

Nobel Kimya Ödülü

2019



Dünyanın En Güçlü Pilini Geliştirenlere

Çeviri ve Uyarlama: İlay Çelik Sezer [TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi

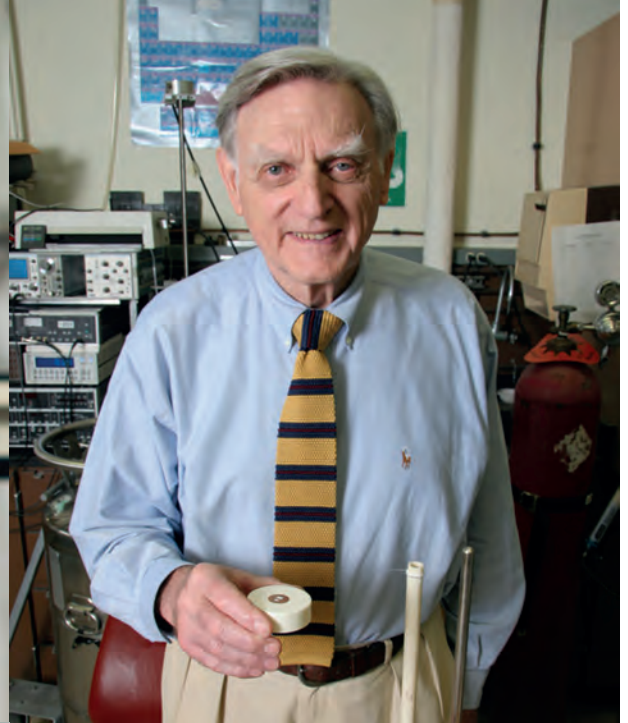
2019 Nobel Kimya Ödülü lityum-iyon pillerin geliştirilmesine yaptıkları katkılardan dolayı John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham ve Akira Yoshino adlı bilim insanlarına verildi. Bu şarj edilebilir pil türü cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi kablosuz

elektronik cihazlar için temel teşkil etti. Elektrikli arabalarda güç kaynağı olarak kullanılan ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen enerjinin depolanmasını sağlayabilen bu teknoloji aynı zamanda fosil yakıtlardan arınmış bir dünyayı da mümkün hâle getiriyor.



