Piezoelektrik-Malzemelerin-Lityum-İyon-Batarya-Anotlarında-Katkı-Olarak-Kullanılması.docx

WORD COUNT	4670	TIME SUBMITTED	16-JUN-2020 04:45PM
		PAPER ID	60195525

Piezoelektrik Malzemelerin Lityum İyon Batarya Anotlarında Katkı Olarak Kullanılması

M. Taha Demirkan[a], Mehbare Doğrusöz[b]

[a]*Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, 41400 Kocaeli, Türkiye*

[b]*Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği,41400 Kocaeli Türkiye*

Yazar e-posta: mtdemirkan@gtu.edu.tr

Özet

Lityum iyon bataryalarında son günlerdeki en popüler malzeme olarak gösterilen silisyum (Si) içerikli malzemelerle ilgili önemli sorunlar, bunların ticari olarak yaygınlaşmasını engellemektedir. Si anot malzemelerinin şarj/deşarj esnasında yüksek hacim değişikliğine uğraması ve mekanik olarak dayanıksızlığı bu sorunların başında gelmektedir. Bu çalışmada PZT tabanlı piezoelektrik malzemelerin kullanılmasıyla bu sorunların çözümündeki katkısı üzerinde durulmuştur. Si ve karbon (C) karışımı anot malzemelerinde katkı olarak PZT parçacıkları kullanıldığında bu malzemelerin kapasite performansında artış olduğu görülmüştür. Bu artışın nedenleri tartışılmakla birlikte farklı türlerde PZT malzemeleri ile farklı oranlarda Si-C karışımları üzerine test yapılmış ve aralarındaki performans farkları incelenmiştir. PZT kullanımı olmadığı durumlarda ilk 50 çevrimde 50 mAh/g'in altında spesifik kapasite değerleri vererek bozulmaya uğrayan anot malzemelerinin, PZT katkısı kullanılmasıyla 100. çevrimde dahi 400 mAh/g üzerinde değerleri verdiği gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silisyum Anot, Lityum İyon Batarya, Piezoelektrik Katkılama

The Use of Piezoelectric Materials as Additives in Lithium Ion Battery Anodes

Abstract

Significant problems with silicon (Si) containing materials, which have been popular in lithium ion batteries in recent days, prevent their commercialization. The high volume change and mechanical instability of Si anode materials during charging/discharging is one of these problems. In this study, the contribution of PZT based piezoelectric materials to the solution of this problems is emphasized. When PZT particles are used as an additive in Si and carbon (C) mixture anode materials, it is seen that the capacity performance of these materials increases. The reasons for this increase are discussed and different types of PZT materials and different ratios of Si-C mixtures were examined. In the absence of the use of PZT, it was observed that the degraded anode materials giving values of less than 50mAh/g in the fisrt 50 cycles while it gave values above 400mAh/g in the 100th cycles using the PZT additive.

Keywords: Silicon Anode, Lithium Ion Battery, Piezoelectric Additives

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

1.1. Lityum-iyon Pillerinin Ticari Önemi

Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte taşınabilir elektronik cihaz ve elektrikli araba gibi ürünlerin kullanımı çok hızlı bir şekilde artmıştır. Bu artışla birlikte bu cihaz ve araçların güç kaynağı olarak en önemli faktör olan yüksek kapasiteli bataryalara ihtiyaç duyulmaktadır. [1] Gaines ve arkadaşları[2] tarafından yapılan çalışmadaki tahmine göre 2050 yılında yalnızca Birleşik Amerika Devletleri'ndeki elektrikli araba satışı 40 milyona ulaşacaktır. Şu ana kadar geliştirilen batarya teknolojileri ise bu ihtiyacın çok gerisindedir. Dolayısıyla bu teknolojilerin gereksinimlerini karşılamak için çeşitli batarya türleri test edilmektedir. Bu türler arasında en yaygın olarak kullanılan lityum-iyon pilleri yüksek voltaj aralığı ve yüksek enerji yoğunluğu gibi özelliklere sahiptir. [3] Bu üstün özellikleri sayesinde lityum-iyon pilleri bilgisayar ve telefon gibi taşınabilir cihazların yanı sıra elektrikli arabalar için de ideal durumdadır. Amerika'da bir kuruluş tarafından sunulan bir rapora göre diğer pil türlerinin satışı azalmaktayken, lityum-iyon pillerinin satışı gün geçtikçe artmaktadır.[4] Elektrikli araçların geliştirilmesindeki en önemli engel günümüzde yeterli enerji depolama sistemlerinin üretilememesi olarak görülmektedir. Tüm bu durumlar Li-iyon pillerinin önemini göstermekle birlikte, ülkemizin dünya teknolojilerini takip edebilmesi ve bağımsız yerli teknoloji üretebilmesi gerekliliği gittikçe artmaktadır ve daha acil bir duruma gelmektedir. Ülkemizde yerli elektrikli araçların üretilmesine olan yönelim, pil teknolojisinde yapılacak geliştirmelerin önemini bir kat daha artırmaktadır.

1.2. Lityum-iyon Teknolojisinde Temel Sorunlar

Bir pilin endüstriyel olarak kullanılabilmesi için göz önünde bulundurulan en önemli faktörlerden biri üretim maliyetidir. Bir lityum-iyon pili anot, katot ve elektrolit gibi başlıca 3 bileşenden ve ayırıcı, pil kutusu gibi yan bileşenlerden oluşmaktadır. Her birinin toplam üretimdeki maliyeti ele alındığında en büyük payın ilk üç bileşenin oluşturduğu görülmektedir. Tahmini bir değer olarak elektrolit, anot ve katot 70 dolar/kg ile üretilebilirken, geri kalan malzemenin üretim değeri yalnızca 5 dolar/kg olmaktadır. [5] Günümüzde lityum-iyon pillerinin maliyet/enerji verimliliği yaklaşık 700 dolar/kWs civarındadır. [5, 6] Bu değer gittikçe düşmekte olduğu halde yine de yeterli seviyeye ulaşamamıştır. Başka bir rapora göre de 10 yıl sonra (2028 yılında) Li-iyon pillerinin piyasa değeri küresel olarak 130 milyar dolara ulaşacaktır.[7]

Katot malzemelerinin maliyetine örnek olarak yaygın bir katot malzemesi olan $LiMn_2O_4$ bileşiğini göz önünde bulundurabiliriz. $LiMn_2O_4$ malzemesinin üretiminde toplam pil üretiminin yaklaşık %15'ine denk gelen 10 MJ/kg değerinde enerji harcanmaktadır.[8] Böylece bu katot pilin diğer bileşenleri arasında en yüksek ikinci maliyetli kısmını oluşturmaktadır. Bununla ilgili olarak, günümüz endüstrisinde standart anot malzemesi olarak kullanılan karbonun bir allotropu olan grafit de bu üretim maliyetinde büyük rol oynamaktadır. Grafitin yerini alacak olan yeni bir anot malzemesinin doğada kolay bulunan ve ucuz bir malzeme olması gerekmektedir.

