

Lityum İyon Piller için Pulse Akım Yöntemi ile Sn-Co/CNT Kompozit Anotların Üretimi

Production of Sn-Co / CNT Composite Anodes by Pulse Current Method for Lithium Ion Batteries

Fuat KAYIŞ*

Özet- Li iyon pilleri için anot malzemesi olarak grafit, ticari olarak yaygın kullanılan malzeme olmasına rağmen, düşük kapasiteye (372 mAh g^{-1}) sahip olması daha yüksek kapasiteye ve iyi çevrim kararlılığına sahip alternatif malzemeleri araştırmaya sebep olmuştur. Grafite alternatif olarak kalay esaslı elektrot malzemeleri yüksek kapasite değerlerinden dolayı ilgi çekicidir. Bu çalışmada Sn-Co/ÇDKNT kompozit elektrotlar bakır altlıklar üzerine pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile biriktirilmiştir. Pik akım yoğunluğunun pil performansına olan etkileri incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda en iyi sonuç, 60 mAcm^{-2} pik akım yoğunluğunda, üretilen kaplamalarda elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Li-iyon pil, kompozit anot, elektrolitik kaplama

Abstract- The graphite is an anode material which is widely used as commercially for li-ion batteries. Because of having low capacity, graphite led to investigate alternative materials with higher capacity and good cycle stability. As an alternative to graphite, tin based electrode materials are of interest due to their high capacity values. In this study Sn-Co/MWCNT composite electrodes were deposited on copper substrates by using pulse current (PC) plating technique. The effect of peak current density to the battery performance was studied. As a result of studies, the best result was obtained in the coatings which were prepared at 60 mAcm^{-2} peak current density.

Keywords- Li-ion battery, composite anode, electroplating coating

I. GİRİŞ

Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli alanlarından bir tanesi de özellikle enerji depolama konusudur. Taşınabilir elektronik devreler (dizüstü bilgisayar, cep telefonu v.b.), medikal alanlar (vücuda implant edilen küçük devreler) ve elektrikli ya da hibrit araçlarda kullanım için enerji depolama sistemleri çalışması gereken diğer bir önemli konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Bundan dolayı piller gibi enerji depolayan devreler son yıllarda gelişmeye başlamıştır. Şarj olabilen piller arasında en yüksek enerji yoğunluğuna (özgül enerji) sahip Li-iyon piller ve bu pillerin özelliklerinin daha da iyileştirilmesi, güvenilirliklerinin artırılması ve maliyetlerinin düşürülmesi üzerine birçok çalışma yapılmaktadır. Günümüzde, ticarileşmiş olan lityum iyon pillerinin büyük bir kısmında anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır. Grafit anot malzemesi, düşük kapasiteye sahip olması ve lityum iyonunun anodun yapısına girmesi ile ilişkili olarak güvenlik problemlerinin ortaya çıkması gibi dezavantajlara sahiptir [1-3]. Bu sebeple araştırmacılar düşük maliyetli, güvenlik problemi olmayan, yüksek enerji yoğunluklu ve uzun çevrim sayısına sahip alternatif anot malzemeleri üzerinde yoğunlukla çalışmaktadır [3-5]. Bu sebeple lityum ile alaşım yapan metaller yeniden şarj edilebilir lityum pilleri için anot malzemesi olarak oldukça dikkat çekmektedirler [2, 3]. Bu alternatif anot malzemeleri arasında yüksek spesifik kapasiteye sahip olan Al, Si, Sb ve Sn gibi metaller ve bu metallerin lityum ile alaşım yapabilen bileşikleri öne çıkmaktadır [5, 6].