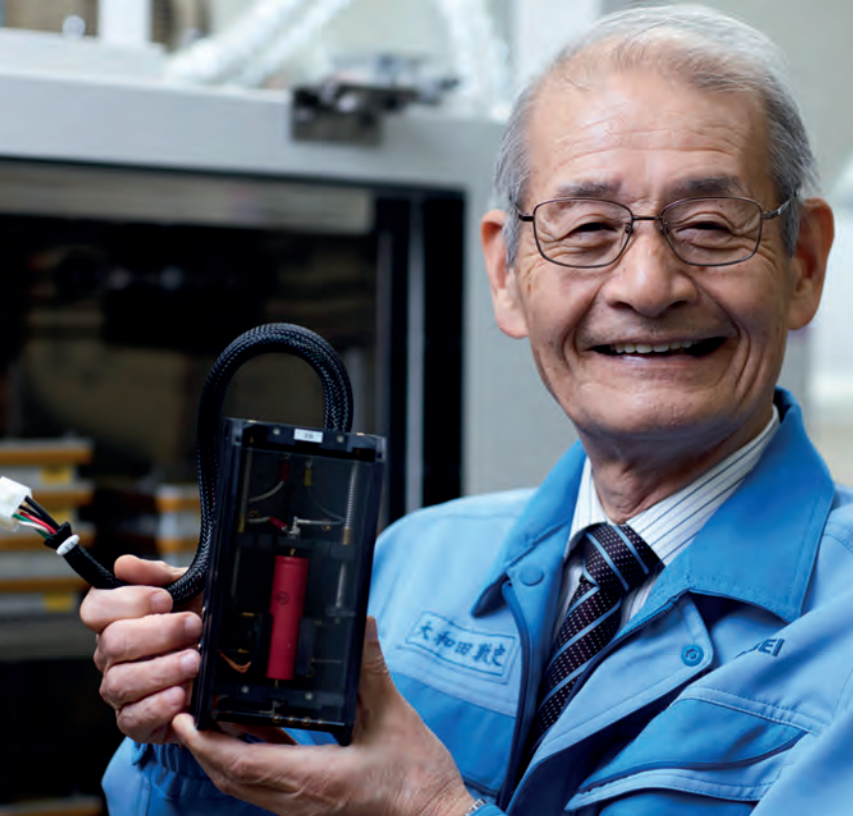
Stanley Whittingham

2019 Nobel Kimya Ödülü'ne 1/3'lük payla hak kazanan Stanley Whittingham, 1941'de İngiltere'nin Nottingham kentinde doğdu. Lisans derecesini 1964'te, yüksek lisans derecesini 1967'de, doktora derecesini 1968'de Oxford Üniversitesinden kimya alanında aldı. 1968-1972 arasında Stanford Üniversitesinde araştırmacı olarak çalıştı. Daha sonra ABD'nin New Jersey eyaletinde bulunan Linden'deki Exxon Araştırma ve Geliştirme Şirketine geçti. 1984'te Connecticut'ın Ridgefield kentindeki Schlumberger-Doll Araştırma şirketinde çalışmaya başlayan Whittingham, 1988'den bu yana New York'taki Binghamton Üniversitesinde profesör olarak görev yapıyor.



John Goodenough

2019 Nobel Kimya Ödülü'ne 1/3'lük payla hak kazanan John Goodenough, 1922'de Almanya'nın Jena kentinde doğdu. Matematik alanındaki lisans derecesini 1943'te Yale Üniversitesinden, fizik alanındaki yüksek lisans ve doktora derecelerini ise sırasıyla 1951 ve 1952'de Chicago Üniversitesinden aldı. 1952'de MIT bünyesindeki Lincoln Laboratuvarında araştırmacı oldu. 1976'da Oxford Üniversitesinde profesör olarak görev yapmaya başladı. 1986'dan bu yana Austin'deki Texas Üniversitesinde profesör olarak görev yapıyor.



Akira Yoshino

2019 Nobel Kimya Ödülü'ne 1/3'lük payla hak kazanan Akira Yoshino, 1948'te Japonya'nın Suita kentinde doğdu. Petrokimya alanındaki lisansını 1970'te, yüksek lisansını 1972'de Kyoto Üniversitesinde tamamladı. Daha sonra şimdiki adı Asahi Kasei olan Asahi Chemical şirketinde çalışmaya başladı. 2005'te Osaka Üniversitesinden mühendislik alanında doktora derecesi aldı. Hâlen Asahi Kasei'de onur üyesi.



Bir elementin tek başına başrol oynadığı az sayıda hikâye vardır, oysa 2019 Nobel Kimya Ödülü'nün hikâyesinin apaçık bir kahramanı var: Büyük Patlama'nın ilk dakikalarında ortaya çıkmış kadim bir element olan lityum. 1817'de, İsviçreli kimyagerler Johan August ve Jöns Jacob Berzelius, Stockholm takımadalarında bulunan Utö Madeni'ndeki bir mineral numunesinden bir miktar saflaştırdıkları zaman insanlık lityumdan haberdar oldu.

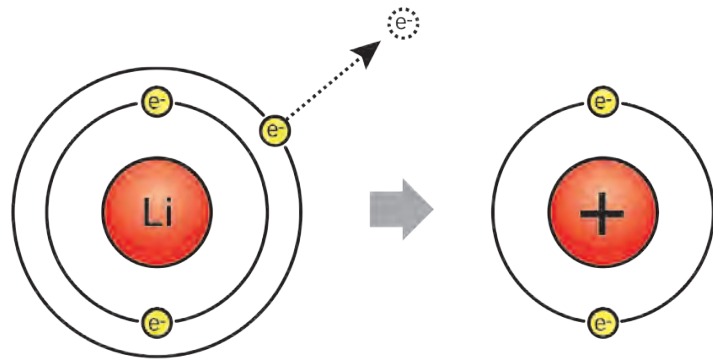
Berzelius yeni elementi Yunanca taş anlamındaki "lithos" kelimesine dayanarak lityum olarak adlandırdı. Ancak adındaki ağırlık imasına karşın lityum en hafif katı elementtir. Nitekim her yere yanımızda taşıdığımız cep telefonlarımızın bu kadar hafif olması boşuna değil.

Aslında İsviçreli kimyagerler saf metalik lityumu değil tuz biçimindeki lityum iyonlarını bulmuşlardı. Özellikle de anlatacağımız hikâyede pek çok defa yangın alarmları çaldırılmış olan saf lityum kararsız bir elementtir ve havayla tepkimeye girmemesi için yağ içinde saklanması gerekir.

