

Geçmişten Günümüze Piller

Beyzanur KUL*,1



Derleme Makalesi

Takvim-i Vekayi
ISSN: 2148-0087

Basım (Published): 30.06.2020
Kabul (Acceptance): 19.06.2020
Gönderi (Submitting): 13.01.2020

Cilt (Vol): 8
No (Issue): 1
Sayfa (Pages): 104-115

Adres:
1Bağımsız Araştırmacı, Rize,
Türkiye

***Sorumlu Yazar (Corresponding);**
E-mail:
beyzanurkul00@gmail.com

Anahtar Kelimeler: Piller, Pillerin
tarihsel gelişimi, Lityum, Lityum
iyon piller.

TELHİS (ÖZ)

Hayatımızın her alanında ihtiyaç duyduğumuz enerjiyi, enerji depolama sistemlerinden biri olan pillerden karşılayabiliriz. Bu kapsamda piller, elektrik enerjisini elektrokimyasal enerjiye dönüştürerek depolayabilir ve istenildiği anda da bu depolanan enerjiyi elektrik enerjisi olarak kullanmamızı sağlayabilirler. Bağdat pilinden başlayan bu süreç, Volta pilleriyle somutluk kazanarak günümüzde ise yüksek verimlilikleriyle yerini lityum iyon pillerine bırakmaktadır. Uzun ömre sahip olmaları, yüksek enerji kapasitesi gibi de birçok avantajları olan lityum iyon piller, günümüzde bu üstünlüklerinden dolayı kendisini diğer pillerden ayrı kılmaktadır. Bu makale kapsamında, eski çağlardan günümüze kadar uzanan pillerin tarihsel süreci hakkında ve birçok alanda kullandığımız lityum iyon piller hakkında detaylıca bilgiler verilecektir.



Batteries from Past to Present

Review Article

ABSTRACT

The energy that we need in every area of our lives can be provided from batteries that are energy storage systems. In this context, batteries can store electrical energy by converting it into electrochemical energy and also to allow us at any time can use this stored energy as electrical energy. Starting from the Baghdad battery, this process has become concrete by Volta batteries and is now being replaced by lithium ion batteries with high efficiency. Lithium ion batteries, which have many advantages such as their long life and high energy capacity, make them different from other batteries due to these advantages. In this article, detailed information will be given about the historical process of batteries from ancient times to the present day and about lithium ion batteries used in many fields.

KEYWORDS

Batteries, Historical development of batteries, Lithium, Lithium ion batteries.

1. Giriş

Günlük hayatta birçok alanda karşımıza çıkan piller, kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üreten cihazlardır. Aynı zamanda bu enerjiyi depo eden ve taşınabilir bir şekilde kullanmamızı sağlayan güç kaynaklarıdır. Günümüzde artan enerji talebine karşın enerjiyi depo ederek büyük avantajlar sağlayan piller, kimyasal özelliklerine göre birincil piller ve ikincil piller olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar. Birincil piller ve ikincil pillerin kimyasal bileşenleri lityum, kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, çinko, manganez, kurşun gibi çeşitli metalleri barındırırlar. Birincil piller, şarj edilemeyen pillerdir, başka bir ifadeyle içerisindeki kimyasal enerji tükendiği zaman şarj edilip tekrar kullanılamayan pillerdir. Bu pillere kuru piller de denilip, içerdikleri malzemeye göre adlandırılırlar. Çinko piller, alkalın piller, lityum piller vb. olmak üzere çeşitleri vardır (URL-1, 2019).

Güç tüketimi az olan cihazların çalıştırılmasında, el fenerlerinde, ölçüm aygıtlarında, kumandalarda, alarm cihazlarında olmak üzere birçok alanlarda piller kullanılmaktadırlar. Birincil piller, ihtiyaç anında hızlı çözüm sunmasına rağmen tek kullanımlık pillerdir. Ayrıca, üretiminden itibaren pillerin yapılarında bozulmalar meydana gelmektedir. Bunun için pil tercihi yaparken, üretim ve son kullanım tarihine bakılmalıdır. İkincil piller ise şarj edilebilir pillerdir. Kimyasal enerjiyi depolayan ve gereksinim anında bu kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirirler. Şarj edilebildikleri için uzun kullanım ömrüne sahiptirler. Günümüzde birçok alanda karşımıza çıkan ikincil piller, taşınabilir elektronik ve elektrikli cihazlarda üstün özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Ayrıca kesintisiz güç kaynağı imkanı veren ikincil piller, cihaz dayanımını arttırmaktadır. Pil içerisindeki depolanan enerji tükendiği zaman, şebekeden beslenerek, etkin bir şekilde kullanılmaya devam eder. Nikel kadmiyum (NiCd), nikel metalhidrit (NiMH), lityum iyon (Li-iyon), lityum polimer (Li-polymer) olmak üzere birçok çeşidi vardır. Bu çalışma kapsamında pillerin tarihçesi literatürde taranmıştır. Pillerin geçmişten günümüze kadar gelen süreci hakkında bilgi verilecektir ayrıca günümüzde popüler bir yer eden, yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek enerji kapasitesine sahip lityum iyon piller hakkında ise detaylıca bilgi verilecektir.

