

TEKNOFEST HAVACILIK, UZAY VE TEKNOLOJİ FESTİVALİ

ÇEVRE VE ENERJİ TEKNOLOJİLERİ YARIŞMASI PROJE DETAY RAPORU

PROJE ADI: ATIK LİTYUM İYON PİLLERİNİN GERİ KAZANIMIYLA PİL ELDESİ

TAKIM ADI: ENERJİK

TAKIM ID: T3-23358-161

TAKIM SEVİYESİ: LİSE

DANIŞMAN ADI: Gülay DEMİRCİ

İçindekiler Tablosu

| | |
|--|---|
| 1.Proje Özeti (Proje Tanımı) | 2 |
| 2.Problem/Sorun:..... | 2 |
| 3.Çözüm | 2 |
| 4.Yöntem | 2 |
| 5.Yenilikçi (İnovatif) Yönü..... | 3 |
| 6.Uygulanabilirlik..... | 4 |
| 7.Tahmini Maliyet ve Proje Zaman Planlaması | 4 |
| 8.Proje Fikrinin Hedef Kitle (Kullanıcılar): | 5 |
| 9.Riskler | 5 |
| 10.Proje Ekibi..... | 5 |
| 10.Kaynaklar | 5 |

1.Proje Özeti (Proje Tanımı)

Lityum iyon pillerinin kullanımı yaygınlaştıkça atıklarının geri dönüştürülmesi daha da önem kazanmaktadır. Dünyamızda sınırlı kaynakları bulunan lityum ve kobalt bileşiklerinin geri kazanımı istikrarlı bir tedarik için çok önemlidir. Yerli otomobilin elektrikli olması ve üretimin sürdürülebilirliği açısından lityum ülkemiz için önemli bir hammaddedir. Lityum madeni olmayan ülkemiz için atıklar çok değerli bir lityum kaynağıdır ve her geçen gün tonlarca çöpe atılmaktadır.

Bu projenin amacı, ekonomik değeri yüksek lityum ve kobalt bileşiklerini, atık lityum iyon pillerinin katodundan geri dönüştürmek, grafiti ise anodundan geri kazanarak kullanılabilir ikincil lityum iyon pil elde etmektir.

Bu amaç doğrultusunda atık lityum iyon pilleri toplanıp, asitte kimyasal liç işlemi yapılarak % 86 verimle CoSO_4 , Co(OH)_2 ve % 91 verimle LiSO_4 bileşikleri geri dönüştürülmüştür. Ayrıca anottan sıyrılan atık grafitler ile deşarj verimi %85'in üzerinde olan yeni lityum iyon pili elde edilmiştir. Bu çalışmanın ileri aşamalarında ise lityum ve kobalt bileşiklerinden LiCoO_2 sentezlenerek yeni katot hücresi elde edilip atık grafit ile yapılan anotla beraber tamamen atıklardan oluşan yeni pil eldesi sağlanabilir.

Anahtar kelimeler: Lityum iyon pil, Grafit, Geri dönüşüm

2.Problem/Sorun:

Lityum iyon pilleri artık hayatımızın bir parçası olmuştur. Elektrikli araçlar ile kullandığımız lityum iyon pillerinin miktarı da artmıştır. Dünya'da 2017 yılında sadece elektrikli araç satışı 1 milyonu geçmiştir. Günümüzde ve gelecekte tonlarca atığı olan lityum iyon pillerinin geri dönüşümü önemsenmek zorunda olan bir sorundur. Ayrıca yerli otomobilin elektrikli motorla çalışacak olması ve üretimin sürdürülebilirliği için lityum metali ülkemiz için önem kazanmıştır. Lityum madeni olmayan ülkemiz için tek kaynak atık lityum iyon pilleridir. Her geçen gün katma değeri çok yüksek ve dünyada sınırlı miktarda kaynakları olan lityum ve kobalt bileşikleri çöpe atılmaktadır. Bu bileşiklerin geri kazanılması lityum madeni olmayan ülkemiz için de çok önemlidir ve ekonomik değeri de yüksektir.