Lityumun zayıf yanı olan tepkinirliği (tepkimeye girmeye meyilli oluşu) aynı zamanda güçlü yanıdır. Stanley Whittingham 1970'lerin başlarında ilk işlevsel lityum pilini geliştirdiğinde lityumun en dıştaki elektronunu bırakmaya yönelik muazzam eğiliminden yararlanmıştı. 1980 yılında John Goodenough çok daha güçlü ve faydalı bir pil geliştirmek için doğru koşulları oluşturarak pilin potansiyelini iki katına çıkardı. 1985'te ise Akira Yoshino saf lityumu tamamen devreden çıkarıp pili saf lityumdan daha güvenli olan lityum iyonlarına dayalı hâle getirmeyi başardı. Bu da pili uygulamada kullanılabilir hâle getirdi. Lityum iyon pilleri dizüstü bilgisayarların, cep telefonlarının ve elektrikli vasıtaların geliştirilmesini ve güneş ve rüzgâr gücüyle elde edilen enerjinin depolanmasını mümkün kılarak insanlık için en çok fayda sağlayan buluşlardan biri oldu.

Şimdi zamanda elli yıl geriye, lityum-iyon pillerinin heyecan verici hikâyesinin başlangıcına gideceğiz.

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



LİTYUM

LİTYUM İYONU

Lityum bir metaldir. Dıştaki elektron kabuğunda sadece bir elektronu vardır ve bu elektronun başka bir atoma geçmek üzere lityumu terk etme yönünde güçlü bir eğilimi vardır. Bu gerçekleştiğinde artı yüklü-ve daha kararlı- olan lityum iyonu oluşur.

Petrol Dumanları Pil Araştırmalarını Tetikliyor

20. yüzyılın ortalarında petrolle çalışan araçların sayısı önemli ölçüde arttı ve bu araçlardan çıkan egzoz dumanları büyük şehirlerdeki hava kirliliğini büsbütün artırdı. Bu duruma petrolün tükenebilir bir kaynak olduğuna ilişkin artan farkındalık da eklenince hem araç üreticileri hem de petrol şirketleri uyanmaya başladı. İşlerini gelecekte de sürdürebilmek istiyorlarsa elektrikli araçlara ve alternatif enerji kaynaklarına yatırım yapmaları gerektiğini anladılar. Hem elektrikli araçlar için hem de alternatif enerji kaynaklarının kullanılabilmesi için büyük miktarlarda enerji depolayabilen güçlü pillere ihtiyaç duyuluyor. O dönemde piyasada sadece iki çeşit şarj edilebilir pil bulunuyordu: biri ta 1859'da geliştirilen -ve hâlâ petrol temelli yakıtlarla çalışan arabaların akülerinde kullanılan- ağır kurşun piller, diğeri ise 20. yüzyılın ilk yarısında geliştirilen nikel-kadmiyum piller.

