

Homojen 3D Nano Boşluklu Yapılar ile Şarj Edilebilir Pillerde Performans Artışı

Serkan DEMİREL^{1*}

ÖZET: Bu çalışma, günümüzde enerji sistemlerinin daha yüksek kapasiteli ve performanslı üretilmesini sağlayabilecek ters opal metodunun piller üzerindeki kapasite artışını göstermektedir. Ters opal metodu ile yeniden şarj-edilebilir pil elektrotlarının kapasitelerinin yaklaşık 2.5 kat arttığı ve bu artış sağlanırken daha küçük boyutlu ve daha ince katmanlı elektrotların hazırlanabildiği görülmüştür. Ters opal metodu ile elektrotlar homojen 3D boşluklu bir yapıya sahiptir. Bu metot ile küresel boşluklu yapıda daha yüksek yüzey alanına sahip ve kullanılan opallerin çaplarına bağlı olarak nanometre seviyesinde elektrot tabakaları oluşturmaktadır. Ters opal metodunda üretilen nanometre seviyesindeki kalınlığa sahip bu yapılar ayrıca iyon transferini hızlandırarak pillerin daha hızlı şarj edilmesi imkânı da sağlamaktadır.

Anahtar kelimeler: 3D, enerji depolama, performans, kapasite

Enhancement Performance of Rechargeable Batteries via Homogenous 3D Nano Cavity Structure

ABSTRACT: This study shows the capacity improvement of the battery by inverse opal method, which can provides to produce much effective energy systems with higher capacity and performance. It has been seen that the capacity of the rechargeable battery electrodes is increased by about 2.5 times via inverse opal method, which method also provides smaller and thinner layered electrode production. The electrodes have homogeneous 3D cavity structure via inverse opal method. The spherical cavity structure has higher surface area and what forming electrode layers at the nanometer levels depending on the diameters of the used opals. These structures also provide speed up ion transfers and faster charging of the batteries by nanometer level of thickness via inverse opal method.

Keywords: 3D, energy storage, performance, capacity

¹ Serkan DEMİREL (Orcid ID: 0000-0003-1158-4956), Iğdır Üniversitesi, Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu, Elektrik ve Enerji Bölümü, Iğdır

*Sorumlu yazar/Corresponding Author: Serkan DEMİREL, demirel.srkn@gmail.com

GİRİŞ

Teknolojik cihazların taşınabilir hale getirilmesi ve zamanla teknolojik özelliklerinin daha da artması, bu cihazların daha yüksek kapasiteli enerji depolama sistemlerine gereksinim duymaktadır. Bu kapsamda bilim insanları enerji depolama sistemlerinden biri olan piller üzerinde farklı türde fiziksel ve kimyasal modifikasyonlar yaparak, enerji depolama kapasitelerinde artış sağlanmaktadır (Guangyuan ve ark., 2013).

Genel olarak piller, pozitif ve negatif kutupları oluşturan iki elektrot ve elektrotlar arası iyon alış-verisini sağlayan elektrolit malzemesinden oluşmaktadır. Bu sistemlerde enerji depolamasını olumsuz etkileyen en büyük faktörler elektrodu oluşturan malzemenin yüzey alanı ve SEI (solid electrolyte interface) tabakasıdır. Özellikle pilin ilk oluşumu ve sonraki şarj-deşarj süreçlerinde SEI tabakasının kalınlaşarak elektrot üzerinde iyon alış-verisinin zorlaştırmaktadır (Hyejung ve ark., 2010).

Normal olarak bir pilde, bir elektrottan iyonlaşan element diğer elektrota doğru transfer olurken meydana gelen iyonlaşma sonucu, elementten kopan elektron yâda elektronlar serbest hale geçmektedir (Wakihara ve ark., 2007). Serbest haldeki bu elektronlar pili oluşturan iletkenler vasıtasıyla devreye aktarılır ve elektriksel akım elde edilir. Pillerden elde edilen potansiyel fark ve serbest elektronlar pilin ilk birleştirilme anından itibaren baslar. İşte tam bu esnada pili (+) ve (-) kutuplar arasında oluşan potansiyel fark ile iyonlar elektrot yüzeyinde toplanmaya başlarlar (Wakihara ve ark., 2007; Demirel, 2017). İyonların bir yığın olarak elektrot yüzeyinde toplanması bir tabaka oluşturur ve bu tabaka belirli bir kalınlığa ulaştığında artık elektrottan iyon transferine izin verilmez. Bu durum pilin kapasite kaybına hatta pil işlevi görmemesine kadar gidebilmektedir (Demirel, 2017).

