. T., Cao, R., Choi, N.-S., Liu M., Lee, K. T., Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air. *Adv. Energy Mater.*, 1, 34–50, 2011.
- [33] Zhang, X., Wang, X. G., Xie, Z., Zhou, Z., Recent progress in rechargeable alkali metal–air batteries. *Green Energy Environ.*, 1, 4–17, 2016.
- [34] Tan, P., Jiang, H. R., Zhu, X. B., An, L., Jung, C. Y., Wu, M. C., Shi, L., Zhao, T. S., Advances and challenges in lithium-air batteries. *Applied Energy*, 204, 780–806, 2017.

- [35] Imanishi, N., Yamamoto, O., Rechargeable lithium-air batteries: characteristics and prospects. *Mater. Today*, 17(1), 24–30, 2014.
- [36] Padbury, R., Zhang, X., Lithium-oxygen batteries - Limiting factors that affect performance. *J. Power Sources*, 196(10), 4436–4444, 2011.
- [37] Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y., Review on Li-air batteries - Opportunities, limitations and perspective. *J. Power Sources*, 196(3), 886–893, 2011.
- [38] Younesi, R., Veith, G. M., Johansson, P., Edström, K., Vegge, T., Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S. *Energy Environ. Sci.*, 8(7), 1905–1922, 2015.
- [39] Zhang, J., Ma, Z., Yuan, X., Li, L., Ma, Z., Wilkinson, D. P., Zhang, L., A review of cathode materials and structures for rechargeable lithium-air batteries. *Energy Environ. Sci.*, 8(8), 2144–2198, 2015.
- [40] Ko, J., Yoon, Y. S., Recent progress in LiF materials for safe lithium metal anode of rechargeable batteries: Is LiF the key to commercializing Li metal batteries? *Ceram. Int.*, 45(1), 30–49, 2019.
- [41] Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A. C., Swanson, S., Wilcke, W., Lithium-air battery: Promise and challenges. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1(14), 2193–2203, 2010.
- [42] Li, F., Zhang, T., Zhou, H., Challenges of non-aqueous Li-O₂ batteries: Electrolytes, catalysts, and anodes. *Energy Environ. Sci.*, 1125–1141, 2013.
- [43] Ogasawara, T., Débart, A., Holzapfel, M., Novák, P., Bruce, P. G., Rechargeable Li₂O₂ electrode for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 128(4), 1390–1393, 2006.
- [44] Mizuno, F., Nakanishi, S., Kotani, Y., Yokoishi, S., Iba, H., Rechargeable li-air batteries with carbonate-based liquid electrolytes,” *Electrochemistry*, 78(5), 403–405, 2010.
- [45] Freunberger, S. A., Chen, Y., Peng, Z., Griffin, J. M., Hardwick, L. J., Barde, F., Novak, P., Bruce, P. G., Reactions in the rechargeable lithium-O₂ battery with alkyl carbonate electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 8040–8047, 2011.
- [46] Tan, P., Kong, W., Shao, Z., Liu, M., Ni, M., Advances in modeling and simulation of Li-air batteries. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 62, 155–189, 2017.
- [47] Balaish, M., Kraytsberg, A., Ein-Eli, Y., A critical review on lithium-air battery electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 2801–2822, 2014.

- [48] McCloskey, B. D., Scheffler, R., Speidel, A., Bethune, D. S., Shelby, R. M., Luntz, A. C., On the efficacy of electrocatalysis in nonaqueous Li-O₂ batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 18038–18041, 2011.
- [49] Laoire, C. Ó., Mukerjee, S., Plichta, E. J., Hendrickson, M. A., Abraham, K. M., Rechargeable lithium/TEGDME-LiPF₆/O₂ battery. *J. Electrochem. Soc.*, 158(3), A302–A308, 2011.
- [50] Liu, H., Yu, H., Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications. *J. Mater. Sci. Technol.*, 35, 674–686, 2019.
- [51] Zhang, H., Qu, W., Chen, N., Huang, Y., Li, L., Wu, F., Chen, R., Ionic liquid electrolyte with highly concentrated LiTFSI for lithium metal batteries. *Electrochim. Acta*, 285, 78–85, 2018.
- [52] Olivares-Marín, M., Sorrentino, A., Pereiro, E., Tonti, D., Discharge products of ionic liquid-based Li-O₂ batteries observed by energy dependent soft x-ray transmission microscopy. *J. Power Sources*, 359, 234–241, 2017.
- [53] Kuboki, T., Okuyama, T., Ohsaki, T., Takami, N., Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte. *J. Power Sources*, 146(1–2), 766–769, 2005.
- [54] Moreno, M., Montanino, M., Carewska, M., Appetecchi, G. B., Jeremias, S., Passerini, S., Water-soluble, triflate-based, pyrrolidinium ionic liquids. *Electrochim. Acta*, 99, 108–116, 2013.
- [55] Galiote, N. A., Jeong, S., Morais, W. G., Passerini, S., Huguenin, F., The role of ionic liquid in oxygen reduction reaction for lithium-air batteries. *Electrochim. Acta*, 247, 610–616, 2017.
- [56] Capsoni, D., Bini, M., Ferrari, S., Quartarone, E., Mustarelli, P., Recent advances in the development of Li-air batteries. *J. Power Sources*, 220, 253–263, 2012.
- [57] Nemori, H., Shang, X., Minami, H., Mitsuoka, S., Nomura, M., Sonoki, H., Morita, Y., Mori, D., Takeda, Y., Yamamoto, O., Aqueous lithium-air batteries with a lithium-ion conducting solid electrolyte Li_{1.3}Al_{0.5}Nb_{0.2}Ti_{1.3}(PO₄)₃. *Solid State Ionics*, 317, 136–141, 2018.
- [58] Kyono, N., Bai, F., Nemori, H., Minami, H., Mori, D., Takeda, Y., Yamamoto, O., Imanishi, N., Lithium-ion conducting solid electrolytes of Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.2}Ti_{1.4}(PO₄)₃ and MO_x (M = Al, Ti, and Zr) composites. *Solid State Ionics*, 324, 114–127, 2018.

