



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Geliş Tarihi : 9.01.2020
Kabul Tarihi : 12.10.2021

Received Date : 9.01.2020
Accepted Date : 12.10.2021

PIEZOELEKTRİK MALZEMELERİN LİTYUM İYON BATARYA ANOTLARINDA KATKI OLARAK KULLANILMASI

THE USE OF PIEZOELECTRIC MATERIALS AS ADDITIVES IN LITHIUM ION BATTERY ANODES

M. Taha DEMİRKAN^{1*} (ORCID: 0000-0002-5041-5680)
Mehbare DOĞRUSÖZ^{2*} (ORCID: 0000-0002-3064-8081)

¹ Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Kocaeli, Türkiye
² Gebze Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Kocaeli, Türkiye
³ Gebze Teknik Üniversitesi, Nanoteknoloji Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: M. Taha DEMİRKAN, mtdemirkan@gtu.edu.tr

ÖZET

Lityum iyon bataryalarda, en popüler malzemelerden biri olarak gösterilen silisyum (Si) içerikli malzemelerle ilgili önemli sorunlar, bu pillerin ticari olarak yaygınlaşmasını engellemektedir. Si anot malzemelerinin şarj/deşarj esnasında yüksek hacim değişikliğine uğraması ve bu nedenle ortaya çıkan mekanik dayanıksızlığı bu sorunların başında gelmektedir. Bu çalışmada PZT tabanlı piezoelektrik malzemelerin, mevcut sorunların giderilmesi konusundaki katkısı incelenmiştir. Si ve karbon (C) karışımı anot malzemelerde, katkı olarak PZT parçacıkları kullanılarak elde edilen kompozit ile kapasite performansında artış olduğu görülmüştür. Bu artışın nedenleri tartışılmakla birlikte farklı türlerde PZT malzemeleri ile farklı oranlarda Si-C karışımları test edilmiş ve aralarındaki performans farkları araştırılmıştır. PZT kullanılmadığında, ilk 50 çevrimde 50 mAh/g'ın altında spesifik kapasite değerini vererek bozulmaya uğrayan anot malzemelerinin, PZT katkısı kullanılmasıyla 100. Çevrimde dahi 400 mAh/g üzerinde kapasite değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Silisyum anot, lityum iyon batarya, piezoelektrik katkılama

ABSTRACT

Significant problems with silicon (Si) containing materials, which have been popular in lithium ion batteries in recent days, prevent commercialization. The high volume change and mechanical instability of Si anode materials during charging/discharging is one of the problems. In this study, the contribution of PZT based piezoelectric materials to the solution of these problems is studied. 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 fairly increases. The reasons for this increase are discussed, and different types of PZT materials and different ratios of Si-C mixtures are examined. It is observed that the anode material with no additives has given specific capacity values of less than 50 mAh/g in the first 50 cycles which is decreased rapidly, while much improved performance is observed when PZT additive was used i.e., above 400 mAh/g in the 100th cycles.

Keywords: Silicon anode, lithium ion battery, piezoelectric additive

GİRİŞ

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 araçlarda güç kaynağı olarak kullanılan, yüksek kapasiteli bataryalara ihtiyaç duyulmaktadır (Cheng, Liang, Tao, & Chen, 2011). Gaines ve arkadaşları (Gaines & Nelson, 2011) tarafından yapılan çalışmadaki tahmine göre 2050 yılında yalnızca Birleşik Amerika Devletleri'ndeki elektrikli araba satışı 40 milyona ulaşacaktır. Şu ana kadar geliştirilen batarya teknolojilerine sahip araçlar 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 piller, yüksek voltaj aralığı ve yüksek enerji yoğunluğu gibi özelliklere sahiptir (Tarascon & Armand, 2001). Bu üstün özellikleri sayesinde lityum-iyon (Li-iyon) piller bilgisayar ve telefon gibi taşınabilir cihazların yanı sıra elektrikli arabalar için de ideal bir güç kaynağıdır. Amerika'da sunulan bir rapora göre diğer pil türlerinin satışı azalmaktayken, lityum-iyon pillerin satışı gün geçtikçe artmaktadır (Comission, 2002). Elektrikli araçların geliştirilmesindeki en önemli engel günümüzde yeterli enerji depolama sistemlerinin üretilmemesi olarak görülmektedir. Tüm bu durumlar Li-iyon pillerin önemini göstermekle birlikte, ülkemizde de dünyada geliştirilen teknolojilerin takip edilmesi ve bağımsız yerli teknoloji üretilmesi gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle enerji depolama konusunda yapılan veya yapılacak çalışmalar daha acil bir duruma gelmektedir. Ülkemizde yerli elektrikli araçların üretilmesine yönelik planlanan/yürütülen projeler ve yatırımlar, pil teknolojisinde yapılacak her türlü geliştirmenin önemini bir kat daha artırmaktadır.