Pillerin kapasitesini etkileyen bir diğer faktör, elektrodu oluşturan malzemenin parçacık

büyükliğüdür (Yanguang ve ark., 2008). Genel olarak bir parçacık ne kadar küçük ise yüzey alanı da o kadar büyük olduğu anlamına gelmektedir. Bu kapsamda nano boyutlu parçacıkların üretimi pillerin performans gelişimi açısından bir hayli önemlidir.

Ticari alanda yapılan çalışmalarda pillerin performansını düşük maliyet ile arttırmak için pillerde kullanılan malzeme miktarı arttırılmaktadır. Bu durum pil elektrotlarının yüzey alanlarını büyütme ve aynı zamanda pillerin daha büyük ebatlara ulaşması anlamına gelmektedir (Hai ve ark., 2004; Demirel, 2017). Bu durum özellikle gelişen teknoloji ve artan küçük boyutlu cihaz talebine ters düşmektedir.

Elektrotların yüzey alanlarını arttırmak üzerine yapılan çalışmalar genel olarak tanecik boyutunu düşürmek üzerinedir. Bu tarz üretimler için genel olarak öğütme işlemi (ball mill vb. prosesler) kullanılmaktadır (Elizabeth ve ark., 2008). Bu çalışmalara ek olarak, akademik düzeyde yapılan araştırma çalışmaları kapsamında, University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC)'de enerji depolama sistemleri üzerine uzmanlaşmış olan Paul Braun ve çalışma grubun yaptığı çalışmalar, pillerin daha yüksek kapasiteli çalışmasını sağlamıştır. Braun grubun üzerinde uzmanlaşmış olduğu ters opal (inverse opal) metodu, pil ve kapasitör sistemleri için elektrotlar üzerinde homojen şekilde yerleşmiş 3 boyutlu küresel boşluklar oluşturarak, elektrotların yüzey alanlarının artmasını sağlamaktadır (Huigang ve ark., Huigang ve Paul, 2012). Bu yöntem ile hem elektrot boyutları daha minimal seviyelerde tutulmakta hem de nanometre ya da mikron kalınlıklarında elektrot üretimi sağlanmaktadır.

Opaller üzerine yapılan çalışmalar genel olarak belirli çapa sahip (50 nm 'den mikron seviyelerine kadar) Polystyrene opaller yâda Silikon (Si) opaller kullanılmaktadır (Ruhl ve ark., 2006; Alvaro ve ark., 2000). Opaller öncelikle iletken bir yüzey üzerine homojen bir şekilde mekaniksel olarak kaplanmakta sonraki

işlemlerde elektro kaplama metodu ile istenilen kimyasallar opal kaplı yüzey üzerine homojen olarak kaplanmaktadır (Huigang ve ark., Huigang ve Paul, 2012). Son işlem olarak kimyasal kaplı opallerin uygun bir çözücü yardımı ile yüzeyden çözülmesi sağlanmaktadır. Ters opal metodu olarak bilinen bu deneysel üretim metodu özellikle piller üzerinde dikkat çekici kapasite artışı sağlamaktadır.

Yapılan bu çalışma, enerji depolama sistemleri için ters opal metodu ile elektrotların yüzey alanlarını arttırarak, enerji depolama miktarının çok yüksek seviyelere çıkarılmasının nasıl gerçekleştiği açıklamaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

3D yüzey etkileşimli elektrotların üretilmesi için öncelikli olarak Polystyrene veya Silikon (Si) opaller gibi kolay çözülebilen materyallere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu opaller

hazır olarak temin edilebileceği gibi literatürde bulunan farklı sentezleme yöntemleri ile de sentezlenebilmektedir (Pallavidino ve ark., 2006).

Birinci aşamada, opaller saf su içinde %8 ila %10 oranında çözülerek saf su içine homojen dağılması sağlanır. Şekil-1 'de görüldüğü gibi opal çözeltisi saf su içine bir iletken daldırdıktan sonra, yaklaşık 50 °C sıcaklıkta bekletilen, çözelti içindeki saf su 24 saat içinde buharlaşmaktadır. Bu buharlaşma esnasında opaller iletken metal üzerinde homojen ve düzenli olarak kendiliğinden dizilmektedir (Şekil-1). Opallerin iletken yüzeye kaplanmasının ardından elektrokimyasal kaplama yöntemi ile opallerin arasındaki boşluklar homojen bir şekilde kaplanır. Şekil-2 'de görüldüğü gibi bu kaplama ile iletken yüzey hem elektrot malzemesi hem de opaller ile homojen olarak kaplanmıştır (Armstrong ve ark., 2015).