3.Çözüm

Bu projenin amacı, ekonomik değeri yüksek lityum ve kobalt bileşiklerini, atık lityum iyon pillerinin katodundan geri dönüştürmek ve grafiti ise anodundan geri kazanarak kullanılabilir ikincil lityum iyon pil elde etmektir. Bu sayede her yıl yüksek ücret ödenen grafit, lityum ve kobalt bileşiklerinin ithalatını azaltarak ekonomiye katkı sağlanması hedeflenmiştir. Bunlara ek olarak atık lityum iyon pillerinde akım toplayıcı olarak kullanılan alüminyum, bakır, çelik gibi elementlerin de yan ürün olarak ekonomiye kazandırılması hedeflenmiştir.

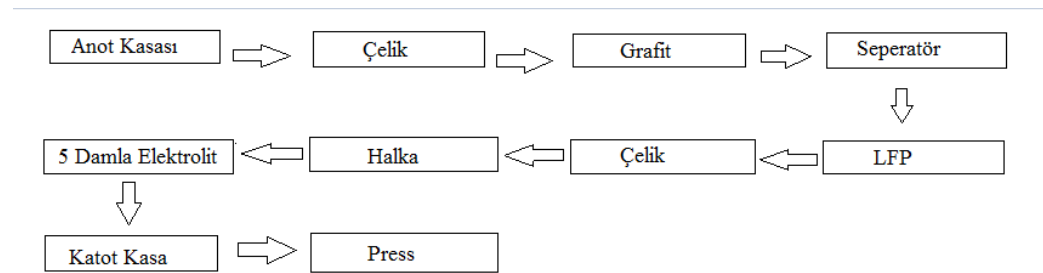
4.Yöntem

Atık lityum iyon pilleri mekanik parçalama işlemiyle anot ve katot bölmelerine ayrıldı. Kazıma yöntemiyle anotta gümüş folyodan, katotta ise bakır folyodan kimyasal maddeler sıyrıldı. Katot bölmesini oluşturan alüminyum folyodan kazınan lityum ve kobalt içeren atık malzemeden 10 gram behere alınıp, 4M 50 ml H_2SO_4 ve %5'lik 10 ml H_2O_2 eklenerek 300 rpm'de 80°C'de 1 saat liç işlemine tabi tutuldu. Suyu buharlaştırılarak derişimi artırılan karışıma 1:3 (Karışım : Etil alkol, v/v) oranında etil alkol eklenerek CoSO_4 tuzları çöktürüldü. Süzildükten sonra katı kısım 130°C'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Karakterizasyon için XRD ölçümü alındı ve standart kodu ile uyumlu olduğu görüldü. Kalan süzüntüye çökmeyen kobalt iyonlarını hidrositleri olarak çöktürmek için LiOH katısı eklenerek ortam bazık yapıldı. Co(OH)_2 pH 6-8 arasında çökmektedir. Ortamda sodyum iyon safsızlığını önlemek için NaOH kullanılmadı. **Ayrıca fazla LiOH kullanmamak için literatürdeki prosesin dışına çıkıp belli**

bir miktardan sonra %25'lik amonyak damlatıldı. Literatürde amonyak damlatılması rapor edilmemiştir. Amonyak ortamda çok az olduğu için kobalt iyonlarının amonyakla kompleks oluşturması da engellenmiştir. Çöken Co(OH)_2 bileşiği süzülüp, 130°C 'de vakumlu etüvde 24 saat kurutuldu. Karakterizasyon için XRD ölçümü alındı ve standart kodu ile uyumlu olduğu görüldü. Süzüntünün suyu buharlaştırılarak lityum iyon derişiminin artması sağlandı. Daha sonra derişimi artırılan karışıma 1:3 (Karışım : Etil alkol, v/v) oranında etil alkol eklenerek Li_2SO_4 tuzları çöktürüldü. Karışım süzülerek 130°C 'de vakumlu etüvde 24 saat kurutulmuştur. Karakterizasyon için XRD ölçümü alındı ve standart kodu ile uyumlu olduğu görüldü.