- [59] Dirican, M., Yan, C., Zhu, P., Zhang, X., Composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Mater. Sci. Eng. R Reports*, 136, 27–46, 2019.
- [60] Fenton, D. E., Parker, J. M., Wright, P. V., Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer (Guildf.)*, 14, 589, 1973.
- [61] Li, B., Liu, Y., Zhang, X., He, P., Zhou, H., Hybrid polymer electrolyte for Li – O₂ batteries. *Green Energy Environ.*, 4, 3–19, 2019.
- [62] Yap, Y. L., You, A. H., Teo, L. L., Hanapei, H., Inorganic filler sizes effect on ionic conductivity in polyethylene oxide (PEO) composite polymer electrolyte. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8(2), 2154–2163, 2013.
- [63] Prasanth, R., Shubha, N., Hng, H. H., Srinivasan, M., Effect of nano-clay on ionic conductivity and electrochemical properties of poly(vinylidene fluoride) based nanocomposite porous polymer membranes and their application as polymer electrolyte in lithium ion batteries. *Eur. Polym. J.*, 49(2), 307–318, 2013.
- [64] Kim, K. M., Park, N. G., Ryu, K. S., Chang, S. H., Characteristics of PVDF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods. *Electrochim. Acta*, 51(26), 5636–5644, 2006.
- [65] Li, Y., Li, X., Guo, H., Wang, Z., Li, T., Effect on properties of PVDF-HFP based composite polymer electrolyte doped with nano-SiO₂. *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, 23, 487–494, 2014.
- [66] Liu, W., Lin, D., Sun, J., Zhou, G., Cui, Y., Improved lithium ionic conductivity in composite polymer electrolytes with oxide-ion conducting nanowires. *ACS Nano*, 10(12), 11407–11413, 2016.
- [67] Croce, F., Persi, L. L., Scrosati, B., Serraino-Fiory, F., Plichta, E., Hendrickson, M. A., Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 46(16), 2457–2461, 2001.
- [68] Dey, A., Karan, S., De, S. K., Effect of nanoadditives on ionic conductivity of solid polymer electrolyte. *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 51(5), 281–288, 2013.
- [69] Roy, P., Nei, D., Orikasa, T., Xu, Q., Okadome, H., Nakamura, N., Shiina, T., A review of life cycle assessment (LCA) on some food products. *J. Food Eng.*, 90(1), 1–10, 2009.

- [70] ISO 14040, The International Standards Organisation. Environmental management — Life cycle assessment — Principles and framework. Second Edition, Iso 14040, 2006, 1–28, 2006.
- [71] Çil, S., Yalova kentsel katı atık yönetim alternatiflerinin çevresel yaşam döngüsü analizi ile incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [72] Hakyemez, G., Evaluating environmental impacts of a solvent recovery unit in a chemical factory by using life cycle assessment. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [73] Zackrisson, M., Avellán, L., Orlenius, J., Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles-critical issues. J. Clean. Prod., 18(15), 1519–1529, 2010.
- [74] Goedkoop, M., Schryver, A. D., Dele, M., Durksz, S., Roest, D., Introduction to LCA with Simapro 7, 2010.
- [75] Fındıkçı, H., Life cycle assessment of treatment options for an industrial wastewater. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [76] Özdemir, A., Türkiye’de demiryolu ulaşımının yaşam döngüsü analizi ve yaşam döngüsü maliyeti yöntemleri ile değerlendirilmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, 2013.
- [77] <https://stephaniecsmith.files.wordpress.com/2014/02/lca-diagram.png>. Erişim Tarihi: 08.04.2019.
- [78] Özkan, A., Kentsel katı atık yönetim sistemlerinin oluşturulmasında farklı karar verme tekniklerinin kullanımı. Anadolu üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Doktora Tezi, 2008.
- [79] [https://www.e-education.psu.edu/egee401/sites/www.e-education.psu.edu/egee401/files/A Brief History of Life-Cycle Assessment.pdf](https://www.e-education.psu.edu/egee401/sites/www.e-education.psu.edu/egee401/files/A%20Brief%20History%20of%20Life-Cycle%20Assessment.pdf). Erişim Tarihi: 08.07.2019.
- [80] Meydan, Z., Life cycle and economic assessment of electricity generation from combined heat and power plants using woody biomass in Turkey. İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji, Yüksek Lisans Tezi, 2011.