Şekil 1. Opallerin iletken yüzey üzerine kaplanması (Armstrong ve ark., 2015).

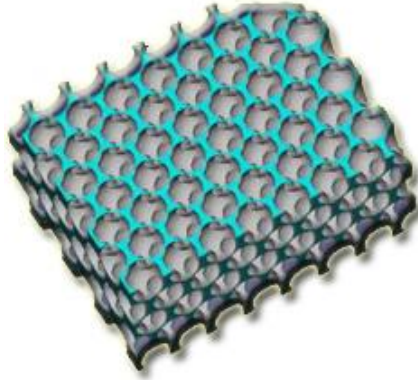
Şekil-2 'de elde edilen homojen kaplı opal içerikli sistemden opallerin çıkarılması için deneyde kullanılan opal türüne uygun çözücü kullanılır. Örneğin Polystyrene opal kullanılan bir yapıda çözücü olarak THF (Tetrahidrofur) kullanılmaktadır.

Çözücü ortama konulan sistemde, yaklaşık 2-3 saatlik bir süre sonrasında kimyasal kaplı opaller çözülerek uzaklaştırılır. Bu işlem sonucunda şekil-3' de görülen homojen

boşluklu yapıya sahip elektrot malzemesi elde edilmektedir.



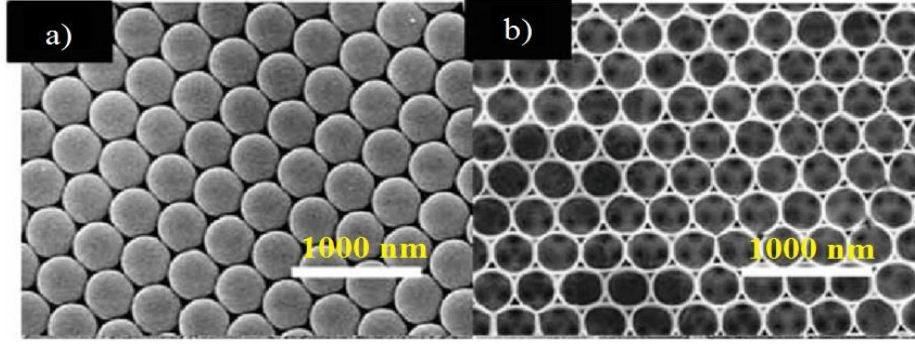
Şekil 2. Elektrokimyasal kaplama ile opallerin arasındaki boşlukların doldurulması (Armstrong ve ark., 2015).



Şekil 3. Opallerin yapı içinden çözülmesinin ardından elde edilen 3D homojen boşluklu yapı (Armstrong ve ark., 2015).

Şekil 4-a 'da görüldüğü gibi iletken bir yüzey üzerine yukarıda bahsetmiş olduğumuz meta ile homojen bir şekilde opaller kaplanabilmektedir (Qifeng ve ark., 2013). Bu işlemin devamında yapılan elektrokimyasal kaplama ve opallerin çözücü ile uzaklaştırılması sonucunda şekil 4-b 'de görülen boşluklu ve yüksek yüzey hacimli

elektrot materyali üretilmiştir. Yapılan tüm bu prosesler genel olarak incelendiği zaman elde edilen boşluklu yapı içerisine hem elektrolit malzemesi daha rahat nüfus edebilecek, hem de yüzey alanı artarak piller için kapasite miktarı daha da artmış olacaktır.