Sn esaslı anot malzemeleri yaklaşık olarak 990 mAh/g 'lık teorik bir deşarj kapasitesine sahiptirler [7]. Bu deşarj kapasitesi de grafit anodun deşarj kapasitesinin üç katına takabül etmektedir. Fakat şarj ve deşarj prosesleri sırasında kalay yaklaşık olarak %400'lük bir hacim genleşmesi oluşturduğu için belli bir pil çevrimi sonunda anot malzemesi pulverize olarak bozunma göstermeye başlamaktadır [8]. Bundan dolayı günümüzde yapılan kalay esaslı anot malzemeleri üretim çalışmaları ağırlıklı olarak aktif-inaktif kompozitler düşüncesi göz önüne alınarak, intermetalik nano kompozitler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Kalay-kobalt esaslı anot malzemeleri aktif-inaktif nano kompozit anot malzemeleri açısından bakıldığında önemli bir anot malzemesi olarak düşünülmektedir. Valvo ve arkadaşları bir çalışmalarında kalay-kobalt anot malzemesini elektro spreyleme yöntemi ile üretmişler ve anot malzemesinin ömrünü geliştirdiklerini savunmuşlardır [9]. Yine bir başka çalışmada Chen ve arkadaşları kimyasal indirgeme yöntemi ile Sn-Co esaslı anot malzemesini üretmişler ve daha uzun süreli kararlı bir şekilde çalışan anot malzemesi geliştirmişlerdir [10].

*Sorumlu yazar iletişim: fkayis@sakarya.edu.tr

Metaller ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Sakarya Üniversitesi, SAKARYA

Çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT) göstermiş olduğu mükemmel elektrik iletkenliği, mekanik özellikleri, yüksek esnek yapısı ve yüksek yüzey alanı ile günümüzde yoğun bir ilgi görmekte ve elektrokimyasal enerji depolama alanında, özellikle lityum pil elektrotların geliştirilmesi konusunda hızlı bir şekilde yerini almaktadır. ÇDKNT takviyesi ile yapılan çalışmalar göstermektedir ki, ÇDKNT yüksek iletkenliği ile oluşturduğu iletken ağ yapısı, Sn malzemelerin çevrim sırasında yapılarını korumasına yardımcı olmaktadır. Aynı zamanda ÇDKNT yüksek iletkenlik ve yüzey alanı lityumun elektrot yüzeyinde misafir edilme kapasitesini arttırmaktadır ve lityum ile aktif malzeme arasında reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesine yardımcı olmaktadır.

Kesikli elektrolitik kaplama metodu gelişmekte olan çok kullanışlı bir metal kaplama tekniğidir. Kesikli elektrolitik kaplamada akım potansiyeli iki değer arasında hızlıca geçiş yapar. Bunun sonucunda sıfır akımla ayrılan eşit genlik, süre ve polaritede kesikli oluşur. Her bir kesikli, potansiyel/akım uygulanırken akımın geçtiği süre (T_{on}) ve sıfır akım uygulanırken akımın geçmediği süre (T_{off}) olmak üzere iki aşamadan meydana gelir. DC kaplama ile karşılaştırıldığında, kesikli elektrolitik kaplamada daha fazla proses parametresi kontrolü bağımsız olarak sağlanabilmekte ve yüksek akım yoğunluklarında çalışılabilmektedir. Kesikli yöntemi ile yapılan kaplamalarda DC'ye göre benzersiz bir kompozisyon ve mikro yapı elde edilmektedir[11-12]. D.C akımda sadece bir parametre değişkenlik gösterirken, kesikli kaplamada üç farklı parametre değişkenlik gösterir. Birbirinden bağımsız olan bu parametreler: pik akım yoğunluğu(J_p), kesikli on-(T_{on}) ve kesikli off-(T_{off}) zamanı.

Bu çalışmada Sn esaslı anot malzemesinin elektrokimyasal özelliklerini geliştirmek için, ÇDKNT kompozit elektrotlar bakır altlıklar üzerine pulse elektrolitik kaplama yöntemi ile biriktirilmiştir. Ana amaç ise ÇDKNT'lerin ve kobaltın şarj ve deşarj prosesleri sırasında oluşan hacim genişlemesine karşı elektrot yapısında meydana gelebilecek pulverizasyon ve çatlakları önleyerek ilave bir mekanik mukavemet sağlamasıdır. Ayrıca ÇDKNT ve kobalt elektiksel olarak ilave bir iletken yapı da oluşturacağından dolayı elektrokimyasal olarak anodu geliştirerek daha iyi çevrimsel performans sağlayacağı düşünülmektedir.

II. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Karbon nano tüp takviyeli kompozit kaplamaların üretiminde en büyük sorunlardan önemli bir tanesi kompozit matris içersine karbon nanotüplerin homojen olmayan dağılımıdır. Bu nedenle genellikle kompozit kaplamalarda kullanılacak olan karbon nanotüpler kaplama öncesi yüzey işlemlerine maruz bırakılırlar. Nitrik asit ile yapılan ön işlem sırasında ÇDKNT'lerin üzerine karboksilik grupların bağlanması, ÇDKNT'lerin çözelti içersinde daha homojen dağılımlarına yardımcı olmaktadır[13].