- [81] Tunalı, M., Life cycle impact assessment of an anaerobic digester plant for organic wastes generated from a university campus in İstanbul. Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2012.
- [82] Ün, Y., Life cycle assessment of wastewater treatment plants. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [83] Çokaygıl, Z., Atık yönetimi planlamasında yaşam döngüsü analizi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [84] Larsson, H., Comparing life cycle assessment of Li-ion batteries and fuel cells in chargers for small electronic applications. Chalmers University of Technology, Environmental System Analysis, 2011.
- [85] Karaca, G., Environmental and economic assessment of water reuse application, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [86] Kırşen Doğan, S., Life cycle assessment of pet bottle, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [87] Karaosman, M., Analyzing of solid waste management with life cycle assessment (Lca). Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [88] Abraham, K. M., Jiang, Z. A polymer electrolyte-based rechargeable lithium / oxygen battery. J. Electrochem. Soc., 143(1), 1–5, 1996.
- [89] Elia, G. A., Bernhard, R., Hassoun, J., A lithium-ion oxygen battery using a polyethylene glyme electrolyte mixed with an ionic liquid. RSC Adv., 5(27), 21360–21365, 2015.
- [90] Kim, J. S., Ahn, E., Tak, Y., Effect of ionic liquid on the performance of Li-O₂ cell with LiTFSI in TEGDME electrolyte. Int. J. Electrochem. Sci., 10, 2921–2930, 2015.
- [91] Nasybulin, E., Xu, W., Engelhard, M. H., Nie, Z., Burton, S. D., Cosimbescu, L., Gross, M. E., Zhang, J.-G., Effects of electrolyte salts on the performance of Li-O₂ batteries. J. Phys. Chem. C, 117(6), 2635–2645, 2013.
- [92] Zahoor, A., Christy, M., Jang, H., Nahm, K. S., Lee, Y. S. Increasing the reversibility of Li-O₂ batteries with caterpillar structured α -MnO₂/N-GNF bifunctional electrocatalysts. Electrochim. Acta, 157, 299–306, 2015.

- [93] Pandian, A. S., Chelsea Chen, X., Chen, J., Lokitz, B. S., Ruther, R. E., Yang, G., Lou, K., Nanda, J., Delnick, F. M., Dudney, N. J., Facile and scalable fabrication of polymer-ceramic composite electrolyte with high ceramic loadings. *J. Power Sources*, 390, 153–164, 2018.
- [94] Zakharchenko, T. K., Kozmenkova, A. Y., Isaev, V. V., Itkis, D. M., Yashina, L. V., Positive electrode passivation by side discharge products in Li-O₂ batteries. *Langmuir*, 36(30), 8716–8722, 2020.
- [95] Hayashi, Y., Yamada, S., Ishikawa, T., Takamuki, Y., Sohmiya, M., Otsuska, H., Ito, K., Kubo, Y., Saito, M., Enhancement of bifunctional effect for lino 3 /glyme electrolyte by using dual solvent system for Li-O₂ batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 167(2), 020542, 2020.
- [96] Weston, J. E., Steele, B. C. H., Effects of inert fillers on the mechanical and electrochemical properties of lithium salt-poly(ethylene oxide) polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 7(1), 75–79, 1982.
- [97] Ramrakhiani, M., Nogriya, V., Synthesis and characterization of zinc sulfide nanocrystals and zinc sulfide/polyvinyl alcohol nanocomposites for luminescence applications. *Polym. Process. Charact.*, 394, 109–138, 2012.
- [98] Croce, F., Curini, R., Martinelli, A., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B., Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes. *J. Phys. Chem. B*, 103(48), 10632–10638, 1999.
- [99] Croce, F., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B., Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology. *Solid State Ionics*, 135, 47–52, 2000.
- [100] Appetecchi, G. B., Croce, F., Persi, L., Ronci, F., Scrosati, B., Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes. *Electrochim. Acta*, 45, 1481–1490, 2000.
- [101] Liang, Y. F., Deng, S. J., Xia, Y., Wang, X. L., Xia, X. H., Wu, J. B., Gu, C. D., Tu, J. P., A superior composite gel polymer electrolyte of Li₇La₃Zr₂O₁₂-poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) for rechargeable solid-state lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.*, 102, 412–417, 2018.
- [102] Zackrisson, M., Fransson, K., Hildenbrand, J., Lampic, G., Dwyer, C. O., Life cycle assessment of lithium-air battery cells. *J. Clean. Prod.*, 135, 299–311, 2016.