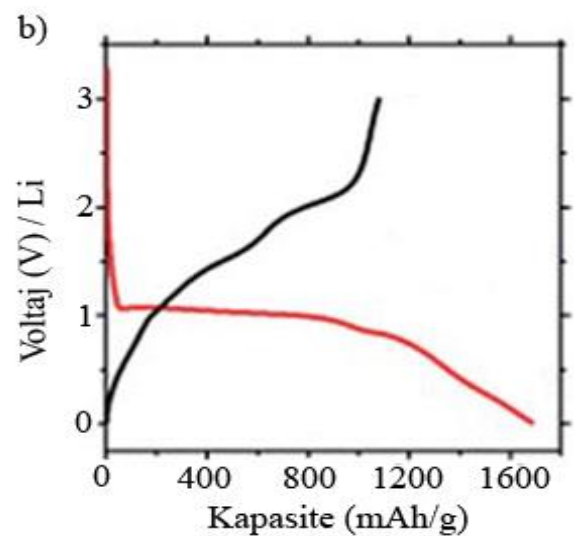
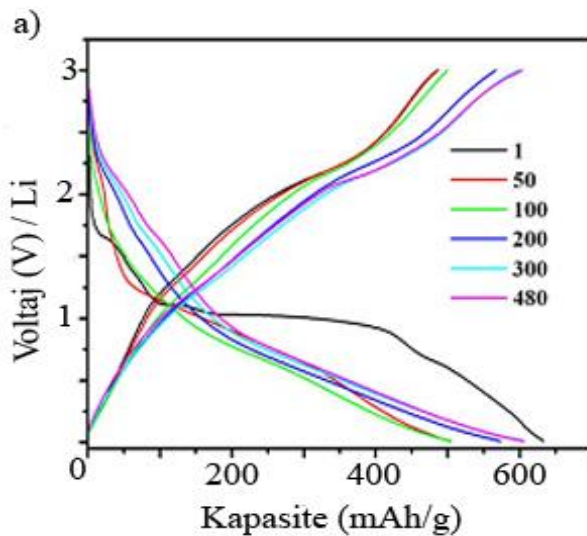
Şekil 4. a) Opal kaplı yüzeye ait SEM fotoğrafı, b) Elektrokimyasal kaplama sonrası opallerin yüzeyden uzaklaştırılması sonrasında elde edilen yüzeye ait SEM fotoğrafı (Qifeng ve ark., 2013).

BULGULAR VE TARTIŞMA

Ters opal metodu ile üretilen pillerin genel olarak diğer pillere oranlara kapasitelerinin daha yüksek seviyelere çıktığı bilinmektedir. Bunun en temel sebebinin ise artan yüzey alanı ve elektrot kalınlığının nano boyutlara düşmesidir. Elektrot kalınlığının nano boyutlara düşmesi ayrıca iyon difüzyon mesafesini düşürmekte ve hızlı şarj imkânına da olanak sağlamaktadır. Ayrıca bu durum iyon giriş çıkışlarında elektrot malzemelerinin kristal yapılarını çok daha az zorlamakta ve böylelikle pillerin daha uzun ömürlü çalışmasına olanak sağlamaktadır.

Literatür incelemesi yapıldığı zaman, örnek olarak Co_3O_4 yapısı için saf Lityum metaline

karsı oluşturulan Li-iyon pilinde, normal üretim Co_3O_4 ile düz yüzey kaplamasında elde edilen kapasite miktarının $\sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$ olduğu görülürken bu yapının ters opal metodu ile 3D boşluklu yapısından üretilen Li-iyon pilinin yaklaşık $\sim 1750 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite miktarına sahip olduğu görülmüştür (Hengguo ve ark., 2012; McNulty ve ark., 2016). Özellikle modifikasyon yapılarak pil performansının geliştirilme çalışmaları göz önünde bulundurulduğunda bu tarz üretim metotları ile hem daha az pil malzemesi harcanmakta hem de daha küçük ebatlarda daha yüksek pil performansı elde edilebilmektedir.



Şekil 5. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Li}$ piline ait kapasite grafikleri. a) Normal proses (Hengguo ve ark., 2012), b) Ters opal metodu (McNulty ve ark., 2016).

Şekil 5'de Co_3O_4 ile oluşturulan iki Li-iyon piline ait kapasite grafikleri görülmektedir. Şekil 5-a'da Li-iyon pili, elektrot malzemesinin bir bıçak yardımı ile iletken üzerine normal şekilde kaplanması ile elde edilmişken, şekil 5-b'de görülen Li-iyon pili ters opal metodu ile oluşturulmuştur. İlk olarak elde edilen deşarj kapasite değerlerine baktığımızda normal üretim Li-iyon pili ortalama 700 mAh g^{-1} kapasiteye sahip iken ters opal metodu ile üretilen Li-iyon pilinin $\sim 1750 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite miktarına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 5-a ve b dikkatli bir şekilde incelendiği zaman, 1V bölgesindeki kapasite azalmasında (plato bölgesi olarak adlandırdığımız bölge), ters opal metodunun çok daha iyi bir performans sergilediği gözler önüne serilmektedir.