Üçüncü ana bileşen olan elektrolitlerde yapılacak gelişmeler de bataryaların elektrokimyasal özelliklerinin geliştirilmesi açısından önemlidir. Yeni geliştirilebilecek elektrolit malzemeleri Li-iyon pilleri için başlıca gereksinimleri karşılamalıdır. Bunların başında kimyasal kararlılık, güvenlik, düşük elektronik iletkenlik, yüksek Li-iyon iletkenliği, katı-elektrolit ara yüzünün dayanıklı ve kararlı olması gelmektedir. [9]

Propilen karbonat (PE), etilen karbonat (EC) ve dietil karbonat (DEC) gibi elektrolit malzemelerindeki problemler, elektrot malzemelerinin halihazırdaki problemlerine göre daha düşük önem arz ettiği görülmektedir. [10] Özellikle floroetilen karbonat (FEC) ve vinilen karbonat (VC) gibi katkı malzemeleri kullanılan elektrolitlerin Si anot malzemelerinin performansını artırdığı görülmüştür. [11, 12] Bu durum, elektrolit malzemelerin günümüz teknolojisi için diğer bileşenlere göre daha yeterli olduğunu ve Li-iyon pillerinin geliştirilmesindeki en önemli engellerin elektrot malzemelerinde yattığını göstermektedir. Bu yüzden, günümüzde Li-iyon pil ile ilgili çalışmaların çoğu elektrot malzemeleri üzerine odaklanmaktadır. Anot ve katot malzemelerinin geliştirilmesi birbiriyle uyumlu olarak eş zamanlı olarak yapılmalıdır. Anot ve katot malzemelerinin teorik elektrokimyasal özellikleri ele alındığında, ticari katot malzemelerinin teorik spesifik kapasitelerinin birkaç yüz mAh/g değerlerinde olduğu bilinmektedir.[13] Halihazırdaki çalışmalarda önerilen çoğu katot malzemelerinin de bu değerlerde kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Teorik olarak yüksek kapasiteli alternatif katot malzemelerin kullanımı ise çeşitli kimyasal kriterler nedeniyle sınırlandırılmış durumdadır.[9] Şu ana kadar yapılan çalışmalara göre, anot ve katot malzemelerin özellikleri kıyaslandığında, anot malzemelerinin kapasitesinin yükseltilmesi katot malzemelere göre daha uygun ve ulaşılabilir olduğu anlaşılmaktadır.[14] Örneğin spesifik kapasitesi 200 mAh/g olan bir katot malzemesinin kullanıldığı bir Li-iyon pilinde toplam pil kapasitesinin 86 mAh/g olması için, anot malzemesinin spesifik kapasitesi 1200 mAh/g veya daha fazla olmalıdır.[14] Sonuç olarak, halihazırdaki Li-iyon pillerinin toplam kapasitelerini sınırlayan etkenin katottan ziyade anot malzemeleri olduğu kabul edilebilir.

1.3.Anot Malzemeleri, Silisyumun Önemi ve Karşılaşılan Sorunlar

Tablo 1'de lityum-iyon pilleri için kullanılan çeşitli anot malzemeleri ve teorik özellikleri karşılaştırılmaktadır. [13, 15] Karbon (C) malzemeleri, mekanik dayanımı nedeniyle diğerlerinden daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni lityum yüklemesi durumunda %10 gibi düşük bir hacim genişlemesine sahip olmasıdır ki bu değerin diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Karbonun bir kristal yapısı olan grafit, 372 mAh/g civarındaki teorik spesifik kapasite değeriyle günümüzde Li-iyon bataryalar için en yaygın ticari anot malzemesidir. Bu değerin yeni teknolojilerin gereklerini karşılayamayacak hale gelmesinden dolayı, yeni anot malzemeler ile karbonun değiştirilmesi bir zorunluluk haline gelmiştir. Karbon ile elde edilebilecek teorik kapasitenin düşük olması ve bu değere ulaşılmış olması, araştırmacıları daha iyi bir malzeme bulmaya yöneltmiştir. Bunların başlıcaları Si, Sn, Ge ve Li kompozitleri gibi malzemelerdir. Örneğin bazı metal oksit malzemeler birden fazla Li iyonunu barındırabilme kabiliyetine ve dolayısıyla daha yüksek teorik kapasiteye sahip olmaktadır.[16] Fakat bu malzemelerin lityum yükleme potansiyelleri özellikle Si ile karşılaştırıldığında gayet yüksektir. Lityum yükleme potansiyeli yüksek olan malzemeler pilin kapalı devre potansiyelini düşürmekte ve verimlilik azalmaktadır. Diğer aday malzemelerle kıyaslandığında üstün özelliklere sahip olan Si son yıllardaki çalışmalarda gelecek vadeden bir anot malzemesi olarak önerilmiştir. Si'un teorik gravimetrik kapasitesi (~3580-4200 mAh/g) diğerlerinden çok daha yüksektir (doğada bilinen en yüksek değer). Si' un yer kabuğunda oksijenden sonra en çok bulunan ikinci element olması ve ekonomik olarak çok düşük maliyette üretilebiliyor olması da Si' un popülerliğine katkı sağlamıştır.