Kaplama banyosunun karışımında kullanılan malzemeler ve kaplama parametreleri tablo 1.1'de belirtilmiştir. Bu çalışmada mikro yapısal analizler için Jeol JSM-7000 alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ve Jeol JSM-6060 LV ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak, üretilen kompozit anotların mikro yapıları incelenmiştir. Sn-Co/ÇDKNT kompozit malzemelerin Raman spektrumları Kaiser Raman Rxn System markalı cihaz ile yapılmıştır. Yapılan çalışmada elde ettiğimiz kompozit kaplamaların performans testlerinde test hücresi olarak CR2016 tipi şarj edilebilir lityum iyon piller kullanılmıştır. Elektrotlar arasındaki iyonik iletkenliği sağlaması amacı ile kullanılan elektrolit % 50 dimetil karbonat ve % 50 etilen karbonat içerisinde çözünmüş $LiPF_6$ tuzundan meydana gelmektedir. Çalışmada bu teknikte test edilen elektrotların tümü 0,02-1,5 V potansiyel aralığında, akım değeri sabit tutularak test edilmiştir.

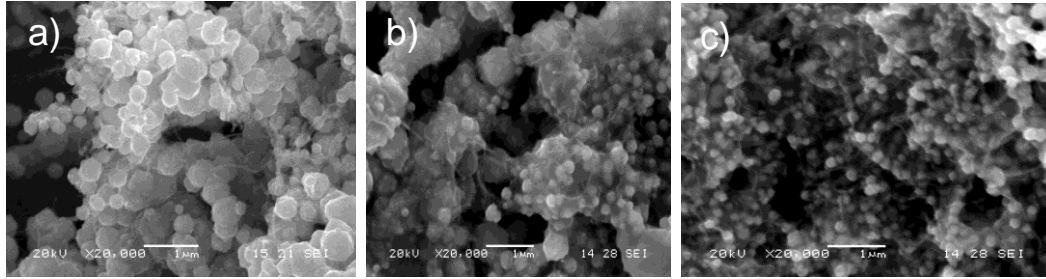
Tablo 1. Kaplama banyosunda kullanılan kimyasallar ve kaplama parametreleri

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (g/L)	25
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (g/L)	15
$K_4P_2O_7$ (g/L)	180
Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	20-40-60
İş Çevrimi (%)	50
CNT konsantrasyonu (g/L)	5
Kaplama (Süresi dakika)	3

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

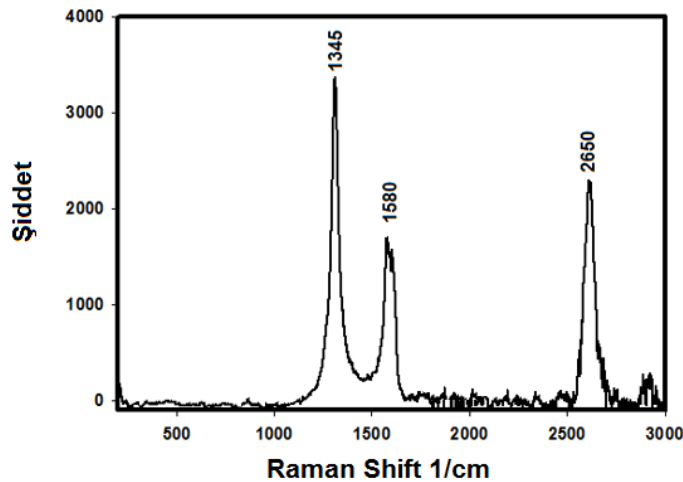
Pulse elektrolitik Sn-Co kompozit kaplamalar; banyoda litrede 5 g ÇDKNT, iş çevirimi % 50, süre 3 dakika şartlarında yapılmıştır. Pik akım yoğunluğu ise sırasıyla $20 mAcm^{-2}$, $40 mAcm^{-2}$ ve $60 mAcm^{-2}$ olacak şekilde belirlenmiş ve kalay-kobalt kompozit kaplamalar üretilmiştir. Pik akım yoğunluğunun üretilen kaplamaların mikroyapısal özelliklerine etkisi de SEM çalışması ile incelenmiş, sonuçlar Şekil 1'de verilmiştir.