SONUÇ

Yapılan çalışma kapsamında 3 boyutlu homojen boşluklu yapıya sahip materyaller ile üretilen şarj-edilebilir pillerin kapasitelerinin kat be kat artırılabilmesi açıklanmıştır. Ters opal metodu olarak da bilinen bu fiziksel modifikasyon ile malzemelerin tanecik boyutları düşürülmekte ve yüzey alanları artırılmaktadır. Özellikle Co_3O_4 ile oluşturulan Lityum iyon pillerinde ters opal metodunun etkileri net bir şekilde görülmüştür. Elde edilen deşarj kapasite değerlerine baktığımızda normal üretim Li-iyon pili ortalama 700 mAh g^{-1} kapasiteye sahip iken ters opal metodu ile üretilen Li-iyon pilinin $\sim 1750 \text{ mAh g}^{-1}$ kapasite miktarına sahip olduğu görülmektedir. Bu kapasite değerlerine bakıldığı zaman ters opal metodu ile pil kapasitesi yaklaşık 2.5 kat artırılmıştır. Bu kapsamda ters opal metodu ile 3 boyutlu elektrot üretimleri sayesinde ticari kullanıma yönelik üretilen pillerde çok yüksek kapasite değerlerine çıkılması kaçınılmazdır. Bu durum özellikle günümüzde

elektronik cihazlar için en çok arzu edilen durum olarak da göze çarpmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alvaro B, Emmanuel C, Serguei G, Marta I, Sajeev J, Stephen WL, Cefe L, Francisco M, Hernan M, Jessica PM, Geoffrey AO, Ovidiu T, Henry MvD, 2000. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres. *Nature*, 405: 437–440.
- Armstrong E, O'Sullivan M, O'Connell J, Holmes JD, and O'Dwyer C, 2015. 3D Vanadium Oxide Inverse Opal Growth by Electrodeposition. *Journal of Electrochemical Society*, 162: D605-D612.
- Demirel S., 2017. Development of Ti-based Anode Materials for Li-ion and Na-ion Batteries. Ph. D. thesis. Inonu University.
- Elizabeth R, Ayan G, Peter K, Michael TH, and James NC, 2013. Self-Assembly of Virus-Structured High Surface Area Nanomaterials and Their Application as Battery Electrodes. *Langmuir*, 24: 906–912.
- Guangyuan Z, Qianfan Z, Judy JC, Yuan Y, Weiyang L, Zhi WS, and Yi C, 2013. Amphiphilic Surface Modification of Hollow Carbon Nanofibers for Improved Cycle Life of Lithium Sulfur Batteries. *Nano Letters*, 13: 1265–1270.
- Hai YX, Hao W, Zhi QS, Yao WW, Hui Y, Masahiro Y, 2004. Novel chemical method for synthesis of LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 49: 349-353.

- Hengguo W, Delong M, Xiaolei H, Yun H, and Xinbo Z, 2012. General and Controllable Synthesis Strategy of Metal Oxide/TiO₂ Hierarchical Heterostructures with Improved Lithium-Ion Battery Performance. *Scientific Reports*, 2: 701.
- Huigang Z and Paul VB, 2012. Three-Dimensional Metal Scaffold Supported Bicontinuous Silicon Battery Anodes. *Nano Letters*, 12: 2778–2783.
- Huigang Z, Xindi Y, Paul VB, 2011. Three-dimensional bicontinuous ultrafast-charge and -discharge bulk battery electrodes. *Nature Nanotechnology*, 6: 277–281.
- Hyejung K, Minho S, Mi-Hee P, Jaephil C, 2010. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie*, 49: 2146-2149.
- McNulty D, Geaney H, Armstrong E, and O'Dwyer C, 2016. High performance inverse opal Li-ion battery with paired intercalation and conversion mode electrodes, *Journal of Materials Chemistry A*, DOI: 10.1039/c6ta00338a.
- Pallavidino L, Santamaria DR, Geobaldo F, Balestreri A, Bajoni D, Galli M, Andreani LC, Ricciardi C, Celasco E, Quaglio M, Giorgis F, 2006. Synthesis, characterization and modelling of silicon based opals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352: 1425-1429.
- Qifeng Z, Hua X, Haibo D, Ling B, Zhongde M, Zhuoying X, Yuanjin Z, Zhongze G, 2013. Preparation of conducting polymer inverse opals and its application as ammonia sensor *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 4: 59-63.
- Ruhl T, Spahn P, Hermann C, Jamois C, Hess O, 2006. Double- Inverse- Opal Photonic Crystals: The Route to Photonic Bandgap Switching. *Advanced Functional Materials*, 16: 885-890.
- Wakihara M, Yamamoto O, 2007. *Lithium Ion Batteries: Fundamentals and Performance*. Tokyo: Wiley.
- Yanguang L, Bing T, and Yiyang W, 2008. Mesoporous Co₃O₄ Nanowire Arrays for Lithium Ion Batteries with High Capacity and Rate Capability. *Nano Letters*, 8: 265–270.