Petrol Şirketleri Yeni Teknolojilere Yatırım Yapıyor

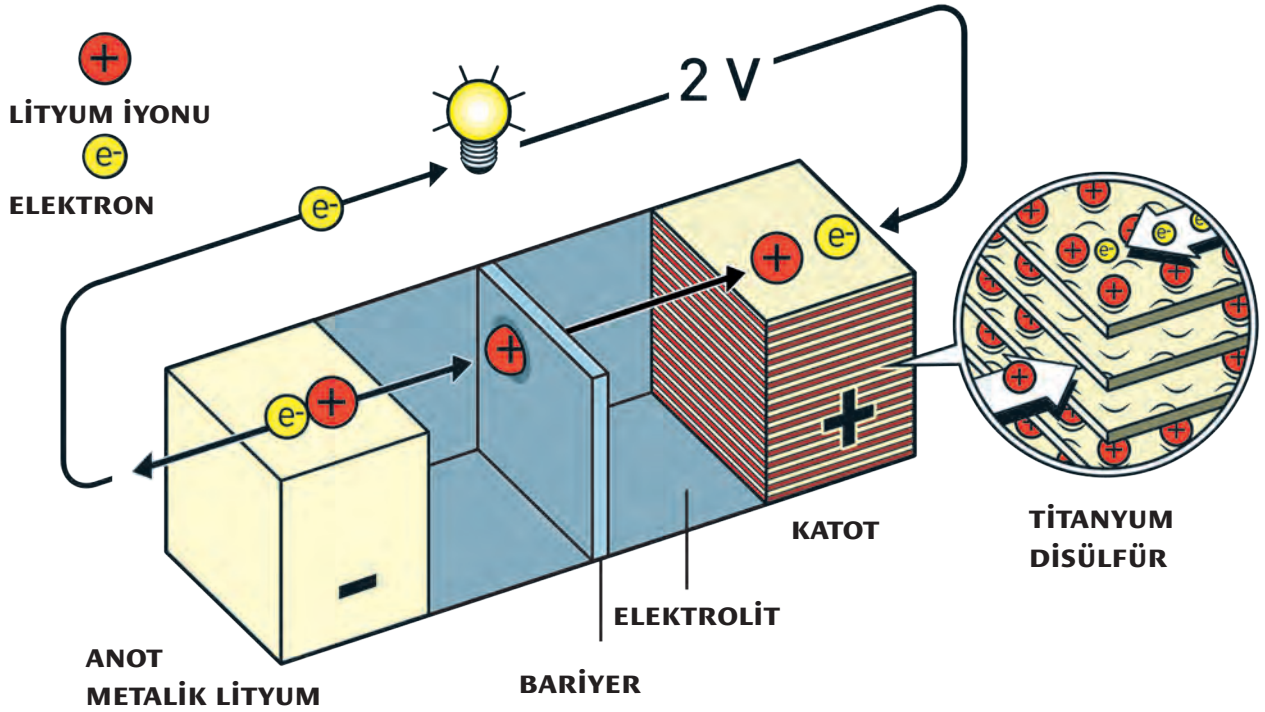
Petrolün tükenme tehlikesi bir petrol devi olan Exxon adlı şirketi etkinliklerini çeşitlendirme kararı almaya sevk etti. Şirket, temel bilimsel araştırmalara yaptığı büyük bir yatırım kapsamında enerji alanında o dönemin en önde gelen araştırmacılarından bazılarını istihdam etti ve onlara araştırma konusunda dilediklerini yapmalarına olanak veren bir serbestlik tanıdı. Stanley Whittingham 1972'de Exxon'a geçen araştırmacılar arasındaydı. Whittingham öncesinde Stanford Üniversitesinde yüklü iyonların tutunabileceği atom boyutlu boşluklara sahip katı maddelerle ilgili çalışmalar yapmıştı. Bu olguya interkalasyon denir. Malzemelerin özellikleri bünyelerinde iyonlar tutulduğu zaman değişir. Stanley Whittingham ve çalışma arkadaşları, Exxon'da, aralarında tantalum disülfürün de bulunduğu, iyonları interkalasyonla bünyesine alabilen süperiletken malzemeleri incelemeye başladı. Tantalum disülfüre iyonlar ekleyip iletkenliğinin nasıl etkilendiğini incelediler.

Whittingham Aşırı Yoğun Enerjili Bir Malzeme Keşfediyor

Bilimde çokça yaşandığı gibi bu deneyler umulmadık ve değerli bir keşif getirdi. Potasyum iyonlarının tantalum disülfürün iletkenliğini etkilediği anlaşıldı ve Stanley Whittingham malzemeyi ayrıntılı olarak incelemeye başladığında çok yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olduğunu gözlemledi. Potasyum iyonları ile tantalum disülfür arasında ortaya çıkan etkileşimler şaşırtıcı ölçüde enerji yüklüydü. Whittingham malzemenin voltajını ölçtüğünde birkaç voltu bulduğunu gördü. Bu, o dönemki pillerin çoğundan daha iyi bir değerdi. Whittingham bir yön değişikliği zamanının geldiğini hemen anladı ve geleceğin elektrikli araçları için enerji depolayabilecek yeni teknolojiyi geliştirmeye koyuldu. Ancak tantalum en ağır elementlerden biriydi ve piyasa daha da ağır pilleri kaldıracak durumda değildi. Bu yüzden Whittingham tantalum yerine benzer özelliklere sahip ancak çok daha hafif olan titanyumu kullandı.

Eksi Elektrotta Lityum

Lityumun bu hikâyenin başrolünde yer alması gerekmiyor muydu? İşte lityum hikâyeye tam da bu noktada, Stanley Whittingham'ın yenilikçi pilinin eksi elektrotu rolünde dâhil oluyor. Lityum rastgele bir seçim değildi; bir pilde elektronların eksi elektrottan (anottan) artıya (katot) akması gerekir. Dolayısıyla anotun, elektronlarını kolayca veren bir materyal içermesi gerekir, lityum ise tüm elementler arasında elektronlarını salıvermeye en eğilimli olandır. Sonuçta oda sıcaklığında çalışabilen, şarj edilebilen ve kelimenin tam anlamıyla büyük bir potansiyel taşıyan lityum piller elde edildi. Stanley Whittingham projeye ilgili görüşmek üzere Exxon'un New York'taki genel merkezine gitti. On beş dakika kadar süren toplantı sonunda yönetim ekibi hızlı bir karar aldı: Whittingham'ın keşfinden yararlanarak ticari olarak uygulanabilir bir pil geliştireceklerdi.