Lityum-iyon Teknolojisinde Temel Sorunlar

Bir pilin endüstriyel olarak kullanılabilmesi için göz önünde bulundurulacak en önemli faktörlerden biri üretim maliyetidir. Bir lityum-iyon pil 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 payı, ilk üç bileşenin oluşturduğu görülmektedir. Tahmini bir değer olarak elektrolit, anot ve katot 70 dolar/kg maliyetle üretilebilirken, geri kalan malzemenin üretim maliyeti yalnızca 5 dolar/kg olmaktadır (Barnett et al., 2010). Günümüzde lityum-iyon pillerin maliyet/enerji verimliliği yaklaşık 700 dolar/kWh civarındadır (Barnett et al., 2010; Gert Berckmans 2017). 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 (Grande, 2017).

Katot malzemelerinin maliyetine örnek olarak yaygın bir katot malzemesi olan LiMn_2O_4 bileşimini göz önünde bulundurabiliriz. LiMn_2O_4 malzemesinin üretiminde toplam pil üretiminin yaklaşık %15'ine denk gelen 10 MJ/kg değerinde enerji harcanmaktadır (Dunn, Gaines, Sullivan, & Wang, 2012). Bu sebeple katot, pilin diğer bileşenleri arasında en yüksek ikinci maliyeti teşkil etmektedir. Ek 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 geliştirmeler de bataryaların elektrokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi açısından önemlidir. Yeni geliştirilebilecek elektrolit malzemeleri de Li-iyon piller için başlıca gereksinimleri karşılamalıdır. Bunların başında kimyasal kararlılık, güvenlik, düşük elektronik iletkenlik, yüksek Li-iyon iletkenliği, katı-elektrolit ara yüzünün dayanıklı ve kararlı olması gerekmektedir (Goodenough & Kim, 2010).

Propilen karbonat (PE), etilen karbonat (EC) ve dietil karbonat (DEC) gibi elektrolit malzemelerindeki problemlerin, elektrot malzemelerinin hâlihazırda problemlerine göre daha düşük önem arz ettiği görülmektedir (Aurbach et al., 2007). Özellikle florometilen karbonat (FEC) ve vinilen karbonat (VC) gibi katkı malzemeleri, kullanılan elektrolitlerin performansını Si anot malzemeleri özelinde artırdığı görülmüştür (Choi et al., 2006; Zhang, He, Su, & Zhang, 2016). Bu durum, elektrolit malzemelerinin günümüz teknolojisi için diğer bileşenlere göre daha yeterli olduğunu ve Li-iyon pillerin geliştirilmesindeki en önemli engellerin elektrot malzemelerinden kaynaklandığını göstermektedir. Bu yüzden, günümüzde Li-iyon pil ile ilgili çalışmaların çoğu elektrot malzemelerin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Anot ve katot malzemelerinin geliştirilmesi birbiriyle uyumlu olarak ve eş zamanlı yapılmalıdır. Anot ve katot malzemelerinin teorik elektrokimyasal özellikleri ele alındığında, ticari katot malzemelerinin teorik spesifik kapasitelerinin birkaç yüz mAh/g değerlerinde olduğu bilinmektedir (Patil et al., 2008). Halihazırda çalışmalarda önerilen çoğu katot malzemesinin de bu değerlerde kapasiteye sahip