2. Pillerin Tarihsel Gelişimi

Araştırmacılar eski Mısır duvar oymalarında ve metinlerinde, eski çağda elektriğin varlığına dair kanıtlar görmüşlerdir. Bu iddialar genelde somut kanıtlara dayanmasa da bazı bilim insanlarının eski çağlardan kalma elektrik gücü kaynağı olan pillerin keşfi mevcuttur. Tarihte ilk keşfedilen piller Bağdat pilleri olarak adlandırılmaktadır. Bağdat'ta bulunan Irak Müzesinin müdürü, Alman arkeolog Wilhelm Konig, 1936 yılında Bağdat'ın güneydoğusunda bulunan Khujut Rabu bölgesinde arkeolojik kazılar yapmıştır. 1938 yılında ise bu arkeolojik kazıların bulgularını gözden geçirirken birtakım çömlek görünümünde olan Bağdat pillerine rastlamıştır (Von Handorf, 2002).



Şekil 1. Bağdat Pili (URL-2, 2019)

Bağdat pili, Şekil 1 de gösterildiği gibi, sarı parlak kilden yapılmış, 13,5 cm uzunluğunda oval bir çömlek, içinde rulo halinde bakır tabaka, demir çubuk ve asfalttan oluşmuştur. Asfalt, bakır silindirin altını ve üstünü kapatmak, aynı zamanda demir çubuğu silindirin ortasında tutmak için kullanılmıştır. Yapılan testler sonucunda, çömleğin içinde sirke ya da şarap gibi asitli bir sıvının olduğu anlaşılmaktadır. Bakır silindirin üstündeki aşınmalar ise bu düşüncüyü doğrular niteliktedir. Wilhelm Konig, bu keşifler sonrasında, bu çömleğin eski çağlardan kalma piller olduğu sonucuna varmıştır. Arkeolog Konig, Bağdat pillerinin ortalama 2000 yıllık olduğu söylemiştir. Ancak diğer bilim adamları tarafından Partlar döneminde ya da M.S. 224 yılında Sasaniler döneminde (İkinci Pers İmparatorluğu) yapıldığı

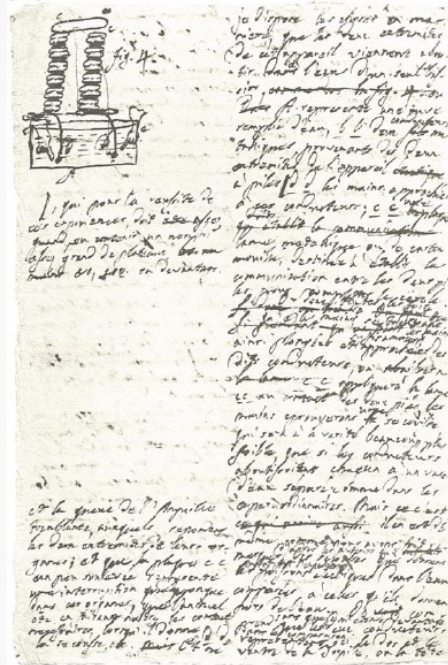
Takvim-i Vekayi

arasında tartışma konusu olmasına rağmen tam netlik kazanamamıştır. Aynı zamanda, daha sonraki yıllarda, Bağdat pilinin benzerleri yapılarak gerçekten elektrik akımı üretilebildikleri görülmüştür. Son olarak, Bağdat pilleri, 2003 yılında Iraktaki savaşta, Ulusal Müze yağmalandığında eski çağa ait binlerce eşya ile birlikte çalınmıştır ve şimdi nerede olduğu bilinmemektedir (URL-3, 2019).