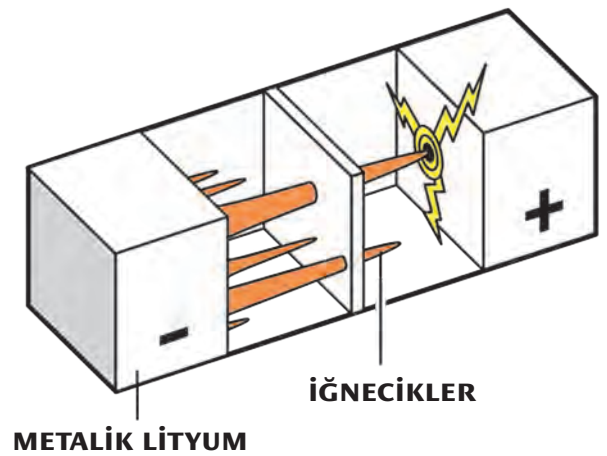


İlk şarj edilebilir pillerin elektrotlarında elektrolitle kimyasal olarak etkileştiklerinde bozunuma uğrayan katı malzemeler bulunuyordu. Bu da pillerin ölmesine neden oluyordu. Whittingham'ın tasarladığı lityum pilinin avantajı, lityum iyonlarının katottaki titanyum disülfür içindeki boşluklarda depolanmasıydı. Pil kullanıldığı zaman lityum iyonları anottaki lityumdan katottaki titanyum disülfüre akıyordu. Pil şarj edildiğinde ise lityum iyonları geri akıyordu.

Pil Patlıyor ve Petrol Fiyatları Düşüyor

Ne yazık ki pili üretmeye başlayan ekip bazı aksaklıklar yaşadı. Yeni lityum pil tekrar tekrar şarj edildiğinde lityum elektrottan ince lityum iğnecikleri büyüyordu. Bu iğneciklerin diğer elektrota ulaşması pilin kısa devre yapmasına ve bazen de patlamasına neden oluyordu. Yangın birimi bir dizi yangını söndürdükten sonra lityum kaynaklı yangınları söndürmek için kullanılan özel kimyasalları laboratuvara fatura etme tehdidinde bulundu.

Pili daha güvenli hâle getirmek için metalik lityum elektrota alüminyum eklendi ve elektrotlar arasındaki elektrolit adı verilen çözelti değiştirildi. Stanley Whittingham buluşunu 1976'da duyurdu ve pil, İsviçreli bir saat üreticisinin güneş enerjili saatlerinde kullanılmak üzere küçük ölçekte üretilmeye başlandı.