Tablo 1: *Li-iyon pilleri için önerilen anot malzemelerinin özellikleri [13, 15]*

Şarj Durumundaki Bileşik	Şarj Durumundaki Bileşik Yoğunluğu (g/cm^3)	Teorik Spesifik Kapasite (mAh/g)	Teorik Hacimsel Kapasite (mAh/cm^3)	Hacim Genişlemesi (%)
LiC_6	2.02	372	750	10
LiAl	1.35	993	1338	94
Li_3Sb	2.86	660	1888	150
$Li_{22}Sn_5$	2.03	994	2022	259
$Li_{13}Si_4$	0.62	3103	1939	236
$Li_{22}Si_5$	0.56	4200	2354	315

Bu karşılaştırmalardan anlaşılabileceği üzere, son zamanlardaki çalışmalarda Si'nin bu özellikleriyle Li-iyon pilleri için uygun anot malzemesi olarak kullanılabileceği anlaşılmasından sonra popülaritesi daha da artmıştır. [17]

$Li_{13}Si_4$ veyahut $Li_{22}Si_5$ gibi Li-Si alaşımlarının yapısal özellikleri üzerine yapılan araştırmalarda $Li_{22}Si_5$ yapısının termodinamik olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu yapı daha çok Li alma kabiliyetinde olup daha yüksek spesifik kapasiteye neden olabileceği için Li-iyon pillerinde daha favori olarak öngörülmüştür. Fakat son çalışmalarda yaklaşık 3580 mAh/g teorik spesifik kapasitesine sahip olan $Li_{13}Si_4$ yapısı gözlemlenmiştir. [18, 19] Bir yandan $Li_{22}Si_5$ yapısı her bir Si atomu başına 4.4 Li iyonu tutabilirken, $Li_{13}Si_4$ yapısı 2.75 Li iyonu tutabilmektedir. [20]

Si'un bu üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmasının önünde bazı önemli sorunlar bulunmaktadır. Bu sorunların temelinde, lityum iyonlarının Si içine ekleme/çıkarma sırasında %400'ü bulabilen hacim değişimi bulunmaktadır. Si yapısındaki bu yüksek hacimsel genişleme/daralma; yüksek stres, çatlama, tozlaşma ve elektriksel temas kaybına neden olur. Bu durum nihai olarak kapasite kaybı ve pilin bozulmasıyla sonuçlanır. Bu sorunların üstesinden gelmek için son dönemlerde çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Aktif ve aktif olmayan katkı maddeleri, Si üzerine kaplama, Si-C kompozitler, diğer kompozit nanoyapılar ve ince filmler çözüm olarak önerilmiştir. Bu yöntemler sadece bazı sorunları çözme yolunda bir dereceye kadar başarı sağlamıştır.

1.4.Si Anot Malzemelerinde Yüksek Hacim Değişimi Sorunu

Metal ve metal-oksit anotlardaki duruma benzer olarak, Si'un Li ile etkileşimi sırasında oluşan yapısal değişimler Li-iyon pilleri için önemli sorunlar oluşturmaktadır. Örneğin Li ekleme esnasında $Li_{15}Si_4$ yapısının oluşumuyla yaklaşık %270 hacim değişimi olmaktadır ve bu değişim anot malzemesinde kırılmalara ve tozlaşmaya neden olmaktadır. Bunun sonucunda düşük şarj ve deşarj performansı ile birlikte pilin kısa ömürlü olmasına neden olmaktadır. Silisyumun zaten düşük elektronik iletkenliği ($\sim 10^{-5}$ S/m), bu kırılmalarla birlikte daha da düşmekte ve bu da pilin performansını olumsuz etkilemektedir. Sonuç olarak Si malzemelerinin anot olarak kullanılabilmelerinin önündeki en önemli engel bu yüksek orandaki hacim değişikliği ve dolayısıyla mekanik olarak dayanıksızlığı olmaktadır.

1.5.Elektrot Yüzeyinde Oluşan Katı-Elektrolit Arayüzey (SEI) Katmanı

Li-iyon pillerinde şarj/deşarj esnasında yan reaksiyonlar sonucu oluşan artık maddelerin elektrotların yüzeyinde meydana getirdiği katman katı-elektrot arayüzeyi (Solid-electrode interface) olarak tanımlanmıştır ve kısaca SEI olarak ifade edilmektedir. SEI katmanı genellikle ilk birkaç çevrimde oluşmaktadır ve elektrolitin kararlı çalışabileceği voltaj sınırlarının dışında kullanılmasından kaynaklanmaktadır.[21] Si ve C gibi anot malzemeleri için kararlı bir SEI katmanı oluşması bataryanın devamlılığı açısından faydalıdır. SEI katmanı daha fazla yan reaksiyon olmasını engelleyerek Li iyonlarının daha fazla tüketilmesinin önüne geçmektedir. Bu yüzden böyle bir katmanın varlığı gereklidir denebilir. Bunun yanında SEI katmanı, Li iyonlarını geçiren ve elektriksel iletkenliği azaltarak elektronların geçişini zorlaştıran bir katmandır.

SEI katmanının oluşma nedeni ve gerekliliği kısaca şöyle açıklanabilir: Her bir elektrolit malzemesi için, anot ve katot malzemelerinin kimyasal potansiyelleri (Fermi enerjisi) ile uyumlu olması gereken bir enerji aralığı mevcuttur. [9] Anot ve katot malzemelerinin Fermi enerjileri, elektrolitin en yüksek dolu moleküler orbit (HOMO, highest occupied molecular orbital) ve en düşük boş moleküler orbit (LUMO, lowest unoccupied molecular orbital) değerleriyle uyumlu olmalıdır. [9] Bu uyum olmadığı durumlarda anotta indirgenme ve katotta yükseltgenme şeklinde yan reaksiyonlar gerçekleşir. Örneğin C ve Si'un Li^+/Li indirgeme potansiyelleri sırasıyla 0.05 V ve 0.2 V'tur. Bu değerler yaygın bir elektrolit olan [1M $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1)] karışımının HOMO enerji değeri olan 1 V'tan oldukça düşüktür. Bu durumda elektronların elektrolitten katoda ve anottan da elektrolite akmasını engelleyecek pasif bir SEI katmanı gereklidir. Böyle kararlı bir katman oluşumu nedeniyle C, Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak kullanılabilir olmuştur. Buna benzer olarak Si'un da anot malzemesi olarak kullanılabilmesi için kararlı ve dayanıklı bir SEI katmanına ihtiyacı vardır. SEI katmanının kırılması veyahut yüzeyden ayrılması sonucu, elektrolitle anot arasında istenmeyen reaksiyonlar tekrarlanır ve yeni SEI katmanı oluşur. Bu durum daha fazla Li iyonun tüketilmesine ve istenmeyen bileşiklerin meydana gelmesine sebep olur. Bu tekrarlandığı sürece, biriken bileşikler pil içinde kısa devreye ve dolayısıyla ısınma ve patlama gibi tehlikeli durumlara sebep olabilir. SEI katmanından beklenen en önemli özellikler, kararlı olması ve herhangi bir parçalanma olduğunda kısa sürede kendisini tamir etmesidir. Si'un Li-iyon pillerinde anot olarak kullanılmasında meydana gelen yüksek hacim değişikli göz önüne alındığında, Si'un kendi içinde oluşan kırıklar ve daha fazla Si'un elektrolitle temas etmesiyle birlikte, SEI katmanı ile ilgili sorun daha kötü hale gelmektedir. Sonuç olarak düzensiz ve daha çok kırılan SEI katmanı kısa sürede pilin bozulmasına yol açmaktadır. Si anot malzemeleri üzerinde oluşan SEI katmanının anot malzemesinin mekanik özellikleriyle ilgisi de incelenmesi gereken önemli bir konudur.