Şekil 1’de görüldüğü üzere karbon nano tüpler kalay-kobalt taneleri üzerine ve tane aralarına girmiş ve kaplama küresel şekilde olmuştur. Dahası, matris içerisindeki ÇDKNT’lerde topaklanmanın olmadığı, pik akım yoğunluğunun artması ile matris içerisine giren karbon nanotüplerin miktarında az da olsa göreceli bir artış meydana gelmiştir. SEM görüntülerine baktığımızda ise artan akım yoğunluğu ile matris içerisine giren CNT miktarı da artan indirgeme hızının ve foretik etkinin sonucu olarak artmaktadır. Şekil 1’de görüldüğü gibi bütün pik akım yoğunlarında elde edilen kompozit kaplama yapısındaki ÇDKNT’lerin Sn-Co matris içerisine homojen olarak dağılmışlardır. Pik akım yoğunluğu arttıkça indirgenen metal miktarı daha fazla olacak, akım yoğunluğunun artışına bağlı olarak anottan katoda doğru olan foretik akım gücünün de artmasıyla katot yüzeyine doğru sürüklenecek ÇDKNT miktarı da artacak, sonuçta daha fazla miktarda ÇDKNT kaplama içerisine gömülecektir.



Şekil 1. Sn-Co/ÇDKNT kaplamaların SEM görüntüleri; a) 20 mAcm⁻², b) 40 mAcm⁻², c) 60 mAcm⁻²

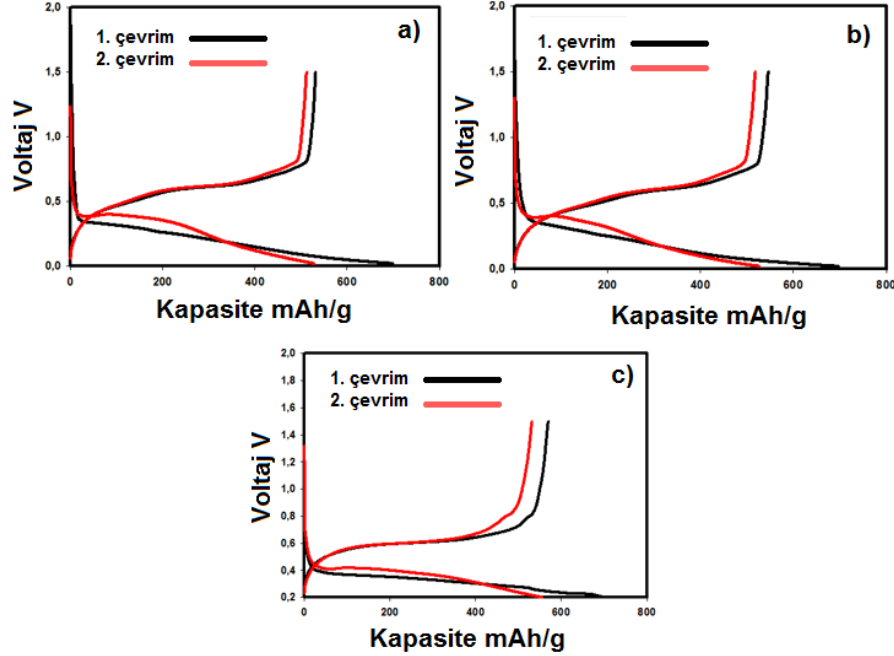
Kaplama tabakasındaki karbon nano tüpün miktarının XRD piklerinde elde edilmesinin zor olmasından dolayı raman spektrumu alınmıştır. Şekil 2’de de görüldüğü gibi spektrumdaki pikler kaplama bünyesindeki karbon nano tüpün hasarlı olduğunu, yani yapılan aktifleştirme işleminin başarılı olduğunu göstermektedir. Raman spektrum analizi sonuçlarına baktığımızda, 1345 cm⁻¹, 1580 cm⁻¹ ve 2650 cm⁻¹ de üç pik belirlenmiştir. Raman spektrum analizinde görülen bu pikler ÇDKNT’lere ait olup, sırasıyla D bandı, G bandı ve G’ bandını ifade etmektedir. Ramanda bulunan D bandı karbon nanotüpte bulunan hasarları göstermektedir ve bu pikin şiddetinin fazla olması karbon nanotüpün aktifleştirildiğinin bir göstergesidir [14].