- [103] Gemechu, E. D., Sonnemann, G., Young, S. B., Geopolitical-related supply risk assessment as a complement to environmental impact assessment : the case of electric vehicles. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 22, 31-39, 2015.
- [104] Helmers, E., Dietz, J., Hartard, S., Electric car life cycle assessment based on real-world mileage and the electric conversion scenario. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 22, 15-30, 2015.
- [105] Troy, S., Schreiber, A., Thorsten, R., Gehrke, H.-G., Finterbusch, M., Uhlenbruck, S., Stenzel, P., Life cycle assessment and resource analysis of all-solid-state batteries. *Appl. Energy*, 169, 757–767, 2016.
- [106] Liang, Y., Su, J., Xi, B., Yu, Y., Ji, D., Sun, Y., Cui, C., Zhu, J., Life cycle assessment of lithium-ion batteries for greenhouse gas emissions. *Resources, Conserv. Recycl.*, 117, 285–293, 2017.
- [107] Hao, H., Mu, Z., Jiang, S., Liu, Z., Zhao, F., GHG emissions from the production of lithium-ion batteries for electric vehicles in China. *Sustainability*, 9, 504, 2017.
- [108] Deng, Y., Li, J., Li, T., Zhang, J., Yang, F., Yuan, C., Life cycle assessment of high capacity molybdenum disulfide lithium-ion battery for electric vehicles. *Energy*, 123, 77–88, 2017.
- [109] Wang, F., Deng, Y., Yuan, C., Life cycle assessment of lithium oxygen battery for electric vehicles. *J. Clean. Prod.*, 264(121339), 2020.
- [110] Lopez, S., Akizu-Gardoki, A., Lizundia, E., Comparative life cycle assessment of high performance lithium – sulfur battery cathodes. *J. Clean. Prod.*, 1–37, 2020.
- [111] Wang, H., Wang, X., Li, M., Zheng, L., Guan, D., Huang, X., Porous materials applied in nonaqueous Li – O₂ batteries : status and perspectives. *Adv. Mater.*, 2002559, 1–21, 2020.
- [112] Wang, F., Li, X., Hao, X., Tan, J., Review and recent advances in mass transfer in positive electrodes of aprotic Li – O₂ batteries. *Appl. Energy Mater.*, 3, 2258–2270, 2020.
- [113] Leverick, G., Tatara, R., Feng, S., Crabb, E., France-Lanord, A., Tulodziecki, M., Lopez, J., Stephens, R. M., Grossman, J. C., Shao-Horn, Y., Solvent- and anion-dependent Li⁺-O₂⁻ coupling strength and implications on the thermodynamics and kinetics of Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. C*, 124, 4953–4967, 2020.

- [114] Tkacheva, A., Zhang, J., Sun, B., Zhou, D., Wang, G., McDonagh, A. M., TEMPO-ionic liquids as redox mediators and solvents for Li-O₂ batteries. *J. Phys. Chem. C*, 124(9), 5087–5092, 2020.
- [115] Ferrari S., Quartarone, E., Tomasi, C., Bini, M., Galinetto, P., Fagnoni, M., Mustarelli, P., Investigation of ether-based ionic liquid electrolytes for Lithium-O₂ batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 162(2), A3001–A3006, 2015.
- [116] Wang, J., Li, Y., Sun, X., Challenges and opportunities of nanostructured materials for aprotic rechargeable lithium-air batteries. *Nano Energy*, 2(4), 443–467, 2013..
- [117] Kwak, W. J., Chae, S., Feng, R., Gao, P., Read, J., Engelhard, M. H., Zhong, L., Xu, W., Zhang, J. G., Optimized electrolyte with high electrochemical stability and oxygen solubility for lithium-oxygen and lithium-air batteries. *ACS Energy Lett.*, 5(7), 2182–2190, 2020.
- [118] Rojaee, R., Shahbazian-Yassar, R., Two-dimensional materials to address the lithium battery challenges. *ACS Nano*, 14(3), 2628–2658, 2020.
- [119] Ding, Y., Li, Y., Wu, M., Zhao, H., Li, Q., Wu, Z. S., Recent advances and future perspectives of two-dimensional materials for rechargeable Li-O₂ batteries. *Energy Storage Mater.*, 31, 470–491, 2020.
- [120] Zhang, C., Dandu, N., Rastegar, S., Misal, S. N., Hemmat, Z., Ngo, A. T., Curtiss, L. A., Salehi-khojin, A., A comparative study of redox mediators for improved performance of Li – Oxygen batteries. *Adv. Energy Mater.*, 10(2000201), 1–9, 2020.
- [121] Lai, J., Xing, Y., Chen, N., Li, L., Wu, F., Chen, R., Electrolytes for rechargeable lithium – air batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 59, 2974–2997, 2020.
- [122] Tan, P., Shyy, W., Zhao, T. S., Zhang, R. H., Zhu, X. B., Effects of moist air on the cycling performance of non-aqueous lithium-air batteries. *Appl. Energy*, 182, 569–575, 2016.
- [123] Cho, M. H., Trottier, J., Gagnon, C., Hovington, P., Clément, D., Vijh, A., Kim, C. S., Guerfi, A., Black, R., Nazar, L., Zaghib, K., The effects of moisture contamination in the Li-O₂ battery,” *J. Power Sources*, 268, 565–574, 2014.
- [124] Shih, H., Lo, T.-C., Electrochemical impedance spectroscopy for battery research and development. The Hong Kong University, Department of Electrical and Electronic Engineering, Tech. Rep., 1996.

