

TEKNOFEST

HAVACILIK, UZAY VE TEKNOLOJİ FESTİVALİ

ÇEVRE VE ENERJİ TEKNOLOJİLERİ YARIŞMASI PROJE DETAY RAPORU

TAKIM ADI: ProLiS

PROJE ADI: Yüksek Performanslı Lityum-Sülfür Batarya Tasarımı

BAŞVURU ID: #66850

TAKIM SEVİYESİ: Üniversite

1. Proje Özeti (Proje Tanımı)

Lityum iyon bataryalar teorikte 250 Whkg^{-1} enerji yoğunluğuna sahip olmakla birlikte, pratikte farklı batarya malzeme (anot, katot, elektrolit, seperatör) türleri ile bu teorik kapasitelere ulaşamamakta çevrim ömürleri sınırlı kalmaktadır. Elektrikli araç, haberleşme, mobil sistemler ve sabit uygulamalar için enerji depolama ihtiyaçlarına yönelik olarak yüksek enerji yoğunluğuna sahip, çevrim ömrü yüksek, düşük maliyetli batarya ihtiyacı konusunda yoğun araştırmalar devam etmektedir. Teorik olarak 1675 mAhg^{-1} yüksek kapasiteye, 2600 Whkg^{-1} enerji yoğunluğuna sahip olan lityum sülfür bataryalar bu özellikleri sayesinde ticari lityum iyon pillerden yaklaşık 4-5 kat fazla performans sağlamaktadır. Yeryüzünde bol miktarda bulunan sülfürün kullanımını sebebiyle batarya üretim maliyeti lityum-iyon bataryalara göre daha düşüktür. Ancak, Li-S bataryalarda, kimyasal dönüşüm sonucu ortaya çıkan ve sıvı elektrolit içinde taşınan polisülfitlerin şarj/deşarj esnasında anot ile katot arasında mekik etkisi (shuttle effect), dendritik lityum oluşumu ve sülfürün kimyasal olarak yüksek hacimsel genişlemeye yatkın oluşu gibi sebeplerle endüstriye henüz entegre olamamıştır. Bu sorunu gidermek için gözenekli anot/katot malzemeleri, anot/katot/seperatör arayüzlerinde fonksiyonel kaplamalar ve elektrolit modifikasyonu gibi konularda araştırmalar devam etmektedir. Güncel çalışmalarda ise, tek adımlı ve basit bir çözüm olmasından dolayı daha çok fonksiyonel ara katman geliştirilmesi konusunda çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Henüz yeni bir çalışma olacak olan maliyeti düşük, işlevsel ara katmanların geliştirilmesinde Ag katkılı TiO_2 kullanılmasıyla mekik etkisinin engellenmesiyle birlikte yüksek performanslı Li-S pillerin çevrim ömrü ve enerji yoğunluğunda artış beklenmektedir (Eroglu vd, 2020a, 2020b).

2. Problem/Sorun:

Teoride yüksek enerji ve çevrim ömrü sağlayan lityum-sülfür pillerinin, pratikte kullanımını ve seri üretime geçişini engelleyen birkaç husus söz konusudur. Bu sorunlar; (i) aktif materyallerin düşük kullanımı neticesinde vuku bulan sülfür ve lityum sülfid izolasyonu (Ren vd., 2019), (ii) lityum iyonlarının eş formlar halinde birikmemesi sonucu oluşan dendritik lityumların kısa devreye neden olması (Ren vd., 2019), (iii) çevrim sırasında polisülfid yapının çözünerek katottan anoda geçip, anot ile reaksiyona girmesi (mekik etkisi) ve pilin kapasitesini azaltması (Ren vd., 2019), (iv) sülfürün, LiS_2 formuna dönüşmesiyle hacim artışının gözlemlenmesi ve dolayısıyla da akım toplayıcı ile elektriksel temasın kesilmesi (Nana Hu vd., 2018) olarak sıralanabilir. Ancak, lityum sülfür bataryalarda bahsedildiği üzere kapasite ve performansı düşüren mekik etkisinin (shuttle-effect) oluşması, endüstriyel alana uyum sağlayamamasındaki en büyük etkendir.