Eski çağlardan beri varlığı bilinen pilin net ve uygulanabilir bir bilgi olarak ortaya koyulması 18.yüzyılın sonlarına dayanmaktadır. Luigi Galvani, laboratuvarında deneyler için bir dizi kurbağalar hazırlamıştır. Kurbağanın bacaklarını pirinç çengeller aracılığıyla omurilik üzerinden geçirerek evinin dış kısmındaki bir demir ağa bağlamıştır. Gün boyunca kasılma halinde tekmelemeler görmüştür. Fırtınalı havalarda ise bu tekmelerin arttığını gözlemlemiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, başka bir deney düzenğinde, kurbağayı bir demir levha üzerine yatırmış ve pirinç çengeli yavaşça bu levhaya doğru bastırmıştır. Bu durumda, art arda şiddetli kas kasılmaları gözlemiştir. Buradan, tekmeleme için gerekli koşulun farklı iki metalin sınırlara ve kaslara



(a)



(b)

Şekil 2. Voltanın icadı pil ve elektroskop (b) Voltanın pilin icadını ilan ederken yayımladığı mektup taslağı (Riberio vd., 2013)

değdirilmesi olduğu sonucuna varmıştır. Bu deneyler ışığında, elektrik özel bir hayvansal özellikti ve bir dış etki canlıda bir tepkiyle sonuçlanıyor olgusunu

Takvim-i Vekayi

ortaya atmıştır. Buna göre canlı dokularda doğal bir elektrik akışkanı fazlası vardı ve bu akışkan, metalik iletken boyunca sınırlardan kaslara doğru taşınıyordu. Hayvansal elektrik olarak adlandırdığı bu canlı doku, daha sonralarda Allesandra Volta tarafından doğru olmadığı savunulmuştur ve bunu metalik elektrik olarak isimlendirmiştir. Aslında pilin temellerini atan Galvani, 1786 yılında başladığı bu deneylerin sonuçlarını 1791 yılında yayımlamış ve pilin keşfi için Voltaya öncülük etmiştir (URL -5, 2019).

Volta, 1792 yılında Galvani'nin deneylerini yinelediğinde aslında kasların bir elektrik devresine bağlı olmasa bile kasılabildiğini görmüştür ve Galvani'den farklı olarak durumları nitelendirmiştir. Oluşan elektriğin kaynağı kurbağanın kası değil, ona değdirilen metal parçaları olduğunu söylemiştir. Volta 1795 yılına gelindiğinde, ortada herhangi bir hayvan olmadan ve sadece iki farklı metal parçası ve aralarında bir nemli bez ya da sıvı olmak üzere elektrik akımını oluşturabileceğini göstermiştir. Şekil 2 de gösterildiği gibi, 1799 yılına gelindiğinde buluşunu geliştirmiştir ve buna Volta Pili ya da Kaplar Zinciri adını vermiştir. Tuzlu suyla nemlendirilmiş mukavvadan disklerle birbirinden ayrılmış olan bu bataryaya, bakır-çinko ya da gümüş-çinko metal çiftlerinden oluşmuştu. Volta'nın bulmuş olduğu ilk bataryaya Şekil 3'te gösterilmektedir (URL -5, 2019).



Şekil 3. Volta Pili (URL-4, 2019)



Şekil 4. Daniell Pili (URL- 6, 2019)

Takvim-i Vekayi

1836 yılına gelindiğinde John Frederic Daniell, Volta piline göre büyük bir aşama kaydetmiştir. İsminin de verildiği Daniel pili, Şekil 4 de gösterildiği iki bölümlü bir kaptan meydana gelmiştir. Birinci bölümünde çinko sülfat ($ZnSO_4$) eriyiği ve buna çinko bir çubuk batırılmıştır. İkinci bölümünde ise bakır(II)sülfat ($CuSO_4$) eriyiği ve buna bakır bir çubuk batırılmıştır. Çözeltiler birbirlerinden gözenekli bir kap vasıtasıyla ayrılmıştır. Pozitif yüklü çinko iyonları bakır çubuğa giderken, ikinci bölümdeki negatif yüklü SO_4 iyonlarıyla karşılaşarak tepkime başlar. İkinci kaptaki Cu^+SO_4 'teki pozitif yüklü iyonlar bakır çubuğa doğru akarlar ve orada birikirler. Daha sonrasında bu iyonlar elektrik yüklerini sıfırlarlar. Diğer kaptaki SO_4 iyonları ise, çinko çubuğa doğru akarak onu eritmeye başlarlar. Çinko levhaya bağlanan kablo negatif, bakır levhaya bağlanan kablo ise pozitif kutup olarak pil görevi görmektedir. Daniell pili, sonraki 100 yıl boyunca telgraflar, telefonlar ve kapı zili gibi nesnelere için güç kaynağı olarak kullanılmıştır (URL- 6, 2019).