Pilin anot kısmından kazınıp saf su ile yıkanıp 110°C 'de kurutulan atık grafitin karışımın %80'ni olacak şekilde 0,016 gram grafit hassas terazi ile ölçüldü. Grafitin içerisine %10 olacak şekilde 0,002 gram polivinilidin florür eklendi. Ardından yine %10 olacak şekilde 0,002 gram karbon siyahı katıldı. Katı karışım havan içerisinde öğütüldü. Bakırın üzerine kaplanması gerektiğinden sürülebilecek kıvama gelene kadar N-metil-2-pirrolidon eklenerek havanda karıştırıldı. Karışım bakır folyonun üzerine serme yöntemi ile kaplandı

Bakır folyo üzerine kaplanan malzeme 60°C 'de kurutulmaya bırakıldı. Kuruyan anot glove box'ın içerisinde daire şeklinde kesildi. Ardından pil yapımına geçildi(Şekil 1).



Şekil 1. Geri kazanılmış anot ve ticari katot ile pil yapım şeması

Elde edilen pil şarj ve deşarj işlemi için batarya analizörüne bırakıldı. 3.8-2.8 volt aralığında 6 döngü, 0.55 mA akım uygulanarak gerçekleştirildi.

5.Yenilikçi (İnovatif) Yönü

Literatür çalışmalarına bakıldığında lityum iyon pilleri ve bunların kapasitelerinin artırılması ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır (Adschirib vd., 2001; Lee ve Rhee, 2002; Özçelik ve Özkan, 2006; Kozak ve Kozak 2012; Polat ve Keleş, 2013; Yavuz vd., 2013; Nitta vd., 2015). Hatta bu pillerin şarj-deşarj döngüsü, pilde bir hatanın olup olmadığı gibi çeşitli bilgileri denetleyen ve kullanım sırasında tüm bu bilgilere ulaşım sağlayan sistemler geliştirilmiştir (Qaisar ve AlQathamı, 2019). Bu pillerin kısa devre problemleri için yazılımlar geliştirilmiş ve üretim bandında test aşamasında ilk beş şarj-deşarj döngüsünde problemliler belirlenebilir duruma gelmiştir (Naha vd., 2019). Son yıllarda ise geri dönüşüm yöntemleri üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda genellikle hidrometalurjik yöntemle inorganik asitler kullanılmıştır (Contestabile vd., 2001; Aktaş ve Açma, 2008; Li ve vd., 2009; Kükrer, 2010; Bertuol vd., 2016; He vd., 2017; Ma vd., 2018). Organik asitlerle liç işlemi daha uzun sürmekte ve verim düşmektedir (Nayaka vd., 2018). **Bizim projemizin farkı ise inorganik asit kullanarak hidrometalurjik bir prosesle katot hücresinden kobalt ve lityum bileşikleri**

elde etmemiz ayrıca atık pil anodunun geri dönüştürülerek yeni yapılan pilde anot olarak kullanmaktır. Yapılan bir diğer fark ise mevcut proses değiştirilerek ortamın pH'ı sadece LiOH ile değil amonyak kullanarak ayarlanmıştır. Bu sayede hem değerli olan lityum bileşiği daha az kullanılmış hem de literatüre katkı sağlanmıştır.

6.Uygulanabilirlik

Şu an projemiz laboratuvar koşullarında hayata geçirilmiştir. Endüstriyel koşullarında üretim maliyeti düşecektir ve bu bize avantaj sağlayacaktır. Ancak endüstriyel uygulama için tesis kurulma maliyeti uzun yıllar geri kazanılmaya bilir. Çünkü atık lityum iyon pillerinin dünyada sadece %5'i geri dönüşüm için toplana bilmektedir. Ülkemizde belki bir yasa ile bu pillerin toplana bilirliliği artırılabilir. Çünkü ülkemizde lityum madeni yoktur ve gelecekte yerli elektrikli araba üretimi için lityum iyon pillerine ihtiyacımız olacak. Bu da yerli arabayı üretirken bile dışa bağımlı olmamıza neden olacaktır. Ancak lityum iyon pillerinin geri dönüşüm tesisimiz olursa kaynak sıkıntısını en aza indirmiş oluruz.