1.6. Si Anotlarla İlgili Problemleri Çözmek İçin Yapılan Çalışmalar

Şimdiye kadar Si anotlar ile ilgili problemlerin çözümü için birçok çalışma yapılmış ve farklı çözüm önerileri ileri sürülmüştür. Genel olarak şimdiye kadar incelenen malzemeler arasında nanomalzemeler[22], Si-metal kompositler, Si-C kompositler[23], kaplamalar, gözenekli yapılar[24], ince filmler[25] ve Si anot ile karıştırılmış katkı malzemeleri önde gelmektedir.[1, 14, 20] Bu metodlar belirli özelliklerde belirli bir dereceye kadar fayda sağlamış fakat problemi tamamen çözmek için yeterli olmamıştır. Örneğin bunların başta gelenlerinden nano boyuttaki malzemelerin kullanımıyla, yüksek yüzey alanından dolayı Li transferi için daha kolay ulaşım sağlaması nedeniyle pilin performansının artıracağı varsayılmıştır. Fakat bu, yüzey alanının artmasıyla birlikte, aynı zamanda yüzeyde daha fazla SEI katmanı oluşturmaya ve daha çok Li^+ iyonu kaybına sebep olmaktadır. Dolayısıyla şarj/deşarj sayısı yine sınırlı kalarak pilin endüstriyel kullanımı için yeterli olmamaktadır.

Son zamanlarda yapılan çalışmalardan birinde desenli yüzeyler üzerinde hazırlanmış yumuşak Si şeritler ile 500'üncü şarj/deşarj devrinde 3500 mAh/g civarı spesifik kapasite elde edilmiştir. [26] Şeritler arası yeterli boşluk olması, hacim genişleme esnasındaki mekanik sıkışmayı azaltmakta ve dayanıklılığı artırmaktadır. Fakat bu malzemenin üretim zorluğu ve ince filmdeki aktif madde miktarının bakır akım toplayıcının ağırlığına kıyasla çok düşük kalması endüstriyel anlamda istenmeyen bir durumdur. Si'un kompozit malzemeleri ile -özellikle Si-C malzemeleri üzerinde- çok sayıda çalışma yapılmaktadır. CNT-Si (karbon nanotüp-silisyum) ile yapılan testlerde 80 devire kadar 2900 mAh/g spesifik kapasite elde edilmiştir. [27] Başka bir örnekte de nanoteller ile hazırlanan anotlarda mekanik olarak daha dayanıklı anotlar üretilmiş ve bu malzemeler 100. devirde 1000 mAh/g kapasite göstermişlerdir.[28] Benzer olarak başka bir çalışmada CNT-Si-Ni nanotellerinde 100. devirde 2000 mAh/g elde edilmiştir. [29] Yine Si-C kompositlerine bir örnek olarak 200. Devirde 1500 mAh/g kapasitesiye ulaşıldığını gösteren bir çalışma bulunmaktadır. [30] Karbonun dışında SiO-Si komposit malzemeleri de denenmiştir. Bir çalışmada Si nanotüplerinin SiO_x katmanı ile kaplanmasıyla elde edilen malzemede 6000 devire kadar düşük kapasite kaybı ile ulaşılabilinmiştir. 1C şarj/deşarj hızıyla 600. devirde 1200 mAh/g, 12 C şarj/deşarj hızıyla 6000. devirde 600 mAh/g elde edilmiştir. [22]Bu olağanüstü performansa ve yüksek devir sayılarına rağmen, bu üretim tekniklerinin zorluğu, çok aşamalı ve yüksek maliyetlerde olmaları endüstriyel olarak önemli dezavantajlar oluşturmaktadır. Şu ana kadar inceleyebildiğimiz çalışmalara göre, nanoyapılı malzemeler arasında şimdiye kadar başarılmış en yüksek çevrimleri ve en yüksek kapasite değerlerini veren çalışmaların bunlar olduğu gözükmektedir.

Si ile birlikte aktif olmayan katkı malzemeleri kullanmak da hacim değişikliği esnasında oluşan strese ve mekanik dayanıksızlığa karşı çözüm olarak öne sürülmüştür ve bu yolda bir dereceye kadar başarı sağlandığı görülmektedir. Katkı malzemeleri genişleme ve daralma esnasında Si arasında yumuşak yastık görevi görerek, Si anot malzemesini mekanik olarak daha güçlü hale getirebileceği düşünülmektedir. İletken katkı malzemeleri kullanıldığında Si parçaları arasında iletkinliği artırdığı için başka olumlu bir etkisi daha olmaktadır. Buna karşıt olarak, aktif veya inaktif katkı malzemeleriyle kullanılan Si anotların teorik spesifik kapasiteleri 300-1700 mAh/g[14, 31-33] arasında olarak Si'nin 3580 mAh/g olan teorik kapasitesinden çok düşüktür. Yukarda da bazı örneklerde görüldüğü gibi, deneysel olarak gözlemlenen değerlere bakıldığında bundan çok daha da düşük değerler çıktığı görülmektedir. [34] Sonuç olarak bu denenen

yöntemlerde belirli bir derece başarı sağlandığı halde hala endüstride kullanılabilecek yeterlilikte ilerleme kaydedilemediği görülmektedir.