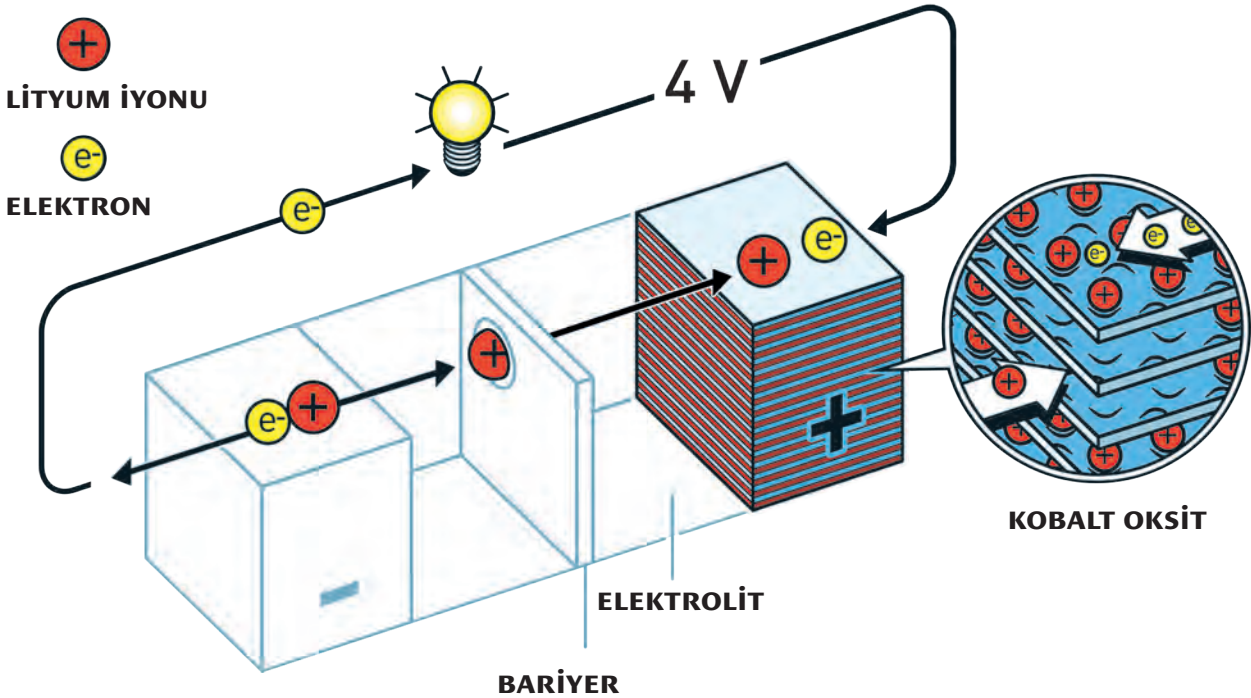
Anotunda saf lityum bulunan piller şarj edildiği zaman lityum iğnecikler oluşur. Bunlar da kısa devre oluşturup yanmaya ve hatta patlamalara sebep olabilir.

Bir sonraki hedef, şarj edilebilir lityum pili bir arabada kullanılabilir boyuta getirmektir. Ne var ki 1980'lerin başlarında petrol fiyatları çarpıcı biçimde düştü ve Exxon'un kısıntıya gitmesi gerekti. Pili geliştirme işi kesintiye uğradı. Whittingham'ın pil teknolojisi dünyanın üç farklı bölgesindeki üç farklı şirkete lisanslandı. Ancak bu, pilin geliştirilmesinin son bulduğu anlamına gelmiyordu. Exxon vazgeçince işi John Goodenough devraldı.

Petrol Krizi Goodenough'ı Pillerle İlgilenmeye Sevk Etti

John Goodenough çocukken okumayı öğrenme konusunda sorunlar yaşadı ki bu matematiğe ve sonunda -İkinci Dünya Savaşı sonrası- fiziğe

yönelmesinin nedenlerinden biriydi. Goodenough uzun yıllar Massachusetts Institute of Technology'deki (MIT) Lincoln Laboratuvarında çalıştı. Oradayken, günümüzde de bilgisayarlı hesaplamaların ana bileşenlerinden biri olan rastgele erişimli belleklerin (RAM) geliştirilmesine katkıda bulundu. John Goodenough pek çok insan gibi 1970'lerdeki petrol krizinden etkilenmişti ve alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesine katkıda bulunmak istiyordu. Ancak Lincoln Laboratuvarı ABD Hava Kuvvetleri tarafından finanse ediliyordu ve her türden araştırma desteklenmiyordu. Bu yüzden kendisine Büyük Britanya'daki Oxford Üniversitesinden profesörlük pozisyonu teklif edilince Goodenough bu şansı değerlendirip enerji araştırmalarının mühim dünyasına daldı.



Goodenough lityum pilin katotunda kobalt oksit kullanmaya başladı. Bu, pilin potansiyelini neredeyse ikiye katladı ve pili daha güçlü hâle getirdi.