3. Çözüm

Lityum sülfür pillerin düşük enerji verimliliği ve çevrim ömrünün en büyük sebebi olan mekik etkisini ortadan kaldırmak lityum sülfür pillerin ticarileşmesinin önünü açacaktır. Bu sebeple seperatörün katot yüzeyine bakan tarafını geliştirmek üzere sol-jel yöntemiyle sentezlenecek olan anataz TiO_2 ara katman inşa edilecek ve yapıya Ag katkılanmasıyla işlevselliği arttırılacaktır. Buna bağlı olarak lityum sülfür pillerinin çevrim ömrünü ve enerji yoğunluğunu arttırmayı amaçlamaktayız. Ayrıca yüksek kapasiteli bataryalar üzerinde bilimsel bir çalışma yaparak akademik çalışmalara katkı sağlamayı hedefliyoruz.

4. Yöntem

İP-1. Sol-jel yöntemiyle nano boyutlu TiO₂ parçacıklarının sentezi

Birinci aşamada, ara katman malzemesi olarak belirlenen nano parçacıkların sentezi üzerinde odaklanılacaktır. Bu bakımdan TiO₂ nano parçacıklarının üretimi için kolay, ucuz ve uygun sıcaklık koşullarında tatbikatı mümkün bir yöntem olan sol-jel kullanılacaktır (Znaidi, 2010). Sol-jel yöntemi düşük maliyeti sebebiyle nano parçacıkların üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. Sol-jel metodunda öncül madde olarak sentezlenecek malzemenin tuzları veya metal alkoksitleri kullanılır. Bu tuz veya metal alkoksitler uygun su ve alkol çözücülerini içerisinde çözünerek kimyasal reaksiyonlar başmakta olup yöntemin sol aşamasını teşkil etmektedir (Livage, 1997). Ayrıca asitlerin katalizör olarak kullanılması, oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıklarda reaksiyon sürecini hızlandırır. Bu süreçte de “kolloidal” diye ifade ettiğimiz, solüsyon içerisinde katı parçacıklar oluşur. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile sol’un viskozitesini arttırarak zaman içerisinde jelleşme meydana gelir. Jelleşme, polimerik yapı ya da katıların bir araya gelmesiyle oluşan ağsı bir yapıdır. Bu yapı içerisinde bulunan su ya da alkol gibi sıvılar kurutulmaya bırakılarak uzaklaştırılır ve sonuçta kuru jel dediğimiz katı faz oluşur (Brinker ve Scherer, 1989). Son olarak bu fazın, yüksek dereceli fırınlarda işlem görmesi ile belirlenen metal oksit nano parçacıklar üretilir. Anataz yapılı TiO₂ nano parçacıkları titanyum izopropoksit kullanılarak, etil alkol ve asitli katalizörler eşliğinde üretimi laboratuvar ortamında santifürüj cihazıyla çöktürülerek yapılacaktır.

İP-1.1 Sol-jel yöntemiyle nano boyutlu Ag katkılı TiO₂ parçacıklarının sentezi

Anataz yapılı Ag katkılı parçacıkların üretimi yukarıda anlatıldığı yöntem ek olarak kütlece çeşitli yüzdelik oranlarda Ag içeren tuzlar reaksiyon sırasında solüsyon içerisine eklenerek sol-jel reaksiyonun tamamlanması sağlanacak ve kalsinasyon sonrasında Ag katkılı nano tozlar üretilecektir.

İP-2. Hazırlanan anataz yapılı TiO₂ ve Ag katkılı TiO₂ parçacıklarının karakterizasyonu

SEM cihazı ile üretilen Ag katkılı ve katkısız TiO₂ partiküllerinin nano boyutlarda sentezinin gerçekleştirildiğini göstermek ve morfolojik özelliklerini incelemek için görüntüleri alınacak, EDX, Raman ve XRD analizleriyle de anataz faz piklerinin tespiti yapılacaktır ve aynı zamanda Ag atomlarının yapıya ilavesi incelenecektir. Gerekli takdirde yapının iyice anlaşılması için TEM ile kaplamanın ve nanoparçağının analizi yapılacaktır. Böylece anataz yapılı Ag katkılı TiO₂ yapılacak olan karakterizasyonlar ile tespiti, istediğimiz kaplamanın morfolojisinin ara yüzey etkileşimlerinin iyice anlaşılmasını sağlayacak polisülfid difüzyonunu, adsorpsiyonunu, yük transfer kinetiğinin incelenmesi projenin başarısında en önemli aşamadır. Özellikle bu aşamada Ag katkılı metal oksitin rasyonel tasarımı ve yapısının kontrolü, yapı-özellik ilişkisinin anlaşılmasında en önemli aşamadır.