2. Materyal ve Metod

Anot hazırlamasının ilk aşamasında ana bileşen ticari Si nano parçacıklar (Sigma Aldrich) olmakla birlikte amorf karbonun yanısıra belirli oranlarda piezoelektrik malzeme toz halinde karıştırılmıştır. Malzemedeki parçacıklar daha küçük ve homojen hale getirilmesi amacıyla her bir örnek toplu öğütme metodu kullanılarak 90 dk boyunca karıştırılmıştır. MTI marka yüksek enerji toplu öğütme cihazı kullanılmış ve 30 hz frekansında çalkalama yapılmıştır. Başlangıç olarak, tedarik edilen ve üretilen her bir piezoelektrik malzemesi, tüm bileşenler yüzdeleri (%30 Si + %40 C + %30 Piezo) olacak şekilde örnek hazırlanmış ve devamında Tablo-2'de görüldüğü üzere farklı oranlarda karışımlar hazırlanmıştır. Binder olarak %10 PvdF veya CMC gibi bağlayıcı malzemeler eklendikten sonra solvent ile karıştırılarak hazırlanan hamur şerit döküm cihazı ile bakır (Cu) foil üzerine serilmiştir. Yaklaşık birer gün oda sıcaklığında ve birer gün de 60 ^{o}C de kurutulduktan sonra düğme hücrede kullanılmak üzere 1.1 cm çapında yuvarlak şekilde kesilerek anotların son hali verilmiştir. Piezoelektrik malzeme olarak PZT-5H ve PZT8 olmak üzere iki farklı özellikteki malzeme seçilmiş ve karşılaştırma amaçlı olarak aynı oranlardaki malzemelerle deneyler yapılmıştır.

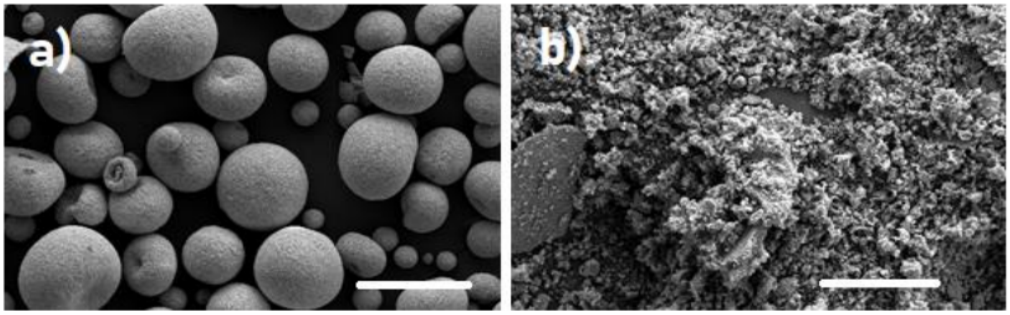
Tablo 2: *Hazırlanan örneklerin karışımını gösteren liste.*

ÖRNEK KODU	**ORANLAR**			**PIEZO TÜRÜ**
	Si	**C**	**Piezo**	
SIC2	30	40	30	PZT-5H
SIC3	35	35	30	PZT-8
SIC4	50	50	0	Yok
SIC8	40	40	20	PZT-5H
SIC9	45	45	10	PZT-5H
SIC10	50	40	10	PZT-5H
SIC11	50	30	20	PZT-5H
SIC12	60	20	20	PZT-5H
SIC13	60	30	10	PZT-5H
SIC14	70	20	10	PZT-5H
SIC15	70	10	20	PZT-5H
SIC16	80	10	10	PZT-5H
SIC17	80	20	0	Yok
SIC18	60	10	30	PZT-5H
SIC19	35	35	30	PZT-5H
SIC20	40	40	20	PZT-8
SIC21	45	45	10	PZT-8
SIC22	60	30	10	PZT-8
SIC23	80	10	10	PZT-8

Üretilen anot malzemeleri Li metal katoda karşı yarı hücre şeklinde hazırlanarak elektrokimyasal olarak test edilmiştir. Sıvı elektrolit genellikle Li tuzunun çözücü organik karbonatlar içinde çözülmesiyle hazırlanmaktadır. Elektrolit hazırlanmasında LiPF6 tuzu ve 1:1 oranında hazırlanmış EC+DMC kullanılmıştır. Çevrim testleri 0,001 – 1,5 V potansiyel arasında sabit akımla C/5 hızıyla yapılmıştır. Elektrolit hazırlanması ve buton hücrenin sıkıştırılarak monte edilmesi eldivenli kabin içerisinde Ar atmosferinde yapılmıştır. Projenin malzeme seçimi aşamasında öncelikle düşük çevrim sayılarıyla şarj/deşarj testleri yapılarak en iyi kapasite sonucunu veren piezoelektrik malzemeleri seçilmesi amaçlanmıştır. Daha sonraki aşamalarda daha yüksek çevrim sayılarıyla çevrim dayanıklılığını ölçen ileri testler bazı malzemeler için yapılmıştır. Farklı akım değerleri ve C-rate testi kullanılarak anot malzemesinin yüksek hızlarda çevrim yapabilme yeteneği yine bazı seçilmiş malzemeler için test edilmiştir.

5. SONUÇ (CONCLUSION)

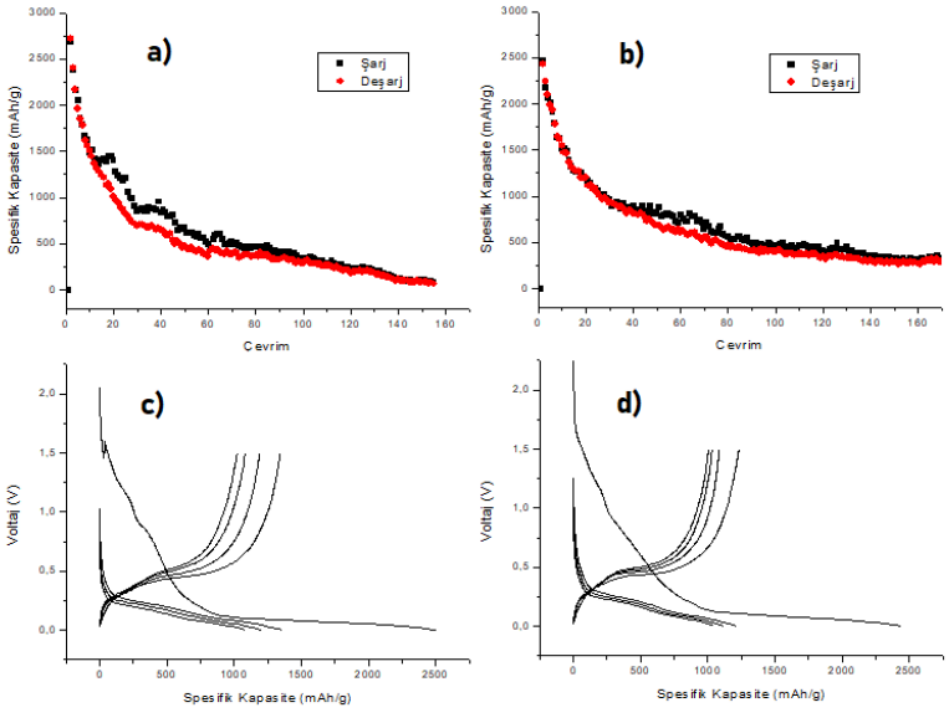
Hazırlanan örneklerdeki yapısal değişiklikleri gözlemlemek için örneklerin SEM resimleri alınmıştır. Şekil-1'de hazır alınmış ticari PZT-5H malzemesi ile bu malzeme ile %10 oranında katkılandırılmış ve toplu öğütme metodu ile öğütülmüş SiC9 örneği görülmektedir. İki örnek karşılaştırıldığında, her biri 100 mikronu bulan PZT parçacıklarının Si-C arasında parçalanarak küçük boyutlarla karıştığı görülmektedir.