1839 yılına gelindiğinde William Robert Grove, su elektrolizinin ters reaksiyonu sonucunda sabit akım ve gücün üretildiğini fark ederek ilk yakıt hücresini geliştirmiştir. Daha sonrasında çalışmasını geliştirerek elektrik üretmek için sıvı elektrotlar kullanılarak piller üzerinde iyileştirmeler yapıp ilk yakıt pilini geliştirmiştir. 1859 yılında Fransız fizikçi Gaston Planté kurşun asit bataryayı (akü) icat etmiştir ve böylece ilk şarjlı bataryalar olarak tarihe geçmiştir. 1868 yılında Fransız bilim adamı Georges Leclanché, ilk yıllarda telgraf sistemlerinde daha sonraları fenerlerde ve pil ile çalışan radyolarda yaygın olarak kullanılan ağır kuru pilleri icat etmiştir. 1881 yılında Faure ve



Şekil 5. Edison Pili (URL-8, 2019)

arkadaşları ilk çinko karbon pil aküsünü, 1899 yılında Waldmar Junnerin ilk nikel kadmiyum şarj edilebilir pili icat etmiştir.

1902 yılında Thomas Edison, demir-nikel pili geliştirdiği duyurmuştur (Şekil 5). 1908 yılında ise Edison, elektrolite lityum hidroksit ekleyerek demir-nikelin pil performansını arttırmıştır. Lityum İyon pil ilk olarak 1912’de Gilbert Newton Lewis tarafından yapılmıştır, ancak bu sadece 1970’lerde uygulanabilir hale gelmiştir ve şarj edilemeyen ilk lityum pil, ticari pazarlara sokulmuştur. 1800’li yıllarda şarj edilebilmesine yönelik üzerinde çalışmalar yapılmıştır fakat güvenlik sorunlarından dolayı bu çalışmalardan vazgeçilmiştir. 1990’lı yıllara gelindiğinde bu sorunlar üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Sorunlara güvenlik önlemleri alan Sony şirketi, lityum iyon pili satışa çıkarmıştır (URL-9, 2020). Şarj edilebilir olan lityum iyon pilleri, pil sistemleri içerisinde en yüksek elektrokimyasal potansiyele sahiptir ve yüksek kapasiteleri vardır. Bu açıdan, belirli bir hacim veya ağırlıktaki diğer pillere nazaran daha fazla enerji depolayabilmektedirler. Çalışmanın devamında lityum iyon piller hakkında genel bir bilgi verilerek, avantajları, dezavantajları ve çalışma prensibinden bahsedilecektir.

3. Lityum İyon Piller

Hidrojen ve helyumdan sonra en küçük üçüncü atom olan Lityum, periyodik tabloda alkali metallerin yer aldığı 1A grubunda bulunur ve atom numarası 3’tür. 1A grubu elementlerinin özelliği, elektron verme ve pozitif yüklenme eğilimidir. Bu özelliklerin haricinde lityum, tüm metal elementleri arasında en büyük elektrokimyasal potansiyele ve ağırlık başına düşen fazla enerji yoğunluğu sahip olduğundan dolayı piller için kullanılacak en uygun elementtir (Goodenough, Whittingham ve Yoshino, 2019).

1 H		
3 Li	4 Be	
11 Na	12 Mg	
19 K	20 Ca	21 Sc
37 Rb	38 Sr	39 Y

Şekil 6. Lityum elementinin periyodik tablodaki konumu (Goodenough, Whittingham ve Yoshino, 2019)

Lityum iyon piller, enerji yoğunluğu bakımından diğer pillere göre avantajlıdır. Bunu yanı sıra, diğer pillerle kıyaslandığında, daha uzun ömürlüdür, aynı hacim veya ağırlıkta enerji depolama kapasiteleri daha yüksektir ve daha az bakım gerektirmektedir. Lityum iyon piller cep telefonu, tablet, dizüstü bilgisayar ve küçük ev aletlerinde kullanıldığı gibi, yapılarından dolayı fiziksel olarak daha dayanıklı olduklarından elektrikli arabalarda ve helikopterlerde kullanılabilir. Bu avantajlar yanında yüksek sıcaklıklarda bozunmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Aşağıda Lityum iyon pillerin avantajları ve dezavantajları sıralanmaktadır.