olduğu görülmektedir. Teorik olarak yüksek kapasiteli alternatif katot malzemelerin kullanımı ise çeşitli kimyasal kriterler nedeniyle sınırlandırılmış durumdadır (Goodenough & Kim, 2010). Şu ana kadar yapılan çalışmalara göre, anot ve katot malzemelerinin özellikleri kıyaslandığında, anot malzemelerinin kapasitesinin yükseltilmesi, katot malzemelerine göre daha uygun ve mümkündür (Kasavajjula, Wang, & Appleby, 2007). 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 (Kasavajjula et al., 2007). Sonuç olarak, halihazırdaki Li-iyon pillerinin toplam kapasitelerini sınırlayan etkenin katottan ziyade anot malzemeleri olduğu kabul edilebilir.

Anot Malzemeleri, Silisyumun Önemi ve Karşılaşılan Sorunlar

Tablo 1'de Li-iyon piller için kullanılan çeşitli anot malzemeleri ile birlikte teorik özellikleri karşılaştırılmaktadır (B.A. Boukamp, 1981; Patil et al., 2008). Karbon (C) malzemeleri, mekanik dayanımı nedeniyle diğerlerinden daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun nedeni Li yüklemesi durumunda %10 gibi düşük bir hacim genişlemesine sahip olmasıdır ki bu değer diğerlerine kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Karbonun bir kristal yapısı olan grafit, 372 mAh/g civarındaki teorik spesifik kapasite değeriyle günümüzde Li-iyon bataryalar için kullanılan en yaygın ticari anot malzemesidir. Bu değer yeni teknolojilerin gereklerini karşılayamayacak hale gelmesinden dolayı, yeni anot malzemeleri geliştirilerek karbonun yerine kullanılmasını bir zorunluluk haline gelmiştir. Karbon ile elde edilebilecek teorik kapasitenin düşük olması ve bu değere ulaşılmış olması, araştırmacıları daha iyi malzemeler 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 (Cabana, Monconduit, Larcher, & Palacin, 2010). Fakat bu malzemelerin Li yükleme potansiyelleri özellikle Si ile karşılaştırıldığında gayet yüksektir. Li 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 bu nedenle ekonomik olarak çok düşük maliyette üretilebiliyor olması da Si' un popülerliğine katkı sağlamıştır.

Tablo 1. Li-iyon Pilleri İçin Önerilen Anot Malzemelerinin Özellikleri
(B.A. Boukamp, 1981; Patil et al., 2008)

Şarj Durumundaki Bileşik	Şarj Durumundaki Bileşik Yoğunluğu (g/cm³)	Teorik Spesifik Kapasite (mAh/g)	Teorik Hacimsel Kapasite (mAh/cm³)	Hacim Genişlemesi (%)
LiC ₆	2,02	372	750	10
LiAl	1,35	993	1338	94
Li ₃ Sb	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 anlaşılacağı üzere, son zamanlarda yapılan çalışmalarla Si'nin bu özellikleriyle Li-iyon piller için uygun anot malzemesi olarak kullanılacağı anlaşılmış ve popüleritesi daha da artmıştır (Sharma & Seefurth, 1976).

Li₁₃Si₄ veyahut Li₂₂Si₅ gibi Li-Si alaşımlarının yapısal özellikleri üzerine yapılan araştırmalarda Li₂₂Si₅ yapısının termodinamik olarak daha kararlı olduğu görülmektedir. Bu yapı daha çok Li alma kabiliyetine sahip olup daha yüksek spesifik kapasiteye ulaşabileceği için Li-iyon pillerde daha çok öne çıkmıştır. Fakat son çalışmalarda yaklaşık 3580 mAh/g teorik spesifik kapasitesine sahip olan Li₁₃Si₄ yapısı da gözlemlenmiştir (Obrovac & Christensen, 2004; Xu, Yin, & Zuo, 2008). Her iki yapı kıyaslandığında ise, Li₂₂Si₅ yapısı her bir Si atomu başına 4,4 Li iyonu tutabilirken, Li₁₃Si₄ yapısı 2,75 Li iyonu tutabildiği görülmüştür (Hatchard & Dahn, 2004).