Şekil-1: *Ticari PZT-5H (a) ile %10 PZT katkılı (SiC9) örneğin (b) toplu öğütmeden sonra karşılaştırılması (Ölçüt çizgisi 100 mikronu belirtmektedir)*

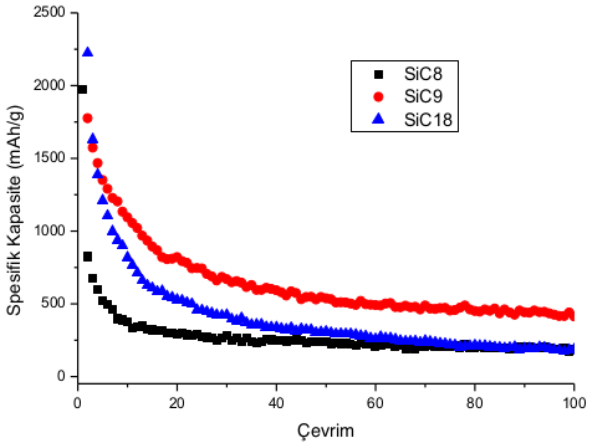
PZT parçacıklarının kapasiteye etkisini gözlemleyebilmek için, PZT katkısı olan ve olmayan örneklerde şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Bu karşılaştırmaya örnek olarak SiC3 ve SiC4 örnekleri seçilmiş, bunların voltaj profilleri ve kapasite dayanımları Şekil-2'de karşılaştırılmaktadır. PZT karışımı olmayan ve olan örneklerin (SiC4 ve SiC3) ilk 4 çevrimdeki voltaj profillerine bakıldığında 0.2 V civarında katotik, 0.3 ve 0.5 C civarında anodik reaksiyonları gösteren Si-C ikilisine has olan platolar belirgin bir şekilde görülmektedir. Yalnızca ilk çevrimde görülen 1 V civarında plato ise katı-elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumuna atfedilmektedir.[35] PZT katkısının herhangi belirgin bir plato oluşturmaması, PZT'nin aktif malzeme olarak reaksiyon girmediğini veya çok az girdiğini öneren bir durumdur. Bu iki örneğin kapasite dayanım grafiklerinde, PZT katkısı olan SiC3 örneğinin az bir farkla daha iyi performans verdiği gözlenmiştir (Şekil-2a). Dikkat edilirse, bu örneklerde aktif malzeme olarak Si'un C'a oranları aynı tutulmuş yalnızca ek olarak PZT eklentisi yapılmıştır. Bu şekilde yapılan karşılaştırmada, PZT eklentisinin spesifik kapasitenin ve çevrim dayanımının artırılmasında olumlu etkisi olduğu görülmektedir. 100.

çevrimden sonra katkılı örnek 400 mAh/g civarı deşarj kapasite değeri vermekte iken, katkısız örnek 290 mAh/g civarı deşarj kapasite değeri vermektedir.

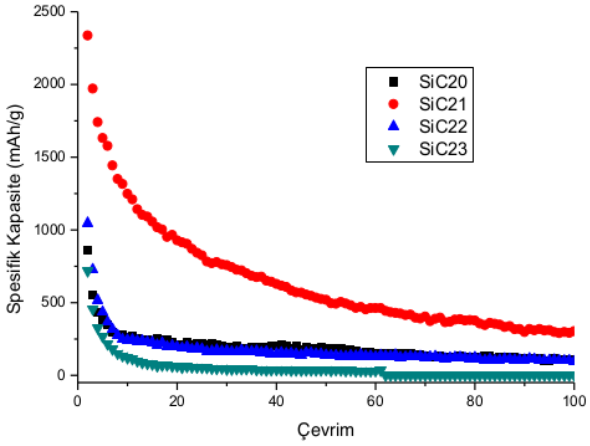


Şekil-2: *PZT katkısı olmayan (SiC4) anot malzemesi ile a),c), PZT katkısı (SiC3) b),d) ile hazırlanmış anot malzemelerinin performans karşılaştırması. Üstte voltaj profilleri ve altta deşarj spesifik kapasitelerinin çevrime göre grafikleri görülmektedir .*

PZT-5H ve PZT-8 malzemeleri kullanılarak hazırlanmış örneklerden en iyi sonuç vermiş olan bazılarının deşarj kapasite-çevrim grafikleri Şekil-3 ve Şekil-4'de görülmektedir. PZT-5H katkılı örneklerin PZT-8 örneklere göre daha başarılı olduğu görülmektedir. Piezoelektrik özellikleri bakımından PZT-5H sert; PZT-8 ise yumuşak olarak tanımlanmakta, buradaki sertlik/yumuşaklık malzemenin zor veya kolay polarize olabildiğini ifade etmektedir. Daha zor şartlarda polarize olabilen PZT-5H malzemesinin Si içinde biriken stresin belirli bir değere geldikten sonra elektrik alan oluşturduğu varsayılabilir. Bu durumda şarj esnasında genleşmenin belirli bir noktaya ulaşmasıyla Li iyonlarının içeri girmesi zorlaştığı bir anda PZT-5H malzemesinin Li iyonlarının girmesini kolaylaştırdığı düşünülebilir. PZT-8 kullanıldığı durumda ise bu etki daha öncesinde gerçekleşiyor kabul edilirse, şarjın devamında PZT-5H ile aynı aralıkta aynı etkiyi vermeyeceği anlamına gelmektedir.