Lityum İyonları Kobalt Oksitte Saklanınca Yüksek Voltaj

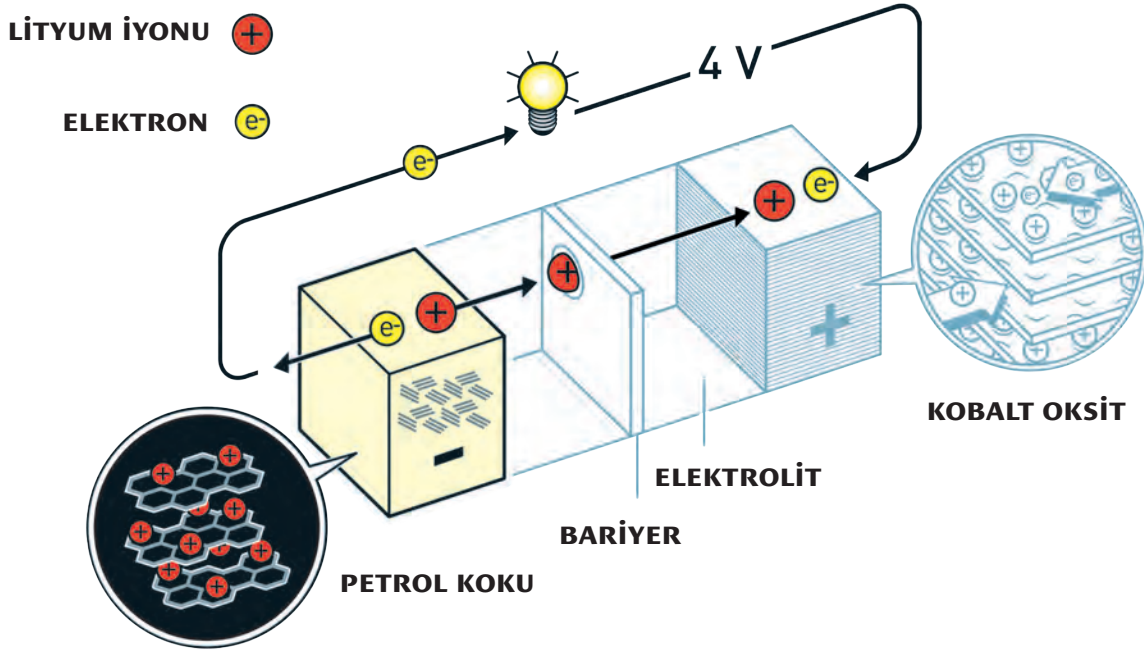
John Goodenough, Whittingham'ın devrim niteliğindeki pilinden haberdardı ve maddelerin iç yapısına ilişkin uzmanlığı ona bir metal sülfür yerine bir metal oksit kullanıldığı takdirde katotun daha yüksek potansiyele sahip olabileceğini söylüyordu. Bunun üzerine Goodenough'ın araştırma ekibindeki birkaç kişiye lityum iyonlarını interkalasyonla bünyesine aldığı yüksek voltaj üreten ancak iyonlar uzaklaştırıldığında çökmeyen bir metal oksit bulma görevi verildi.

Bu sistematik arayış John Goodenough'ın umduğundan da başarılı sonuçlandı. Whittingham'ın pili iki volttan daha yüksek bir gerilim ürettiyse oysa Goodenough katotunda lityum-kobalt oksit bulunan pilin dört voltluk bir gerilimle neredeyse iki kat güçlü olduğunu keşfetti. John Goodenough'ı başarıya götüren anahtarlardan biri pillerin o zamana kadar yapıldığı gibi şarj edilmiş olarak üretilmesi gerekmediğini fark etmesiydi. Bunun

yerine piller üretildikten sonra da şarj edilebilirlerdi. Goodenough 1980'de hafifliğine karşın yüksek kapasiteli güçlü piller üretilmesine imkân veren bu yoğun enerjili yeni katot malzemesinin keşfini yayımladı. Bu, kablosuz teknoloji devrimine yönelik belirleyici bir aşamaydı.

Japon Şirketleri Yeni Elektronik Cihazlar İçin Çok Hafif Piller İstiyor

Öte yandan Batı dünyasında petrol ucuzladıkça alternatif enerji teknolojilerine ve elektrikli araçlar geliştirilmesine yönelik yatırımlara ilgi giderek söndü. Japonya'daysa durum farklıydı; elektronik şirketleri yana yakıla video kameralar, kablosuz telefonlar ve kablosuz bilgisayarlar gibi yenilikçi elektronik cihazlara güç sağlayacak çok hafif şarj edilebilir pillere ihtiyaç duyuyordu. Bu ihtiyacı fark eden kişilerden biri de Asahi Kasei şirketinden Akira Yoshino'ydu. Yoshino bu durumu: "Eğilimlerin gidişatının âdeta kokusunu aldım. İyi bir koku duyum olduğu söylenebilir" sözleriyle ifade etmişti.



Akira Yoshino ticari olarak uygulanabilir ilk lityum-iyon pili geliştirdi. Yoshino, Goodenough'ın katotta kullandığı lityum-kobalt oksit malzemeyi, anotta ise karbon temelli bir malzeme olan ve lityum iyonlarını yine interkalasyon yoluyla bünyesine alabilen petrol kokunu kullandı. Bu pilin işleyişi aşındırıcı kimyasal tepkimelere değil, lityum iyonlarının elektrotlar arasında ileri-geri akmasına dayanıyor -bu da pilin ömrünü uzatıyor!