- [125] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L., A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 95, 197–206, 2018.
- [126] Kissinger, P. T., Heineman, W. R., *Cyclic voltammetry* 60, 702–706, 1983.
- [127] Lim, H., Park, K., Gwon, H., Hong, J., Kim, H., The potential for long-term operation of a lithium – oxygen battery using a non-carbonate-based electrolyte. *Chemical Communications*, 67, 2012.
- [128] Lasia, A., *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*. 32, 143–248, 1999.
- [129] Barsoukov E., Ross Macdonald, J., *Impedance spectroscopy, theory, experiment and applications*, 2nd edition. Wiley 2005.
- [130] Macdonald, D. D., Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. 51(8-9), 1376–1388, 2006.
- [131] Instruments, G., *Basics of electrochemical impedance spectroscopy*. Gamry Instruments, 2006.
- [132] Takahara, H., Characterization in lithium ion battery. *Rigaku J.*, 28(1), 1–4, 2012.
- [133] Bumrah, G. S., Sharma, R. M., Raman spectroscopy – basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse. *J. Forensic Sci.*, 6(3), 209–215, 2016.
- [134] Gittleston, F. S., Yao, K. P. C., Kwabi, D. G., Sayed, S. Y., Ryu, W.-H., Shao-Horn, Y., Taylor, A. D., Raman spectroscopy in lithium-oxygen battery systems. *ChemElectroChem*, 2(10), 1446–1457, 2015.
- [135] Singh, A. K., *Experimental methodologies for the characterization of nanoparticles*. Engineered Nanoparticales, 2016.
- [136] Guyon, O., *Methodology for the life cycle assessment of a car-sharing service*. KTH Engineering Sciences, Aeronautical and Vehicle Engineering, Master og Thesis, 2017.
- [137] Matheys, J., Van Autenboer, W., Timmermans, J. M., Van Mierlo, J., Van Den Bossche, P., Maggetto, G., Influence of functional unit on the life cycle assessment of traction batteries. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 12(3), 191–196, 2007.

- [138] U.S. EPA, Application of life-cycle assessment to nanoscale technology: lithium-ion batteries for electric vehicles. United States Environ. Prot. Agency, 1–119, 2013.
- [139] Kukreja, B., Life cycle analysis of electric vehicles. Greenest City Scholars Program, 2018.
- [140] Velandia Vargas, J. E., Falco, D. G., da Silva Walter, A. C., Cavaliero, C. K. N., Seabra, J. E. A., Life cycle assessment of electric vehicles and buses in Brazil: effects of local manufacturing, mass reduction, and energy consumption evolution. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 24(10), 1878–1897, 2019.
- [141] Berg, H., Zackrisson, M., Perspectives on environmental and cost assessment of lithium metal negative electrodes in electric vehicle traction batteries. *J. Power Sources*, 415, 83–90, 2019.
- [142] Deng, Y., Li, J., Li, T., Gao, X., Yuan, C., Life cycle assessment of lithium sulfur battery for electric vehicles. *J. Power Sources*, 343, 284–295, 2017.
- [143] Ellingsen, L. A. W., Hung, C. R., Strømman, A. H., Identifying key assumptions and differences in life cycle assessment studies of lithium-ion traction batteries with focus on greenhouse gas emissions. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.*, 55, 82–90, 2017.
- [144] Peters, J. F., Buchholz, D., Passerini, S., Weil, M., Life cycle assessment of sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 1–9, 2016.
- [145] Peters, J. F., Buchholz, D., Passerini, S., Weil, M., Life cycle assessment of sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 9(5), 1744–1751, 2016.
- [146] Wang, L., Wu, H., Hu, Y., Yu, Y., Huang, K., Environmental sustainability assessment of typical cathode materials of lithium-ion battery based on three LCA approaches. *Processes*, 7(2), 2019.
- [147] İ. Sanayi Odası, Avrupa Birliği’ne uyum sürecinde sektör rehberleri otomotiv sanayii. 2011.
- [148] Zackrisson, M., Electrode for electric vehicle batteries – cells for Leaf , Tesla and Volvo bus. Project Report 24603/2, 2017.
- [149] Akbulut, H., Grafen sentezinde yeni bir yaklaşım ve yeni nesil grafen esaslı Li-pil elektrotları, Proje Raporu, 214M125, 2018.