Şekil 2. 60 mAcm⁻² akım yoğunluğu elde edilen Sn-Co/ÇDKNT kaplamanın Raman Spektrumu

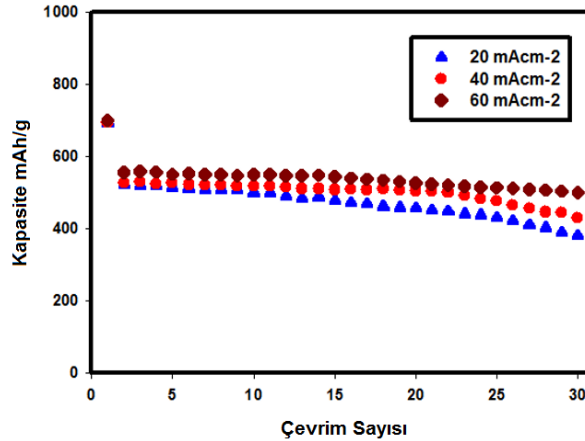
Şekil 3 % 50 iş çevriminde 20, 40 ve 60mAcm⁻² pik akım yoğunluklarında elde edilmiş Sn-Co/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2, çevrim için, 0,02 V ve 1,5 V vs Li/Li⁺ voltajları arasındaki galvanostatik voltaj-kapasite eğrilerini göstermektedir. 20, 40 ve 60 mAcm⁻² akım yoğunluğunda elde edilen Sn-Co/ÇDKNT kompozit elektrotların ilk deşarj kapasite değerlerinin sırasıyla 705, 710 ve 700 mAhg⁻¹ olduğu görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi Sn-Co/ÇDKNT (20mAcm⁻²) kompozit anot malzemenin ilk deşarj ve şarj kapasitesi sırasıyla 705 ve 530 mAhg⁻¹, kulombik verimlilik ise % 75 olarak ölçülmüştür. Sn-Co/ÇDKNT (40mAcm⁻²)

kompozit anot malzemesi için ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 710 ve 540 mAhg⁻¹, kulombik verimlilik ise % 76'dır. Sn-Co/ÇDKNT (60mAc^{m-2}) kompozit anot malzemesi için ise ilk deşarj ve şarj kapasiteleri sırasıyla 700 mAhg⁻¹ ve 665 mAhg⁻¹'dir. İkinci deşarj kapasitelerine bakıldığında 20, 40 ve 60mAc^{m-2} de üretilen Sn-Co/ÇDKNT kompozit malzemeler için sırasıyla 530, 535 ve 570 mAhg⁻¹ olduğunu söyleyebiliriz. İlk deşarj işleminde çok yüksek oranda Li iyonlarının aktif olmasının temel nedeni anot elektrotunun kristalin boyutunun düşük ve yüzey alanının yüksek olması ile ilgilidir.



Şekil 3. % 50 iş çevriminde farklı pik akım yoğunluğunda elde edilmiş Sn-Co/ÇDKNT kompozit elektrotların 1, 2. çevrim için galvanostatik voltaj-kapasite eğrileri; a) 20 mAcm⁻² b) 40 mAcm⁻², c) 60 mAcm⁻².

Farklı pik akım yoğunluklarında üretilen Sn-Co/ÇDKNT kompozit elektrotların çevrim performansları Şekil 3'de gösterilmiştir. Hücreler 0,02-1,5 V arasında 30 çevrim, sabit akım yoğunluğu ile test edilmişlerdir. Şekil 3 incelendiğinde Sn-Co/ÇDKNT kompozit anotların teorik kapasiteye yakın kapasite değerlerinin elde edilmesi, Şekil 1'deki SEM resimlerinden de görüldüğü gibi, bu yüksek kapasite kaplama morfolojisinden ve gözenekli yapısından dolayı ilk deşarj işleminde çok fazla miktarda Li iyonlarının reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır. En ideal sonuçlar 60 mAcm⁻² de üretilen Sn-Co/ÇDKNT kompozit anotlarda elde edilmiş olup bu elektrotlar 490 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Kapasite korunumları ise 30 çevrime kadar oldukça yüksek bir oranda olup % 97 dur.