3.1. Lityum İyon Pillerin Sağladığı Avantajlar

- Yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (birim alanda daha fazla enerji vermektedir). Ar-Ge çalışmalarıyla daha yüksek yoğunluklara çıkma potansiyeli vardır.
- Bakımı azdır, performansının sürekliliği için periyodik şarj-deşarj yaptırması gerektirmemektedir.
- Uzun çevrim ömrüne sahiptir.
- Geniş çalışma sıcaklık aralığında (10°C ile +55°C) çalışabilmektedir.
- Kendi kendinedeşarj olma hızı düşüktür.
- Hızlı şarj olabilmektedir.
- Yüksek enerji verimine sahiptir.

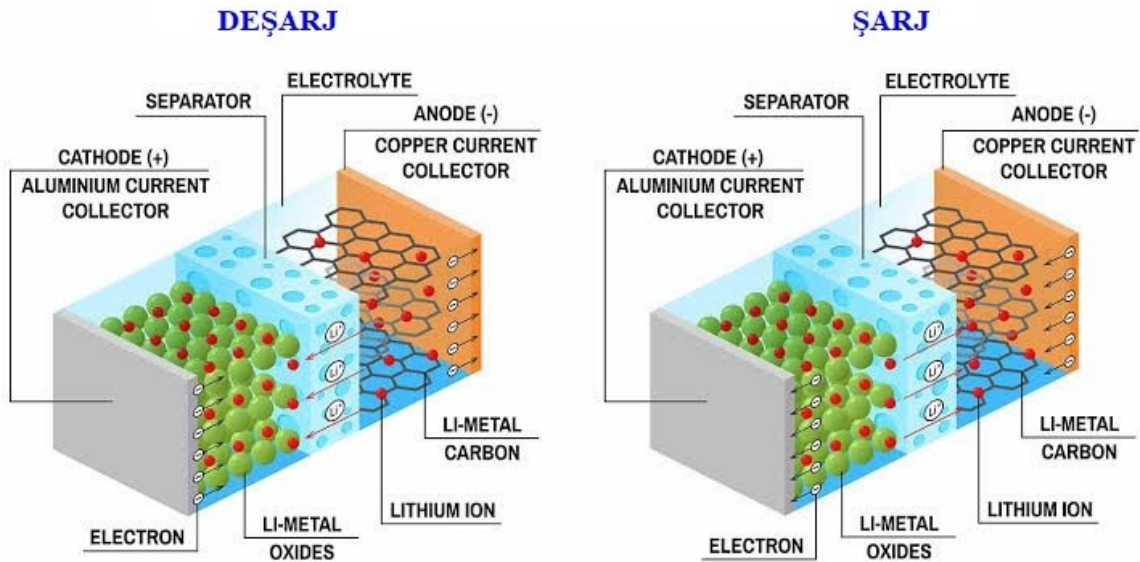
3.2. Lityum İyon Pillerin Sağladığı Dezavantajlar

- Maliyeti diğer pillere göre yüksektir.
- Toplam şarj-deşarj ömrü düşüktür.
- Şarj-deşarj sırasında akım ve gerilimin güvenli sınırdan tutulması için batarya sistemi devresi kullanılmalıdır.
- Yüksek sıcaklıklarda bozunur.

- Aşırı şarj sonrasında kapasite kaybı olabilir.
- Kullanılmasa dahi, üretildiği günden itibaren kapasitesi azalmaktadır.

3.3. Lityum İyon Pillerin Çalışma Prensibi

Lityum iyon piller, hücre adı verilen bir veya daha fazla üretici bölmeden meydana gelir. Her hücre üç bileşenden oluşur: pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot), aralarında elektrolit adı verilen bir kimyasal ve separatör. Pozitif elektrot, metal oksitlerden, örneğin, lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum nikel oksit (LiNiO_2) veya lityum demir fosfat (LiFePO_4) ve negatif elektrot, karbon (grafit) veya titanattan ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) meydana gelebilir. Çoğu lityum pillerde karbon kullanılmaktadır. Bunun nedeni, düşük enerji yoğunluğuna rağmen daha güvenilir olmasından kaynaklanmaktadır. İki elektrot arasında yer alan elektrolit ise iyon hareketini sağlamak amacıyla, lityum tuzları ve organik çözücülerden meydana gelir. Pozitif elektrotu ve negatif elektrotu birbirinden ayırmak için separatör (ayırıcı) kullanılmaktadır. Bütün lityum iyon piller benzer şekilde çalışmaktadır.