Si'un bu üstün özelliklere sahip olmasına rağmen, Li-iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmasının önünde bazı önemli sorunlar bulunmaktadır. Bu sorunların temelinde, Li iyonlarının Si içine yerleşme/ayrılma sırasında %400'ü bulabilen hacim değişimi bulunmaktadır. Si yapısındaki bu yüksek hacimsel genişleme/daralma; yüksek stres, çatlama, tozlaşma ve sonuçta da elektriksel iletkenliğin kaybına neden olur. Bu durum nihai olarak kapasite kaybı ve pilin bozulmasıyla sonuçlanır. Örneğin Li yerleşmesi 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 pil kısa ömürlü olmaktadır. Silisyumun zaten düşük olan 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 kullanılabilirliklerinin önündeki en önemli engel, yüksek orandaki hacim değişikliği ve dolayısıyla mekanik dayanımının yetersiz olmasıdır. Bu sorunların üstesinden gelmek için son dönemlerde çeşitli yaklaşımlar önerilmiştir. Bu yaklaşımlar, aktif ve aktif olmayan katkı maddeleri, Si üzerine kaplama, Si-C kompozitler, diğer kompozit nanoyapılar ve ince filmleri kapsamaktadır. Bu yöntemler hacim genişlemesinin engellemesi için kısmi olarak başarı sağlamıştır.

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 tanımlanmaktadır ve kısaca SEI olarak ifade edilmektedir. SEI katmanı genellikle ilk birkaç çevrimde oluşmaktadır ve elektrolitin kararlı çalışabileceği voltaj sınırlarının dışında kullanılmasından kaynaklanmaktadır (Fears et al., 2016). 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. Bunun yanında SEI katmanı, Li iyonlarını geçiren ve elektriksel iletkenliği azaltarak elektronların geçişini zorlaştıran bir katmandır. Bu sebeple, SEI katmanının kararlı bir şekilde oluşturulabilmesi önemlidir.

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 (Goodenough & Kim, 2010). 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 (Goodenough & Kim, 2010). Bu uyumun 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 iyonunun 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 pillerde anot olarak kullanıldığında meydana gelen yüksek hacim değişikliği göz önüne alındığında, Si' un kendi içinde oluşan kırıklar ve daha fazla Si' un elektrolitle temas etmesiyle birlikte, SEI katmanı ile ilgili sorun devam eden şarj-deşarj çevrimleri süresince tekrarlanmaktadır. 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.

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 (Wu et al., 2012), Si-metal kompozitler, Si-C kompozitler (Yang et al., 2015), kaplamalar, gözenekli yapılar (Li et al., 2014), ince filmler (Bourderau, Brousse, & Schleich, 1999) ve Si anot ile karıştırılmış katkı malzemeleri başı çekmektedir (Cheng et al., 2011; Hatchard & Dahn, 2004; Kasavajjula et al., 2007). Bu metodlar belirli özelliklerde, belirli bir dereceye kadar fayda sağlamış fakat problemi tamamen çözmek için yeterli olmamıştır. Örneğin bunların başta gelenlerinden nano boyuttaki yüksek yüzey alanına sahip olan malzemelerin kullanımıyla, Li yerleşmesi için daha kolay ulaşım sağlandığından ve pilin performansının artacağı varsayılmıştır. Fakat bu strateji, yüzey alanının artmasıyla birlikte, aynı zamanda yüzeyde daha fazla SEI katmanı oluşturmaya ve daha çok Li^+ iyonu kaybına