İP-3. Lityum Sülfür pilleri için TiO₂ ve Ag katkılı TiO₂ ayırıcı yüzeylerin hazırlanması

Ag katkılı TiO₂ nano tozlar, bir agat havana yerleştirilerek öğütülecektir. Ardından NMP çözücü ve PVDF bağlayıcı hazırlanacaktır. NMP çözelti içerisinde; ağırlıkça %90 Ag katkılı TiO₂ ile ağırlıkça %10 PVDF bağlayıcı karıştırılacaktır, homojen karışımın elde edilmesi amacıyla ultrasonik karıştırıcı kullanılacaktır. Cam fiber seperatörün katoda bakan yüzeyi üzerine kaplanması sağlanacak ardından da hava fırınında 60°C' de 2 saat kurutulacaktır. Kurutulduktan sonra yeni fonksiyonel Ag katkılı TiO₂ ara katmanımız üretilmiş olacaktır.

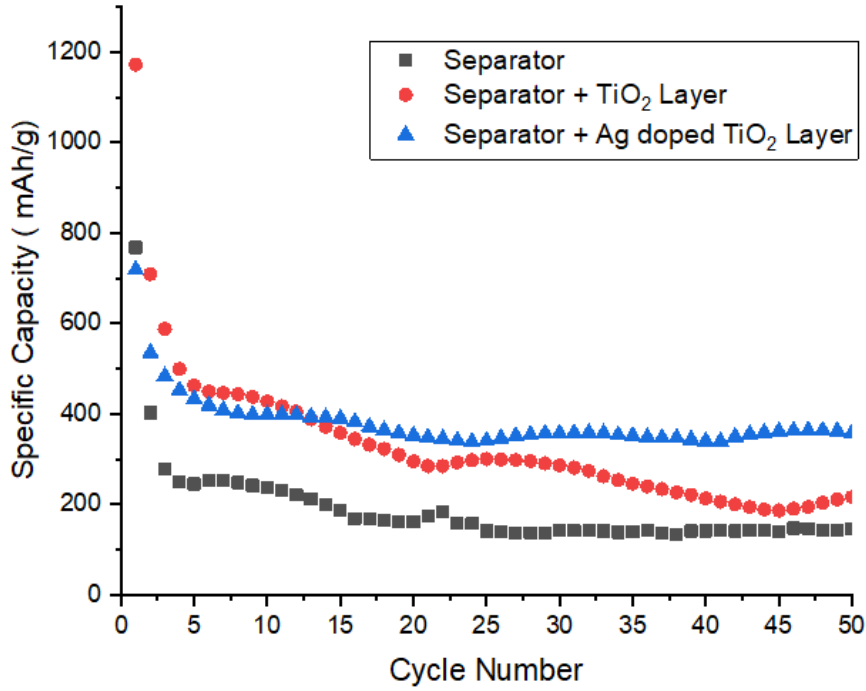
İP-3.1 Lityum Sülfür pilleri için sülfür içeren katot elektrodun hazırlanması

Bulamaç yöntemiyle, sülfür katot imâli gerçekleştirilecektir. Ağırlıkça %20 karbon siyahı, %70 kükürt tozu (%99, Sigma-Aldrich), ve %10 polivinilidin florür; agat havan içerisinde karıştırılarak homojen bir bulamaç elde edilecek akabinde ‘Dr. Blade’ yöntemi ile alüminyum folyo üzerine kaplanacaktır. Kaplanmış katot, 12 saat boyunca 60 °C’ de bir hava fırınında kurutulacak ve kullanıma hazır hale gelecektir.