- [150] Ozcan, S., Tokur, M., Cetinkaya, T., Guler, A., Uysal, M., Guler, M. O., Akbulut, H., Free standing flexible graphene oxide + α -MnO₂ composite cathodes for Li-Air batteries. *Solid State Ionics*, 286, 34–39, 2016.
- [151] Özcan, S., Güler, A., Cetinkaya, T., Guler, M. O., Akbulut, H., Freestanding graphene/MnO₂cathodes for Li-ion batteries. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 8(1), 1932–1938, 2017.
- [152] Cetinkaya, T., Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., Akbulut, H., Graphene supported α -MnO₂ nanocomposite cathodes for lithium ion batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(16), 6945–6953, 2016.
- [153] Cetinkaya, T., Akbulut, H, Tokur, M., Ozcan, S., Uysal, M., High capacity Graphene/ α -MnO₂ nanocomposite cathodes for Li–O₂ batteries. *Int. J. Hydrogen Energy*, 41(23), 9746–9754, 2016,.
- [154] Zackrisson, M., Temperature batteries. Project Report 25967, 2017.
- [155] Samadani, E., Modeling of lithium-ion battery performance and thermal behavior in electrified vehicles. University of Waterloo, Mechanical Engineering, Doctor of Philosophy, 2015.
- [156] Dunn, J. B., Gaines, L., Barnes, M., Sullivan, J., Wang, M., Material and energy flows in the materials production, assembly, and end-of-life stages of the automotive lithium-ion battery life cycle. Argonne National Laboratory, Energy System Division, 2012.
- [157] Olofsson, Y., Romare, M. I. A., Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid buses. Chalmers University of Technology, Department of Energy and Environment, Master of Science Thesis, 2013.
- [158] Beylot, A., Ardente, F., Marques, A., Mathieux, F., Pant, R., Sala, S., Zampori, L., Abiotic and biotic resources impact categories in LCA : development of new approaches. Publication Office of the European Union, JRC Technical Report, 2020.
- [159] <https://www.pre-sustainability.com/news/how-to-use-usetox-characterisation-factors-in-simapro>. Erişim Tarihi: 12.08.2020.
- [160] E. Commission, ILCD Handbook: General guide for Life Cycle Assessment-Detailed guidance, 1st Edition. Institute for Environment and Sustainability, 2010.

- [161] Peuportier, B., Scarpellini, S., Glaumann, M., Malmqvist, T., Krigsvol, G., Wetzol, C., Staller, H., Szalay, Z., Degiovanni, V., Stoykova, E., Energy saving through promotion of life cycle assessment in buildings. State of the Art Report, 2017.
- [162] Rosenbaum, R. K., Bachmann, T. M., Gold, S. L., Huijbregts, M. A. J., Joliet, O., Juraske, R., Koehler, A., Larsen, H. F., MacLeod, M., Margni, M., McKone, T. E., Payet, J., Schuhmacher, M., Van de Meent, D., Hauschild, M. Z., USEtox — the UNEP-SETAC toxicity model : recommended characterisation factors for human toxicity and freshwater ecotoxicity in life cycle impact assessment. *Int. J. Life Cycle Assess.* 13, 532–546, 2008.
- [163] Potential, H. T., InLCA : Selected papers the human toxicity potential and a strategy for evaluating model performance in life cycle impact assessment *Int. J. Life Cycle Assess.*, 6(2), 106–109, 2001.
- [164] Matheys, J., Van Autenboer, W., “Subat : sustainable batteries work package 5 : overall assessment. Final Public Report. 2005.
- [165] Pathan, T. S., Rashid, M., Walker, M., Widanage, W. D., Kendrick, E., Active formation of Li-ion batteries and its effect on cycle life. *J. Phys. Energy*, 1(4), 2019.
- [166] Orozco, L., Liao, W., Power efficient battery formation / testing system with energy recycling. *Analog Devices, Technical Article*, 1–4, 2015.
- [167] Heimes, H., Kampker, A., Lienemann, C., Locke, M., Lithium-ion battery cell production process, PEM of RWTH Aachen University and VDMA, 2019.
- [168] Rowden, B., Garcia-Araez, N., A review of gas evolution in lithium ion batteries. *Energy Reports*, 6, 10–18, 2020.
- [169] Hang, B. T., Thang, D. H., Effect of additives on the electrochemical properties of Fe₂O₃/C nanocomposite for Fe/air battery anode. *J. Electroanal. Chem.*, 762, 59–65, 2016.
- [170] Çekirdek, P., Voltametik metotlarla ditiyofosfonat anyonlarının elektrokimyasal davranışlarının incelenmesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2005.
- [171] Çorbacioğlu, F., Kondanse 1,4-dihirdopiridin türevlerinin antioksidan kapasitelerinin elektrokimyasal yöntemle incelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.