sebeptir. 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 (Yu et al., 2012). 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 (Fan et al., 2013). Başka bir örnekte de nanoteller ile hazırlanan anotlarda mekanik olarak daha dayanıklı anotlar üretilmiş ve bu malzemeler 100. devirde 1000 mAh/g kapasite göstermiştir (Cui, Ruffo, Chan, Peng, & Cui, 2008). Benzer olarak başka bir çalışmada CNT-Si-Ni nanotellerinde 100. devirde 2000 mAh/g elde edilmiştir (Lu et al., 2013). Yine Si-C kompozitlerine bir örnek olarak 200. devirde 1500 mAh/g kapasitesine ulaşıldığını gösteren bir çalışma bulunmaktadır (Yi, Dai, Gordin, Chen, & Wang, 2013). Karbonun dışında SiO-Si kompozit malzemeleri de denenmiştir. Bir çalışmada Si nanotüplerinin SiO_x katmanı ile kaplanmasıyla elde edilen malzemede 6000 devire kadar düşük kapasite kaybı ile ulaşılabilmektedir. 1C şarj/deşarj hızıyla 600. devirde 1200 mAh/g, 12 C şarj/deşarj hızıyla 6000. devirde 600 mAh/g elde edilmiştir (Wu et al., 2012). Bu olağanüstü performansa ve yüksek devir sayılarına rağmen, bu üretim tekniklerinin zorluğu, çok aşamalı ve yüksek maliyette olmaları endüstriyel olarak önemli dezavantajlar oluşturmaktadır. Şu ana kadar inceleyebildiğimiz çalışmalara göre, nanoyapılı malzemeler arasında şimdiye kadar başarılı 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 yöntemle de bir dereceye kadar başarı sağlandığı görülmüştür. Katkı malzemelerinin genişleme ve daralma esnasında Si arasında yumuşak yastık görevi yaparak, Si anot malzemesini mekanik olarak daha güçlü hale getirebileceği düşünülmüştür. Ayrıca iletken katkı malzemeleri kullanıldığında, Si parçaları arasında iletkenliği artırdığı için başka bir olumlu etkisi daha olmuştur. Buna karşılık olarak, aktif veya inaktif katkı malzemeleriyle kullanılan Si anotların teorik spesifik kapasiteleri 300-1700 mAh/g (Holzapfel et al., 2006; Kasavajjula et al., 2007; H. Y. Lee & Lee, 2004; J. H. Lee, Kim, Kim, Lim, & Lee, 2008) arasında bir değere ulaşmaktadır ve Si' un 3580 mAh/g olan teorik kapasitesinden çok düşük olduğu görülmektedir. Yukarıda bahsi geçen bazı örnekler değerlendirildiğinde ve deneysel sonuçlarına bakıldığında bundan çok daha da düşük değerler çıktığı sonucuna varılmaktadır (Shu, Li, Yang, Shi, & Huang, 2006). Dolayısıyla test edilen yöntemlerde belirli bir dereceye kadar başarı sağlandığı halde hala endüstrinin gerekliliklerini karşılayacak düzeyde ilerlemenin kaydedilemediği tespit edilmektedir.

Bu çalışmada bahsedilen sorunların çözümleri için PZT tabanlı piezoelektrik malzemelerin Si+C kompozit anotlarında katkı olarak kullanılması ele alınmıştır. Si anot malzemesinin Li ile etkileşimi esnasında gerçekleşen hacim genişlemesinin PZT malzemelerinin kullanılmasıyla ne ölçüde engellenebileceği incelenmiştir. Hacim genişlemesi nedeniyle ortaya çıkan stresin, PZT malzemesinin bu stres altında elektrik alan oluşturmasına sebep olabileceği varsayılmıştır. Bu şekilde PZT malzeme katkısının hacim genişlemesi esnasında stres azaltıcı bir etki üstlenmesi ve dolayısıyla Si anot malzemesinde oluşan hacim genişlemesini engelleyebileceği ve mekanik olarak daha dayanıklı hale gelmesini sağlayabileceği düşünülmüştür. Bu elektrik alan sayesinde yerel olarak oluşan polarizasyonun Li iyonlarının şarj esnasında girişini kolaylaştırabileceği veya daha derinlere girmesine sebep olabileceği gibi çıkarımlar yapılmıştır. Bu iki durum anot malzemesinin kapasite performansını olumlu yönde etkileyebilmiştir. Bu etkilerin incelemesi amacıyla PZT-8 ve PZT-5H olmak üzere iki farklı piezoelektrik malzeme ele alınmış ve farklı oranlardaki karışımlarla hazırlanan kompozit malzemelerde, kapasite kayıplarını ne kadar engellendiği, elektrokimyasal testler yapılarak kıyaslanmıştır.