İP-3.2. Hazırlanan fonksiyonel ayırıcı yüzeylerin Lityum Sülfür pillerinde elektrokimyasal performanslarının analizi ve değerlendirilmesi

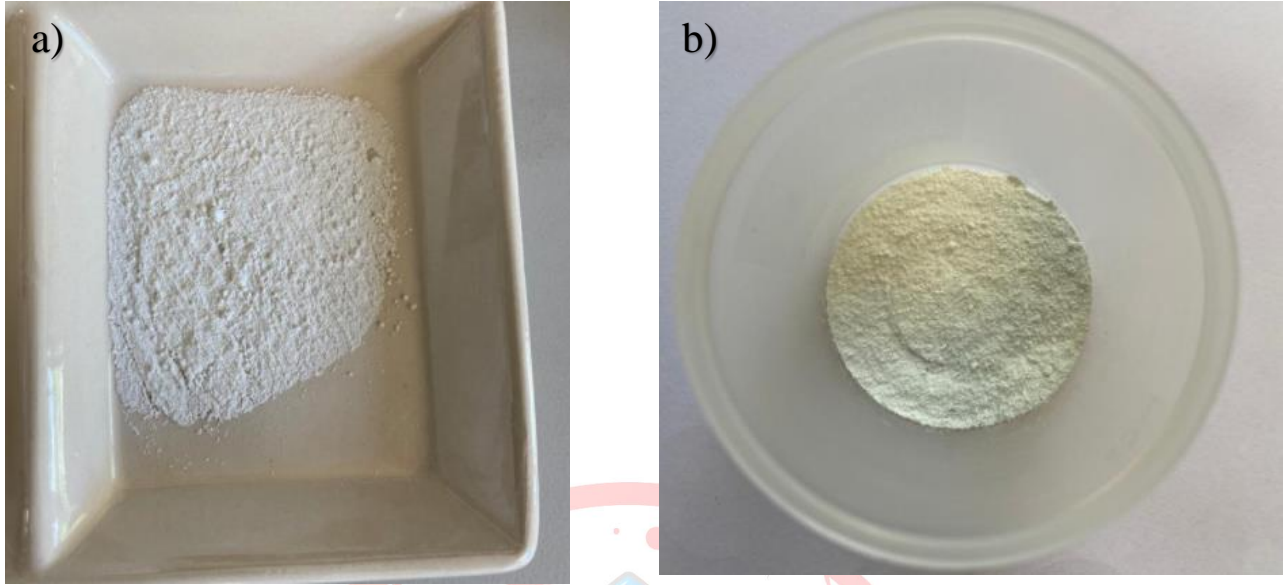
Galvanostatik şarj-deşarj testleri, Neware pil test sistemi ile (CT-3008W), 1.5–3.0 V (vs Li⁺/Li) aralığında ve oda sıcaklığında tatbik edilecektir. Ayrıca ‘Döngüsel voltametri’ çalışmaları; CHI-400 A Model cihazda, iyon difüzyon kinetiği analiz edilerek gerçekleştirilecektir. Sentezlenen Ag katkılı TiO₂ bir yandan karakterizasyonları yapılırken diğer yandan elektrokimyasal analizleri gerçekleştirilecek ve raporlaması yapılacaktır. Bu kısımda yapılacak olan pil ölçüm testleri ile şarj-deşarj kapasitesinin incelenmesi, çevrim ömrü, yük ve iyon difüzyonunun iyice anlaşılması için ‘‘döngüsel voltametri’’ çalışmaları, projenin sonuçlandırılmasında son basamaktır. Argon atmosferli eldivenli kabinde elektrot ve ara katmanların birleştirilmesiyle üretilen 2032’lik düğme pillerle yapılacak yeni nesil Ag katkılı ara katmanın etkisiyle düşük kapasite değerinin kısa ve kararsız şarj-deşarj çevrim ömrü ve ‘‘döngüsel voltametri’’ ölçümleriyle iç reaksiyon kinetiğinin incelenmesi ve kapasitenin artırılması amaçlanmıştır. Böylece 2032’lik düğme pillere uygulanan ara katmanda meydana gelen iç kimyasal reaksiyonların analiz ve değerlendirilmesiyle; polisülfitlerin difüzyonunun, yük transferindeki kinetik artışın ve elektronik geçişlerin ara yüzey ile olan ilişkisinin raporlanması için, hedeflediğimiz fonksiyonel ara katmanın işlevselliğini herhangi bir işlem görmemiş cam fiber ara katmandan aldığımız referanstan, elde edeceğimiz veriler ile kıyaslanarak çalışma sonlanacaktır.