- [172] Lacey, M. J., Frith, J. T., Owen, J. R., A redox shuttle to facilitate oxygen reduction in the lithium air battery. *Electrochem. commun.*, 26(1), 74–76, 2013.
- [173] De Giorgio, F., Soavi, F., Mastragostino, M., Effect of lithium ions on oxygen reduction in ionic liquid-based electrolytes. *Electrochem. commun.*, 13, 1090–1093, 2011.
- [174] Vetter, J., Novak, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K.-C., Besenhard, J. O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., Hammouche, A., Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 147(1-2), 269–281, 2005.
- [175] Li, L., Fan, C., Zeng, B., Tan, M., Effect of pyrolysis temperature on lithium storage performance of pyrolytic-PVDF coated hard carbon derived from cellulose. *Mater. Chem. Phys.*, 242, 122380, 2020.
- [176] Golodnitsky, D., Strauss, E., Peled, E., Greenbaum, S., Review — on order and disorder in polymer electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2551-A2566, 2015.
- [177] Shu, C., Long, J., Dou, S. X., Wang, J., Component-interaction reinforced quasi-solid electrolyte with multifunctionality for flexible li-o 2 battery with superior safety under extreme conditions. *Small*, 15(6), 1–11, 2019.
- [178] Ye, F., Liao, K., Ran, R., Shao, Z., Recent advances in filler engineering of polymer electrolytes for solid-state li-ion batteries: a review. *Energy & Fuels*, 34(8), 9189–9207, 2020.
- [179] Li, Y., Zhang, W., Dou, Q., Wong, K. W., Ng, K. M., $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic nanofiber-incorporated composite polymer electrolytes for lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A*, 7(7), 3391–3398, 2019.
- [180] Long, L., Wang, S., Xiao, M., Meng, Y., Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A*, 4(26), 10038–10039, 2016.
- [181] Zhang, X., Xie, Z., Zhou, Z., Recent progress in protecting lithium anodes for Li-O₂ batteries. *ChemElectroChem*, 6(7), 1969–1977, 2019.
- [182] Choi, N. S., Jeong, G., Koo, B., Lee, Y. W., Lee, K. T., Tris(pentafluorophenyl) borane-containing electrolytes for electrochemical reversibility of lithium peroxide-based electrodes in lithium-oxygen batteries. *J. Power Sources*, 225, 95–100, 2013.

- [183] Zhang, G. Q., Zheng, J. P., Liang, R., Zhang, C., Wang, B., Hendrickson, M., Plichta, E. J., Lithium-air batteries using SWNT/CNF buckypapers as air electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 157(8), A953–A956, 2010.
- [184] Eswaran, M., Munichandraiah, N., Scanlon, L. G., High capacity Li- O₂ cell and electrochemical impedance spectroscopy study. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13(9), 2–5, 2010.
- [185] Xiao, J., Hu, Jianzhi, Wang, D., Hu, D., Xu, W., Graff, G. L., Nie, Z., Investigation of the rechargeability of Li-O₂ batteries in non-aqueous electrolyte. *J. Power Sources*, 196(13), 5674–5678, 2011.
- [186] Sinha, N. N., Burns, J. C., Dahn, J. R., Comparative study of tris(trimethylsilyl) phosphate and tris(Trimethylsilyl) phosphite as electrolyte additives for li-ion cells. *J. Electrochem. Soc.*, 161(6), 1084–1089, 2014.
- [187] Marinaro, M., Eswara Moorthy, S. K., Bernhard, J., Jörissen, L., Wohlfahrt-Mehrens, M., Kaiser, U., Electrochemical and electron microscopic characterization of Super-P based cathodes for Li-O₂ batteries. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 4(1), 665–670, 2013.
- [188] Santoro, C., Agrios, A., Pasaogullari, U., Li, B., Effects of gas diffusion layer (GDL) and micro porous layer (MPL) on cathode performance in microbial fuel cells (MFCs). *Int. J. Hydrogen Energy*. 36, 13096–13104, 2011.
- [189] Singh, M., Odusanya, O., Wilmes, G. M., Eitouni, H. B., Gomez, E. D., Patel, A. J., Chen, V. L., Park, M. J., Fragouli, P., Iatrou, H., Hadjichristidis, N., Cookson, D., Balsana, N. P., Effect of molecular weight on the mechanical and electrical properties of block copolymer electrolytes. *Macromolecules*, 40(13), 4578–4585, 2007.
- [190] Ishihara, T., Thapa, A. K., Hidaka, Y., Ida, S., Rechargeable lithium-air battery using mesoporous Co₃O₄ modified with Pd for air electrode. *Electrochemistry*, 80(10), 731–733, 2012.
- [191] Wang, Y., Zhou, H., To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil. *Energy Environ. Sci.*, 4(5), 1704–1707, 2011.
- [192] Yang, Y., Sun, Q., Li, Y. S., Li, H., Fu, Z. W., Nanostructured diamond like carbon thin film electrodes for lithium air batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 158(10), 1211–1216, 2011.
- [193] Kwabi, D. G., Batcho, T. P., Amanchukwu, C. V., Ortiz-Vitoriano, N., Hammond, P., Thompson, C. V., Shao-Horn, Y., Chemical instability of dimethyl sulfoxide in lithium-air batteries. *J. Phys. Chem. Lett.*, 5(16), 2850–2856, 2014.