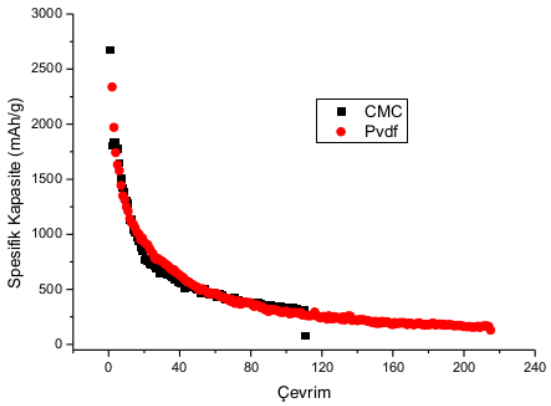
Şekil-3: *En iyi sonucu veren PZT-5H katkılı örneklerin çevrim sayısına göre deşarj kapasite değişimi*



Şekil-4: *En iyi sonucu veren PZT8 katkılı örneklerin çevrim sayısına göre deşarj kapasite değişimi*

Buraya kadar bahsedilen örneklerin hepsinde bağlayıcı olarak Pvdf kullanılmıştır. Bağlayıcının etkisinin olup olmadığını gözlemlemek amacıyla CMC kullanılarak da testler yapılmıştır. Pvdf ile en iyi değerleri veren örneklerden biri olan SiC21 örneği seçilmiş ve aynı malzeme ile CMC kullanılarak da şarj-deşarj testi yapılmıştır. Şekil-5'ten anlaşılabileceği üzere, CMC ve Pvdf bağlayıcı kullanılan örneklerin uzun çevrimler sonucunda birbirine çok yakın değerlerde takip ettiği görülmektedir. Her ne kadar gözlemlerimize dayanarak PZT malzemelerinin CMC içinde

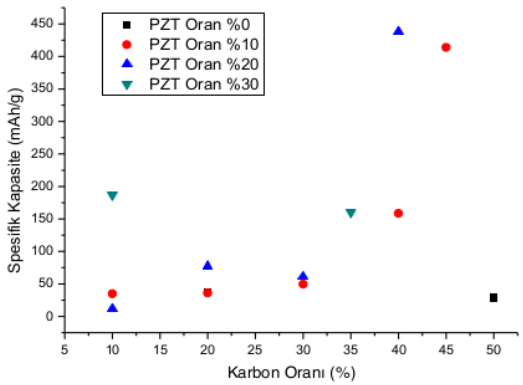
çözülmesi gerçekleşmemiş olsa da, PZT malzemesinin her iki örnekte de homojen olarak dağıldığını ve aynı etkiyi yapmış olduğunu görmekteyiz.



Şekil-5: *CMC (a) ve Pvdf (b kullanılan malzemelerin kapasite performans karşılaştırması*

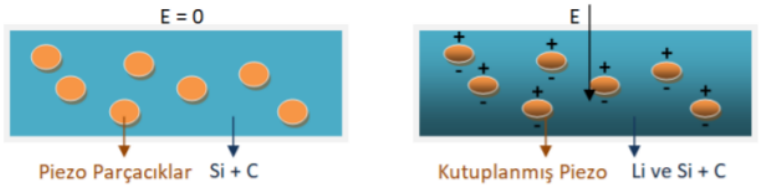
PZT malzemelerinin oranının değiştirilmesiyle kapasite değerlerinde bir etkisi olup olmadığını gözlemlemek için farklı oranlardaki malzemelerin 100. çevrimdeki verdiği deşarj kapasite değerleri Şekil-6'da özetlenmiştir. Buna göre genel olarak aşağıdaki çıkarımlar yapılabilmektedir:

- Genelde, karbon oranı arttıkça kapasite artmaktadır ve %35-%50 arası en iyi sonuç gözlemlenmektedir. Bu durum karbonun oranının artmasının yanında kullanılan nano-Si malzemelerinin oranının azalmasıyla da irtibatlı gösterilebilir.
- Karbon oranı yüksek olanlarda PZT oranı %0 olan örnek en düşük değeri veriyor.
- PZT katkısı olan bütün örneklerin olmayana göre her zaman daha yüksek performans verdiği görülmektedir. Katkısı olan örnekler içerisinde ise PZT %20 olan örnek en yüksek değeri vermektedir.



Şekil-6: *PZT-5H ile hazırlanan örneklerde karbon ve PZT Oranlarının Kapasiteye etkisini karşılaştıran 100. çevrimdeki deşarj kapasite değerleri*

PZT katkılı örneklerin olumlu etkisi bahsi geçen referanslarda da değinildiği gibi şu şekilde açıklanabilir: Daha önce belirtildiği üzere, şarj/deşarj testleri sırasında Li iyonları anot içerisine çıkış ve giriş yapmaktadır ve bu esnada Si ile Li arasındaki reaksiyon nedeniyle hacim genişlemesi ve daralması olmaktadır. Oluşan Li-Si yapısının hacim genişlemesine neden olması ve stres oluşturmasıyla Şekil-7'deki gibi piezoelektrik parçacıkları üzerine baskı yapması beklenmektedir. Yerel olarak oluşan kutuplaşma ile yerel olarak bir elektrik alan da oluşmaktadır. Bu elektrik alan Li difüzyonu yönünde olduğu durumlarda Li iyonlarının malzeme içine daha çok ve daha hızlı çekilmesine neden olmaktadır. Böylece Si tabanlı anodun kapasitesi ve şarj hızı olumlu yönde etkilenmektedir.



Şekil-7: *Li atomlarının anoda a) girmeden önce ve b) girdikten sonra piezoelektrik malzemedeki değişim ve elektrik alan oluşumu*

Kullanılan piezoeletrik malzemenin Si tabanlı anot içinde stresi ve baskıyı azaltması durumunda malzemedeki çatlak oluşumu ve akım toplayıcıdan kopma gibi durumların azaltılarak mekanik olarak daha sağlam hale geleceği de varsayılabilir. Mekanik olarak daha istikrarlı bir anot elde edilmesi sayesinde yüzeyde oluşan SEI katmanının da daha az kırılma ve kopmalara maruz kalarak daha kararlı hale gelmesi sağlanabilir. Bu şekilde istenmeyen yan reaksiyonların daha az gerçekleşmesi sağlanabilir ve aktif iyonların gereksiz tüketimi azaltılabilir. Genel olarak PZT katkısını iki yollu olarak hem mekanik hem de elektriksel olarak anot malzemesine faydası olduğu düşünülmektedir.