Sentezlenmiş olan fonksiyonel ara katmanımızın karakterizasyonunu henüz gerçekleştirmediğimiz olmakla beraber, raporda sunmak üzere sadece cam fiber seperatörlü, işlevsel anataz TiO_2 ara katmanlı ve Ag katkılanması suretiyle işlevselliği artırılmış anataz TiO_2 ara katmanlı pillerin elektrokimyasal analizi ilk elli çevrim esas alınarak incelenmiş olup Şekil.1'de görülebilir. Şekil. 2'de ise üretilmiş olan Ag katkılı anataz TiO_2 ve onun seperatör yüzeyine uygulanmış hâli gösterilmiştir. Elimizdeki sonuçlar Ag katkılanmasının pilin elektrokimyasal stabilitesini arttırmış olduğunu göstermekte olup doğru bir şekilde ilerlediğimiz anlamına gelmektedir. Daha iyi neticeler almak için çalışmalarımız devam etmektedir.



Şekil 1 Ara katmansız, TiO_2 ara katmanlı ve Gümüş (Ag) katkılı TiO_2 seperatörlerin kullanıldığı Li-S bataryaların çevrim-kapasite grafiği

HAVACILIK, UZAY VE TEKNOLOJİ FESTİVALI



Şekil 2 a) Kalsinasyon sonrası elde edilmiş Ag katkılı TiO_2 b) Üretilen tozun, işlevsel ara katman olarak seperatörün yüzeyine tatbikatı

5. Yenilikçi (İnovatif) Yönü

Literatürde mekik etkisini azaltmak için nano yapıda anataz TiO_2 sol-jel yöntemiyle sentezlenmekte ve elde edilen ürün işlevsel ara katman olarak seperatörün katoda bakan yüzeyine inşa edilmektedir. Bu yapının işlevselliğinin artırılması maksadıyla TiO_2 ara katman Ag ile katılacaktır, bu işlem reaksiyon sırasında solüsyona Ag tuzlarının ilâvesiyle gerçekleştirilecektir. Yapılan katkılama neticesinde anataz TiO_2 yapının işlevselliği ve elektrokimyasal performansı arttırılacaktır. Bu suretle mekik etkisinin engellemesiyle beraber yüksek performanslı Li-S pillerin çevrim ömrü ve enerji yoğunluğunda artış sağlanması beklenmektedir. Böylece, yüksek kapasiteli bataryalar konusunda, bu yeni yaklaşım ile Li-S pillerinde mekik etkisinin neden olduğu olumsuz etkileri ortadan kaldırmak için akademik çalışmalara yeni bir çözüm yolu ve katkı sağlanacaktır.

6. Uygulanabilirlik

Projenin yakın gelecekte ticarileşmesi öngörülmemektedir. Bu çalışmada amaç geliştirmekte olan ve ciddi gelecek vaat eden bir teknolojinin olgunlaşmasına akademik çalışmayla katkıda bulunmaktır.