MATERYAL VE METOD

Anot hazırlaması için kullanılan malzemeler, ticari Si (Sigma Aldrich) nano parçacıklar, amorf karbon ve piezoelektrik malzemedir (PZT-8 ve PZT-5H). Malzemedeki parçacıkların daha küçük ve homojen hale getirilmesi için her bir örnek MTI marka bilyalı değirmende 30 Hz hızda toplu öğütme metodu kullanılarak 90 dk. boyunca karıştırılmıştır. PZT-8 ve PZT-5H piezoelektrik malzemeleri, Si ve amorf karbonun karışım oranları parantez içinde gösterildiği gibi kütlece hesaplanarak, (%Si + % C + % Piezo = %100) örnekler hazırlanmıştır. **Tablo-2'** de ise sayısal olarak kompozitlerin içeriği verilmiş ve kısaca SiC şeklinde adlandırılmıştır. Daha sonra elde edilen

kompozite ağırlıkça %10 poliviniliden florit (PVDF) bağlayıcı eklenmiş ve N-metil prolidon ile çözülerek, elektrot çamuru haline gelmesi için bir gece karıştırılmıştır. Sodyum karboksil metil selüloz (CMC) bağlayıcı ise PVDF ile aynı oranda (%10) kompozit ile karıştırılmış ve saf su ile çözülerek çamur haline getirilmiştir. Homojen çamur karışımı, şerit döküm cihazı kullanılarak bakır (Cu) folyo üzerine kaplanmıştır. Bir gece 80°C vakumlu etüvde kurutulduktan sonra düğme hücrede kullanılmak üzere 1.1 cm çapında yuvarlak şekilde kesilmiştir. PZT-5H ve PZT-8 farklı oranlarda Si ve karbon ile kompozit haline getirilerek piezoelektrik etkinin kapasite kayıpları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca hiç PZT eklenmeden hazırlanan Si+C kompoziti de **Tablo 2**'de gösterildiği gibi hazırlanmış ve kapasite kaybı piezoelektrik eklenmiş kompozitlerle kıyaslanmıştır.

Tablo 2. Hazırlanan Örneklerin Karışımını Gösteren Liste

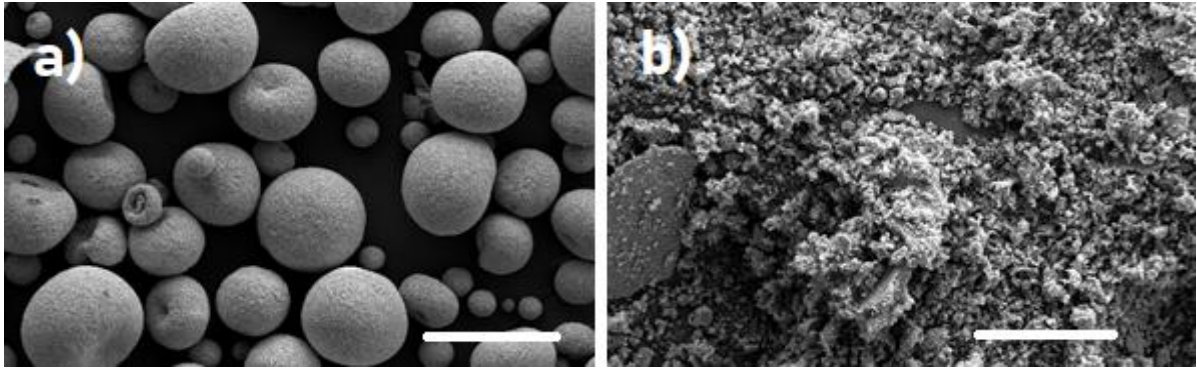
Örnek Kodu	Oranlar (% ağırlıkça)			PZT Türü
	Si	C	Piezo	
SiC2	30	40	30	PZT-5H
SiC3	35	35	30	PZT-8
SiC4	50	50	0	Yok
SiC8	40	40	20	PZT-5H
SiC9	45	45	10	PZT-5H
SiC10	50	40	10	PZT-5H
SiC11	50	30	20	PZT-5H
SiC12	60	20	20	PZT-5H
SiC13	60	30	10	PZT-5H
SiC14	70	20	10	PZT-5H
SiC15	70	10	20	PZT-5H
SiC16	80	10	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 yarım hücre şeklinde hazırlanarak elektrokimyasal testleri yapılmıştır. Elektrolit LiPF₆ tuzunun hacimce 1:1 oranındaki EC: DMC içinde 1M derişim değerinde çözülmesi ve ağırlıkça %5 oranında floretoilen karbonat (FEC) ilave edilmesiyle hazırlanmıştır. Çevrim testleri 0,001 – 1,5 V