- [194] Asadi, M., Sayahpour, B., Abbasi, P., Ngo, A. T., Karis, K., Jokisaari, J. R., Liu, C., Narayanan, B., Gerard, M., Yasaei, P., Hu, Xuan, Mukherjee, A., Lau, K. C., Assary, R. S., Khalili-Araghi, F., Klie, R. F., Curtiss, Larry A., Salehi-Khojin, A., A lithium-oxygen battery with a long cycle life in an air-like atmosphere. *Nature*, 555(7697), 502–506, 2018.
- [195] Takechi, K., Higashi, S., Mizuno, F., Nishikoori, H., Ib, H., Shiga, T. Stability of solvents against superoxide radical species for the electrolyte of lithium-air battery. *ECS Electrochem. Lett.*, 1(1), 2012–2014, 2012.
- [196] Peng, Z., Freunberger, S. A., Chen, Y., Bruce, P. G., A reversible and higher-rate Li-O₂ battery. *Science* (80-.), 337(6094), 563–566, 2012.
- [197] Ottakam Thotiyil, M. M., Freunberger, S. A., Peng, Z., Bruce, P. G., The carbon electrode in nonaqueous Li-O₂ cells. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(1), 494–500, 2013.
- [198] Lu, J., Li, L., Park, J. B., Sun, Y. K., Wu, F., Amine, K., Aprotic and aqueous Li-O₂ batteries. *Chem. Rev.*, 114(11), 5611–5640, 2014.
- [199] Jung, H., Jeong, Y. S., Park, J., Sun, Y., Scrosati, B., Lee, Y. J., Ruthenium-based electrocatalysts supported on reduced graphene oxide for lithium-air batteries. *ACS Nano*, 7(4), 3532–3539, 2013.
- [200] Wu, J., Park, H. W., Yu, A., Higgins, D., Chen, Z., Facile synthesis and evaluation of nanofibrous iron-carbon based non-precious oxygen reduction reaction catalysts for Li-O₂ battery applications. *J. Phys. Chem. C*, 116(17), 9427–9432, 2012.
- [201] Yang, J., Zhai, D., Wang, H.-H., Lau, K. C., Schlueter, J. A., Du, P., Myers, D. J., Sun, Y.-K., Curtiss, L. A., Amine, K., Evidence for lithium superoxide-like species in the discharge product of a Li-O₂ battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15(11), 3764–3771, 2013.
- [202] Black, R., Lee, J. H., Adams, B., Mims, C. A., Nazar, L. F., The role of catalysts and peroxide oxidation in lithium-oxygen batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 125, 410–414, 2013.
- [203] Stephan, A. M., Nahm, K. S., Review on composite polymer electrolytes for lithium batteries. *Polymer (Guildf.)*, 47(16), 5952–5964, 2006.
- [204] Wieczorek, W., Stevens, J. R., Florjańczyk, Z., Composite polyether based solid electrolytes. The Lewis acid-base approach. *Solid State Ionics*, 85(1–4), 67–72, 1996.

- [205] Temporelli, A., Carvalho, M. L., Girardi, P., Life cycle assessment of electric vehicle batteries: an overview of recent literature. *Energies*, 13(11), 2864, 2020.
- [206] <https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik#:~:text=Türkiye>. Erişim Tarihi: 01.07.2020.
- [207] <https://www.electricitymap.org/zone/FR> Erişim Tarihi: 01.07.2020.



ÖZGEÇMİŞ

Ahsen Akbulut Uludağ, 2011 yılında Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans çalışmasını tamamladı. 2012 yılı Ekim ayından itibaren Sakarya Üniversitesi'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