Sonuçlara genel olarak bakıldığında PZT kullanımı olmayan örneklerin spesifik kapasite değerlerinde çok kısa sürede hızlı düşüş göstererek bozulmaya uğradığı görülmektedir. Örneğin Şekil-6'da görüldüğü üzere, %10 ve %20 PZT katkısı kullanılan örneklerde ise 100. çevrimde dahi 400 mAh/g üzerinde değerleri verdiği gözlemlenmiştir. Günümüz teknolojilerinde ticari anot malzemelerinin 1000 mAh/g spesifik kapasite değerlerine ulaştığı durumu göz önüne alındığında bu sonuçlar her ne kadar gereksinimleri karşılayacak gözükmese de, böyle bir katkının ileri çalışmalar için umut vaat ettiği söylenebilir. Bu malzemelerin anot üzerindeki etkisi daha çok anlaşıldığında, yüksek kapasiteli anot malzemeleri üretimi için yeni bir yol açılabilecektir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENTS)

Bu çalışma TÜBİTAK tarafından 118M340 no'lu proje ile desteklenmiştir. Yazar bu çalışmadaki desteklerinden ve yardımlarından dolayı Doç. Dr. Rezan Demir-Çakan'a ve Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz'a teşekkürlerini sunar.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Cheng, F., et al., *Functional materials for rechargeable batteries*. Adv Mater, 2011. **23**(15): p. 1695-715.
2. Gaines, L. and P. Nelson, *Lithium-Ion Batteries: Examining Material Demand And Recycling Issues* Argonne National Laboratory, Argonne, IL, 2011.
3. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-67.
4. Comission, *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*. Manual of Tests and Criteria. 2002, New York: United Nations.
5. Barnett, B., et al., "*PHEV Battery Cost Assessment*". 2010, 2009 DOE Merit Review TIAX LLC Report
6. Gert Berckmans , M.M., Jelle Smekens, Noshin Omar, Lieselot Vanhaverbeke and Joeri Van Mierlo, *Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030*. Energies, 2017. **10**(1314).
7. Grande, L., "*Li-ion Batteries 2018-2028*". 2017, IDTechEx Battery Report
8. Dunn, J.B., et al., *Impact of Recycling on Cradle-to-Gate Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Automotive Lithium-Ion Batteries*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(22): p. 12704-12710.
9. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 587-603.
10. Aurbach, D., et al., *Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2007. **165**(2): p. 491-499.
11. Zhang, S., et al., *Advanced electrolyte/additive for lithium-ion batteries with silicon anode*. Current Opinion in Chemical Engineering, 2016. **13**: p. 24-35.
12. Choi, N.-S., et al., *Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode*. Journal of Power Sources, 2006. **161**(2): p. 1254-1259.
13. Patil, A., et al., *Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries*. Materials Research Bulletin, 2008. **43**(8-9): p. 1913-1942.
14. Kasavajjula, U., C.S. Wang, and A.J. Appleby, *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1003-1039.
15. B.A. Boukamp, G.C.L., R.A. Huggins, *All-Solid Lithium Electrodes With Mixed-Conductor Matrix*. Journal of Electrochemical Society, 1981. **128**(4): p. 4.

16. Cabana, J., et al., *Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions*. Advanced Materials, 2010. **22**(35): p. E170-E192.
17. Sharma, R.A. and R.N. Seefurth, *Thermodynamic Properties of Lithium-Silicon System*. Journal of the Electrochemical Society, 1976. **123**(8): p. C239-C239.
18. Xu, Y.H., G.P. Yin, and P.J. Zuo, *Geometric and electronic studies of Li15Si4 for silicon anode*. Electrochimica Acta, 2008. **54**(2): p. 341-345.
19. Obrovac, M.N. and L. Christensen, *Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction*. Electrochemical and Solid State Letters, 2004. **7**(5): p. A93-A96.
20. Hatchard, T.D. and J.R. Dahn, *In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon*. Journal of the Electrochemical Society, 2004. **151**(6): p. A838-A842.
21. Fears, T.M., et al., *Evaluating the solid electrolyte interphase formed on silicon electrodes: a comparison of ex situ X-ray photoelectron spectroscopy and in situ neutron reflectometry*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016. **18**(20): p. 13927-13940.
22. Wu, H., et al., *Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control*. Nature Nanotechnology, 2012. **7**(5): p. 309-314.
23. Yang, L.Y., et al., *Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries*. Scientific Reports, 2015. **5**: p. 10908.
24. Li, X., et al., *Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 4105.
25. Bourderau, S., T. Brousse, and D.M. Schleich, *Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 1999. **81**: p. 233-236.
26. Yu, C., et al., *Silicon Thin Films as Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries with Effective Stress Relaxation*. Advanced Energy Materials, 2012.
27. Fan, Y., et al., *High performance carbon nanotube-Si core-shell wires with a rationally structured core for lithium ion battery anodes*. Nanoscale, 2013. **5**(4): p. 1503-1506.
28. Cui, L.-F., et al., *Crystalline-Amorphous Core−Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes*. Nano Letters, 2008. **9**(1): p. 491-495.
29. Lu, C.X., et al., *Core-shell CNT-Ni-Si nanowires as a high performance anode material for lithium ion batteries*. Carbon, 2013. **63**: p. 54-60.
30. Yi, R., et al., *Micro-sized Si-C Composite with Interconnected Nanoscale Building Blocks as High-Performance Anodes for Practical Application in Lithium-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2013. **3**(3): p. 295-300.
31. Holzapfel, M., et al., *Nano silicon for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2006. **52**(3): p. 973-978.
32. Lee, J.H., et al., *Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2008. **176**(1): p. 353-358.
33. Lee, H.Y. and S.M. Lee, *Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(5): p. 465-469.
34. Shu, J., et al., *Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2006. **8**(1): p. 51-54.
35. Wang, G.X., et al., *Nanostructured Si–C composite anodes for lithium-ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(7): p. 689-692.

Piezoelektrik-Malzemelerin-Lityum-İyon-Batarya-Anotlarında-Katkı-Olarak-Kullanılması.docx

ORIGINALITY REPORT

3%

SIMILARITY INDEX

PRIMARY SOURCES

1	ecs.confex.com Internet	52 words — 1%
2	cora.ucc.ie Internet	42 words — 1%
3	tel.archives-ouvertes.fr Internet	40 words — 1%

EXCLUDE QUOTES	OFF	EXCLUDE MATCHES	OFF
EXCLUDE BIBLIOGRAPHY	ON		