7. Tahmini Maliyet ve Proje Zaman Planlaması

İP No	İş Paketlerinin Adı ve Hedefleri	Zaman Aralığı (..-.. Ay)	Başarı Ölçütü ve Projenin Başarısına Katkısı
1	Sol-jel yöntemiyle nano boyutlu TiO ₂ parçacıklarının sentezi	NİSAN-MAYIS	Başarı Ölçütü %100; Projenin Başarısına Katkısı %10
1.1	Sol-jel yöntemiyle nano boyutlu Ag katkılı TiO ₂ parçacıklarının sentezi	NİSAN-MAYIS	Başarı Ölçütü %100; Projenin Başarısına Katkısı %10
2.	Hazırlanan anataz yapılı TiO ₂ ve Ag katkılı TiO ₂ parçacıklarının karakterizasyonu	MAYIS-HAZİRAN	Başarı Ölçütü %100; Projenin Başarısına Katkısı %20
3.	Lityum Sülfür pilleri için TiO ₂ ve Ag katkılı TiO ₂ ayırıcı yüzeylerin hazırlanması	HAZİRAN	Başarı Ölçütü %100; Projenin Başarısına Katkısı %20
3.1	Lityum Sülfür pilleri için sülfür içeren katot elektrodun hazırlanması	HAZİRAN	Başarı Ölçütü %100; Projenin Başarısına Katkısı %20
3.2	Hazırlanan fonksiyonel ayırıcı yüzeylerinin Lityum Sülfür pillerinde elektrokimyasal performanslarının analizi ve hücre tasarımı	TEMMUZ-AĞUSTOS	Başarı Ölçütü %100; Projenin Başarısına Katkısı %20

İstanbul Teknik Üniversitesi'nin mevcut altyapısı sebebiyle masraflarımız ciddi miktarda düşmüştür. Ayrıca TÜBİTAK 2209-A - Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı'ndan da 4.000 TL mali destek almaya hak kazanmış olup ilgili miktarın sarf malzemelerine harcanmasıyla da muhtemel ihtiyaçlarımız giderilmiş olacaktır. Lâkin projenin bağımsız bir şekilde yürütülmesi durumunda beklenen masraf 7.000TL sarf malzemeleri için ve 3.000TL de karakterizasyon masrafları olmak üzere toplam 10.000TL'dir.

8. Proje Fikrinin Hedef Kitle (Kullanıcılar):

Önerilen proje ulusal ve uluslararası değer ve etki oluşturacak kapsamdadır. Projenin başarıyla tamamlanması durumunda projeden elde edilen veriler ile uluslararası etki değeri yüksek dergilerde bir makale ve akademik kongre ve sempozyumlarda bir bildiri sunulması öngörülmektedir. Lityum- sülfür bataryalarına modifiye edilmiş bir ara katmanla beraber daha uzun çevrim etkili ve kapasitesi daha iyi bir batarya tasarlayarak bu projenin ticarileşmesiyle havacılık ve otomotiv sektöründe kullanımına öncülük edecektir. Ek olarak bataryanın kullanıldığı her alanda, düşük fiyat ve yüksek performans sunan devrim niteliğinde bir aday olduğundan, projemiz doğrudan üretici ve tüketiciye odaklı bir fikir olarak özetlenebilir.

9. Riskler

İP No	En Önemli Riskler	Risk Yönetimi (B Planı)
2	TEM ve mevcut cihazların herhangi beklenmeyen bir sıkıntı olması durumunda bazı karakterizasyonların yapılamaması	Mevcut kaynaklarımız ile farklı üniversitelerin cihaz alt yapısını kullanarak eksik karakterizasyonlar yapılacaktır.

10. Kaynakça

- Brinker C.J., Scherer G.W., 1989 “Sol- gel science- the physics and chemistry of sol- gel processing”, Academic, New York.
- Eroglu, O., Kiai, M. S., Kızıl, H. 2020a. “Performance Enhancement of Li-S Battery with the Anatase Nano Structured Fe Doped TiO₂ as a Robust Interlayer.” Journal of Alloys and Compounds, 838, 1-8.
- Eroglu, O., Kiai, M. S., Kızıl, H. 2020b. “Glass Fiber Separator Coated by Boron Doped Anatase TiO₂ for High-Rate Li-S Battery”, Materials Research Bulletin, 129, 1-8.
- Hu, N., Lv, X., Dai, Y., Fan, L., Xiong, D., Li, X.2018. “A SnO₂/Reduced Graphene Oxide Interlayer Mitigating Shuttle Effect of Li-S Batteries”, ACS Applied Materials Interfaces, 10, 18665-18674.
- Livage J., 1997, “Sol-gel processes”, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 2, 132-138.
- Ren, W., Ma, W., Zhang, S., & Tang, B. 2019. “Recent advances in shuttle effect inhibition for lithium sulfur batteries”, Energy Storage Materials, 23, 707-727.
- Znaidi L.,2010. “Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review”, Materials Science and Engineering B, 174, 18-30.