potansiyel aralığında ve C/5 akım yoğunluğunda yapılmıştır. Elektrolit hazırlanması ve buton hücrenin sıkıştırılarak monte edilmesi argon atmosferine sahip eldivenli kabin içerisinde yapılmıştır. Projenin malzeme seçimi aşamasında öncelikle düşük çevrim sayılarıyla şarj/deşarj testleri yapılarak en iyi kapasite sonucunu veren piezoelektrik malzemelerinin seçilmesi hedeflenmiştir. Bu aşamada elde edilen sonuçlara bakılarak bazı kompozitler daha uzun çevrim süresi boyunca test edilmiştir. En iyi sonucun elde edildiği kompozit CMC bağlayıcı ile de test edilerek, kapasite kayıplarının, bağlayıcı etkisi ile nasıl değiştiği incelenmiştir.

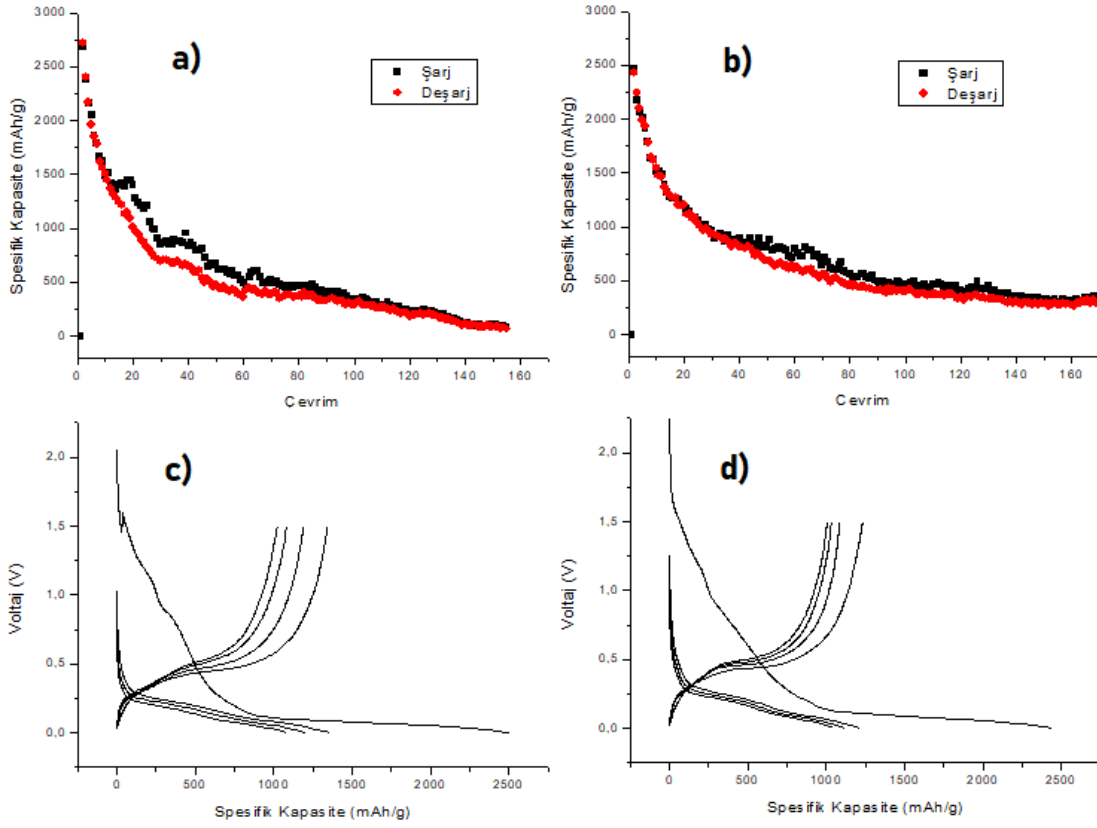
SONUÇLAR

Hazırlanan örneklerdeki yapısal değişiklikleri gözlemek için örneklerin SEM resimleri alınmıştır. **Şekil-1**'de hazır alınmış ticari PZT-5H malzemesinin morfolojisi ile bu malzemenin %10 oranında eklendiği SiC9 numaralı kompozitin morfolojisi gösterilmiştir. İki