Şekil 7. Lityum iyon pilin deşarj ve şarj süreci (URL-10, 2020)

Deşarj süreci boyunca Li^+ iyonları, anottan elektrolit malzeme yardımıyla ayırıcıyı geçerek katota ulaşır. Dolayısıyla anotta elektron kaybı oluşarak yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşir. Katotta ise indirgenme reaksiyonu gerçekleşerek lityum metal oksit bileşiği oluşur. Şarj süreci boyunca ise bunun tam tersi meydana gelir. Şekil 7'de bir lityum iyon pilin, deşarj ve şarj sırasındaki çalışma prensibi gösterilmiştir. Lityum iyon piller, aşırı şarj ve aşırı ısınma sonucunda patlama gibi olumsuz durumları önlemek için elektronik kontrolörlere sahiptirler.

4. Sonuç

Bağdat pilinden başlayan pil tarihinin başlangıcı, insanların birçok ihtiyacını karşılamak için günümüze kadar ulaşmıştır. Galvani'nin yaptığı deneyler, Volta'ya yeni bir bakış açısı kazandırarak pillerin somut olarak kullanılmasına olanak sağlamıştır. Günümüze kadar gelen yıllarda piller için önemli gelişmeler sağlanmıştır. Piller, el fenerlerinden, kumandalara, dizüstü bilgisayarlardan, cep telefonlarına hatta arabalara kadar sahip olduğu üstün özellikleri göstermiştir. Bu sayede insanlık için önemli adımlar atılmasına olanak sağlanmıştır. Pillerin içerdiği elektrotlar, elektrolitler ve ayıraçlar gibi bileşenlerinin sistemin daha verimli olması için hala geliştirilmektedir. Özellikle lityum iyon pillerde son 30 yıldan bu yana kullanılan malzemelerin değişimi, teknolojik açıdan önemli bir yol katetmiştir. Olumsuz yönlerine çözümler bulunabildiğinde aslında lityum iyon piller birçok açıdan daha fazla yol alacaktır.

KAYNAKÇA

Von Handorf, D.E. (2002). The baghdad battery – myth or reality. *Platin and Surface Finishing*, 89(5), 84-87.

Riberio, J.F., Silva, M.F., Carmo, J.P., Gonçalves, L.M., Silva, M.M., Coreia, J.H. (2013). 20. Solid-State Thin-Film Lithium Batteries for Integration in Microsystems. *Scanning Probe Microscopy in Nanoscience and Nanotechnology*, 20, 575-619.

Goodenough, J.B., Whittingham, M.S., Yoshino, A. (2019). Lithium-Ion Batteries. *The Royal Swedish Academt of Sciences (The Nobel Prize in Chemistry 2019)*,1-13.

URL-1, (2019). <https://www.pilsitesi.com/news14/Pil-Nedir-> (28 Aralık 2019).

URL-2, (2019). <http://www.thinkingsidewayspodcast.com/tag/ancient-electrical-device/> (28 Aralık 2019).

URL-3, (2019). <https://www.youtube.com/watch?v=vf98COBvLO0&t=294s> (28 Aralık 2019).

URL-4, (2019). <https://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/daniell-pili-john-frederick-daniell/11718#ad-image-0> (29 Aralık 2019).

URL-5, (2019). http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:jrFr2DCzotwJ:www.emo.org.tr/ekler/fd382c5eb817d52_ek.pdf%3Fdergi%3D4+%&cd=1&hl=tr&ct=clnk&gl=tr (29 Aralık 2019).

URL-6, (2019). https://en.wikipedia.org/wiki/Daniell_cell (30 Aralık 2019).

URL-7, (2019). <https://www.elektrikport.com/teknik-kutuphane/daniell-pili-john-frederick-daniell/11718#ad-image-0> (30 Aralık 2019).

URL-8, (2019). [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_\(Lower\)/16%3A_Electrochemistry/16.07%3A_Timeline_of_Battery_Development](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chem1_(Lower)/16%3A_Electrochemistry/16.07%3A_Timeline_of_Battery_Development) (31 Aralık 2019).

URL-9, (2020). <http://www.tamsat.org.tr/tr/piller-1-pillerin-tarihcesi/> (10 Ocak 2020).

URL-10, (2020). <http://aadvikpatel.zohosites.com/blogs/post/Lithium-Ion-Battery-What-Are-The-Types> (10 Ocak 2020).