7.Tahmini Maliyet ve Proje Zaman Planlaması

Bir adet atık lityum iyon pilinin maliyeti;

| Kimyasal | Birim fiyatı (€) | Bir atık pilin dönüşümünde harcanan | € karşılığı |
|--|------------------|-------------------------------------|------------------|
| H ₂ SO ₄ | 117 €/ 2.5 L | 22.4 ml | 1.04 € |
| H ₂ O ₂ | 62 €/0.5 L | 2.8 ml | 0.3472 € |
| LiOH | 83 €/100 g | 16.8 g | 13.94 € |
| C ₂ H ₅ OH | 44 €/ 1.2 L | 252 ml | 9.24 € |
| | | | 24.57 € = 163 TL |
| %25 Enerji-Ulaşım eklenince toplam = 204 TL | | | |

Buna karşılık elde edilen kimyasallardan elde edilen gelir,

| Kimyasal | Birim fiyatı (€) | Bir atık pilden elde edilen | € karşılığı |
|---------------------------------|------------------|-----------------------------|-------------------------|
| CoSO ₄ | 96 €/100 g | 12.432 g | 11.93 € |
| Co(OH) ₂ | 84.50 €/250 g | 7.056 g | 2.38 € |
| Li ₂ SO ₄ | 50 €/100 g | 48.96 g | 24.48 € |
| | | | 38.79 € = 258 TL |
| Çelik,Alüminyum ,Bakır,Grafit | | | |

| İşin tanımı | Aylar | | | | | | | |
|--------------------|---------|--------|---------|-------|------|-------|--------|------|
| | HAZİRAN | TEMMUZ | AĞUSTOS | EYLÜL | EKİM | KASIM | ARALIK | OCAK |
| LİTERATÜR TARAMASI | | | X | X | | | | |
| VERİ TOPLANMASI | | | X | X | X | X | | |

| | | | | | | | | |
|----------------------|--|--|--|---|---|---|---|---|
| DENEYLERİN YAPILMASI | | | | X | X | X | X | X |
|----------------------|--|--|--|---|---|---|---|---|

8.Proje Fikrinin Hedef Kitleleri (Kullanıcılar):

Projemiz teknoloji alanıyla ilgili olduğu için tüm kitlelere hitap etmektedir. Küçük bir çocuğun oyuncağında lityum iyon pili kullanılabileceği gibi bir iş insanının bilgisayarında da kullanılıyor.

9.Riskler

Projenin yapım aşamasında işlemler uygun laboratuvar koşullarında gerçekleşmezse riskler ortaya çıkabilir. Proje yapımında gerekli laboratuvar koşullarına uyulması zorunlu ve gereklidir. Atıkların yeteri kadar toplanamaması en büyük riski oluşturmaktadır. Yeni lityum ve kobalt biesiklileri üretmek için hammadde olarak atık lityum iyon pillerine ihtiyacımız var.

10.Proje Ekibi

Takım Lideri: Gülay DEMİRCİ

| Adı Soyadı | Projedeki Görevi | Okul | Projeyle veya problemle ilgili tecrübesi |
|--------------------|----------------------|--------------------|--|
| Zeynep Bayındır | Laboratuvarda Sentez | TED Antalya Koleji | 10 aydır projede çalışıyor |
| Tuvana Seher Çavuş | Laboratuvarda Sentez | TED Antalya Koleji | 10 aydır projede çalışıyor |

10.Kaynaklar

Adschirib, T., Hakuta, Y., Kanamura, K. ve Arai, K., (2001). Continuous production of LiCoO₂ fine crystals for lithium batteries by hydrothermal synthesis under supercritical condition. High Pressure Research: An International Journal 20, 1-6, 373-384, doi: 10.1080/08957950108206185