Yoshino İlk Ticari Olarak Uygulanabilir Lityum-İyon Pili Üretiyor

Akira Yoshino işlevsel bir şarj edilebilir pil geliştirmeye karar verdiğinde elinde katot olarak Goodenough'un lityum-kobalt oksit malzemesi vardı ve karbon temelli çeşitli malzemeleri anot olarak denedi. Araştırmacılar daha önce lityum iyonlarının grafitin moleküler tabakaları arasına interkalasyonla nüfuz edebildiğini göstermişti ancak pilin elektroliti grafitin kırılmasına neden oluyordu. Yoshino'nun "İşte buldum!" anı, grafit yerine petrol endüstrisinin bir yan ürünü olan petrol koku adlı malzemeyi denediği zaman geldi. Petrol kokunu elektronlarla yüklediğinde lityum iyonlarının bu malzeme tarafından çekildiğini gördü. Sonra pili çalıştırdığında, elektronlar ve lityum iyonları çok daha yüksek bir potansiyele sahip olan katottaki kobalt oksite doğru aktı. Akira Yoshino'nun geliştirdiği pil dayanıklı, çok hafif, yüksek kapasiteye sahipti ve dört voltluk hatırı sayılır bir gerilim ürettiyordu.

Lityum-iyon pilin en büyük avantajı iyonların elektrotların bünyesine interkalasyonla nüfuz etmiş olması. Diğer çoğu pil, elektrotların yavaş ama emin adımlarla değiştiği kimyasal tepkimelere dayanıyor. Bir lityum iyon pil şarj edildiğinde ya da kullanıldığında iyonlar çevreleriyle etkileşmeden elektrotlar arasında akar. Bu da pilin uzun ömürlü olması ve performansı düşmeden yüzlerce kez şarj edilebilmesi anlamına gelir.

Bir diğer önemli avantaj da pilin saf hâlde lityum içermemesi. 1986'da Akira Yoshino pilin güvenliğini test ederken tedbirli davranarak patlayıcı cihazların test edildiği bir tesisten yararlandı. Pilin üzerine büyük bir demir parçası düşürdü ve hiçbir şey olmadığını gözlemledi. Aynı deneyi saf lityum içeren bir pille tekrarladığıdaysa şiddetli bir patlama oldu. Güvenlik testlerinin geçilmesi pilin geleceği açısından çok önemliydi. Dolayısıyla, Akira Yoshino asıl bunun "lityum-iyon pilin doğduğu an" olduğunu söylüyor.

Lityum-İyon Pil Fosil Yakıttan Arınmış Bir Toplum İçin Gerekli

1991'de büyük bir Japon elektronik şirketinin ilk lityum-iyon pilleri satışa sunmasıyla elektronikte bir devrim yaşandı. Taşınabilir telefonlar ufaldı, bilgisayarlar taşınabilir hâle geldi, MP3 çalarlar ve tabletler geliştirildi.

Sonrasında tüm dünyadan araştırmacılar daha da iyi piller geliştirmek amacıyla periyodik tabloyu arayıp taradı ancak şimdiye kadar hiç kimse lityum-iyon pilin yüksek kapasitesini ve voltajını alt edebilen bir buluş yapamadı. Öte yandan lityum-iyon pil değiştirildi ve geliştirildi. Örneğin John Goodenough kobalt-oksiti demir fosfatla değiştirip pili daha çevre dostu bir hâle getirdi.

Neredeyse diğer her şey gibi lityum-iyon pillerin de çevre üzerinde olumsuz bir etkisi var ancak bu piller çevre açısından büyük faydalar da sağlıyor. Lityum-iyon pil daha temiz enerji teknolojilerini ve elektrikli cihazları mümkün hâle getirerek sera gazlarının ve hava kirlenici partiküllerin salımının azaltılmasına katkıda bulundu.

John Goodenough, Stanley Whittingham ve Akira Yoshino yaptıkları çalışmalarla kablosuz ve fosil yakıttan arınmış bir toplum için gerekli koşulları oluşturdu ve insanlığa çok büyük bir katkı yaptı. ■

Kaynak

Basın bildirisi: The Nobel Prize in Chemistry 2019. NobelPrize.org. Nobel Media AB 2020. 14 Ocak 2020. <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release/>>