Şekil 4. % 50 iş çevriminde, pik akım yoğunluğuna bağlı olarak Sn-Co/ÇDKNT esaslı kompozit elektrotların çevrim sayısı-deşarj kapasitesi.

5. SONUÇLAR

Elektrokimyasal kaplama yöntemi kullanılarak bakır altlıklar üzerine kalay-kobalt/ÇDKNT kompozit kaplamalar başarılı bir şekilde üretilmiştir. Farklı akım yoğunluklarında yapılan Sn-Co/ÇDKNT kompozit

kaplamalarda akım yoğunluğu arttıkça matris içersine giren ÇDKNT miktarı artmış, kaplamaların ortalama tane boyutu azalmıştır. Üretilen Sn-Co/ÇDKNT nanokompozit elektrotlardan en yüksek spesifik kapasiteye sahip elektrot 60 mAcm⁻² akım yoğunluğunda üretilen elektrot olup ilk çevrimde 700 mAhg⁻¹ spesifik deşarj kapasitesi göstermiş olup 30 çevrim sonunda 490 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi sergilemişlerdir. Kapasite korunumları ise 30 çevrime kadar oldukça yüksek bir oranda olup % 97 dur.

KAYNAKLAR

- [1] Uysal, M., Lityum İyon Piller İçin Kesikli Akım Yöntemi İle Kalay Esaslı Kompozit Anotların Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2015.
- [2] Alaf M., Gültekin D., Akbulut H., “Double phase tin oxide/tin/MWCNT nanocomposite negative electrodes for lithium microbatteries”, *Microelectronic Engineering*, vol.126, pp.143-147, 2014.
- [3] Subrahmanyam G., Ermanno M., Francesco De A., Enzo Di F., Remo Proietti Z., Claudio C., “Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol.257, pp. 421–443, 2014.
- [4] Scrosati B., Garche J., “Lithium batteries: Status, prospects and future”, *Journal of Power Sources*, vol. 195, pp. 2419–2430, 2010.
- [5] Mao, O., Turner, R.L., Courtney, I.A., Fredericksen, B.D., Buckett, M.I., Krause, L. J., Dahn, J.R., “Active/Inactive Nanocomposites as Anodes for Li - Ion Batteries”, *Journal of Electrochem. Society* vol.2, pp.3–5, 1999.
- [6] Xian-Ming L., Zhen Dong H., Sei W. O., Biao Z., Peng-C. M., Matthew M.F. Y., Jang-K. K., “Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review”, *Composites Science and Technology*, vol.72, pp.121–144, 2012.
- [7] Zhang R., Lee J.Y., Liu Z.L., “Pechini process-derived tin oxide and tin oxide/graphite composites for lithium-ion batteries”, *J Power Sources*, vol.112, pp. 596-605, 2012.
- [8] Sharma S., Fransson L., Sjöstedt E., Nordström L., Johansson B., Edström K., “A theoretical and experimental study of the lithiation of N-Cu₆Sn₅ in a lithium-ion battery.”, *J Electrochem Soc.*, 150, A330-A334, 2003.
- [9] Valvo M., Lafont U., Simonin L., Kelder E.M., “Sn–Co compound for Li-ion battery made via advanced electrospinning”, *Journal of Power Sources*, vol.174, pp. 428–434, 2007.
- [10] Chen Z., Qian J., Ai X., Cao Y., Yan H., “Preparation and electrochemical performance of Sn–Co–C composite as anode material for Li-ion batteries”, *Journal of Power Sources*, vol.189, pp.730–732, 2009.
- [11] Denny T., Ronny L., Andreas B., “Influence of pulse plating parameters on the electrodeposition of matrix metal nanocomposites”, *Electrochimica Acta*, vol.52, pp.7362–7371, 2007.
- [12] Lajevardi S.A., Shahrabi T., “Effects of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni–TiO₂ nanocomposite coatings”, *Applied Surface Science*, vol.256, pp.6775–6781, 2010.
- [13] Chena W.X., Lee J.Y., Liu Z., “The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and SnSb_{0.5} as Li-ion battery anodes”, *Carbon*, vol.41, pp.959-966, 2003.
- [14] Colindres S. C., Aguir K., Sodi F. C., Vargas L. V., Salazar J.M., Febles C.G., “Ozone Sensing Based on Palladium Decorated Carbon Nanotubes”, *Sensors*, vol.14, no.4, pp.6806-6818, 2014.