Aktaş, S., ve Açma, M. E., (2008). Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden lityum ve kobalt geri kazanımı. İTÜ Dergisi/d, 7(3): 1-10

Bertuol, D. A., Machado, C. M., Sila, M. L., Calgaro, C. O., Dotto, G. L. Ve Tanabe, E. H. (2016). Recovery of cobalt from spent Lithium-ion batteries using supercritical carbon dioxide extraction. Waste Mangament. doi: dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.009

Contestabile, M. , Panero, S. Ve Scrosati, B.(2001). A laboratory-scale lithium-ion battery recycling

He, L., Sun, S., Song, X. Ve Yu, J. (2017). Leaching process for recovering valuable metals from the Li/Ni 1/3, Co 1/3, Mn 1/3, O₂ cathode of lithium-ion batteries. Waste Mangament 64, 171-181. doi: dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.

Kozak, M. Ve Kozak, Ş. (2012). Enerji Depoloma Yöntemleri. SDU International Technologic Science 4, 17-29.

- Kükreker, T. (2010). Taşınabilir Elektronik Aygıtların Atık Pillerinden Lityum ve Kobalt Geri Kazanımı. Süleyman Demirel Üniversitesi/ Fen Enstitüsü, Isparta.
- Lee, C. K. Ve Rhee, K. I. (2002). Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 109, 17–21.
- Li, J., Zhao, R., He, X. Ve Liu, H., (2009). Preparation of LiCoO_2 cathode materials from spent lithium-ion batteries. *Ionics*, 15, 11–113. Doi: 10.1007/s11581-008-0238-8
- Ma, Z., Zhuang, Y., Deng, Y., Song, X., Zuo, X., Xiao, X. Ve Nan, J. (2018). From spent graphite to amorphous sp^2+sp^3 carbon-coated sp^2 graphite for high-performance lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 376, 91-99.
- Naha, A., Member, IEEE, Khandelwal, A., Hariharan, K. S., Kaushik, A., Yadu, A. Ve Kolake, S. M., (2019). On-board Short Circuit Detection of Li-ion Batteries Undergoing Fixed Charging Profile as in Smartphone Applications, *Ieee Transactions On Industrial Electronics*, 1-10, DOI 10.1109/TIE.2018.2889623.
- Nayaka, G. P., Zhang, Y., Dong, P., Wang, D., Zhou, Z., Duan, J., Li, X., Lin, Y., Meng, Q., Pai, K. V., Manjanna, J. ve Santhosh, G, (2018). An environmental friendly attempt to recycle the spent Li-ion battery cathode through organic acid leaching. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7-1, 1-31, doi:10.1016/j.jece.2018.102854
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. Ve Yushin, G. (2015). Li-ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today* 18, 252-264.
- Özçelik, E. Ve Özkan, G. (2006). İkincil Lityum Pillerinde Katot Aktif Maddesi Olarak Kullanılan LiCoO_2 'in Sentezi ve Karakterizasyonu. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 21, 423-425.
- Polat, B. D. Ve Keleş, Ö. (2013). Lityum İyon Pil Teknolojisi. *Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği/ Metalurji Mühendisleri Odası*, 42-48.
- Qaisar, S. M. ve AlQathami M. (2019). A Proficient Li-Ion Batteries State of Health Assessment Based on Event-Driven Processing. 3rd International Conference on Energy Conservation and Efficiency (ICECE). doi: [10.1109/ECE.2019.8921283](https://doi.org/10.1109/ECE.2019.8921283)
- Shi, Y., Chen, G., Liu, F., Yue, X. ve Chen, Z., (2018), Resolving the compositional and structural defects of degraded $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ particles to directly regenerate high-performance lithium-ion battery cathodes, *ACS Energy Lett.* 3, 1683–1692
- Yavuz, C. I., Vaizoğlu, C. A. Ve Güler, Ç. (2013). Hayatımızdaki Piller. *Sürekli Tıp Eğitim Dergisi*, 21, 319-324.