örnek karşılaştırıldığında, her biri 100 mikronu bulan PZT parçacıklarının Si-C ile birlikte karıştığı ve parçalanarak boyutunun küçüldüğü ortaya çıkmıştır.



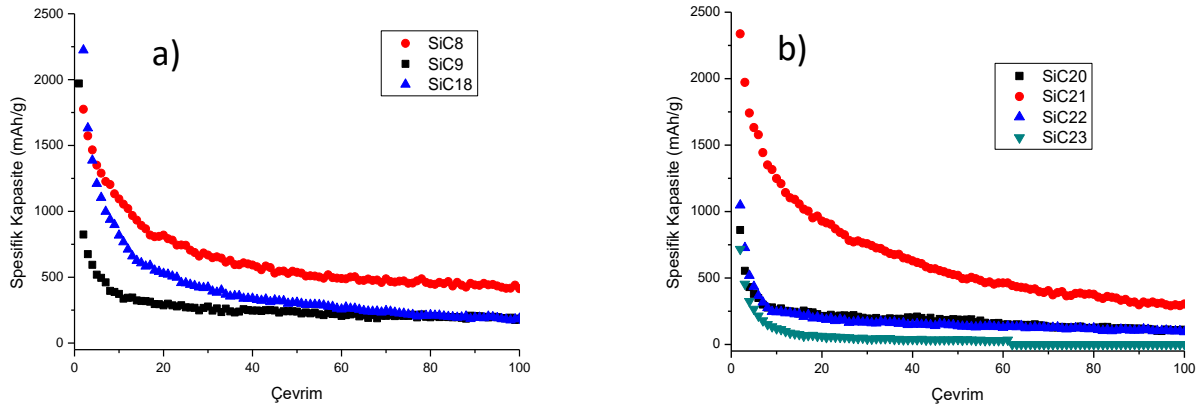
Şekil 1. Ticari PZT-5H (a) ile %10 PZT Katkılı (SiC9) Örneğin (b) Toplu Öğütmeden Sonra Karşılaştırılması (Not: Ölçüt çizgisi 100 mikronu belirtmektedir.)

Piezoelektrik malzemelerin hangi türünün (PZT-8 veya PZT-5H), hangi oranda karıştırıldığında kapasite kayıplarına daha çok engel olabildiğini araştırmak için şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Bu araştırmaya ilk olarak, **Tablo 2**'de karışım oranları belirtilmiş SiC3 ve SiC4 örnekleri seçilerek başlanmış ve bunların voltaj profilleri ve kapasite değerleri **Şekil-2**'de karşılaştırılmıştır. Hiç PZT eklenmemiş SiC 4 ile %30 oranında PZT-8 eklenmiş SiC 3'ün ilk 4 çevrimdeki voltaj profillerine bakıldığında 0,2 V civarında katodik, 0,3 ve 0,5 V civarında ise anodik reaksiyonları gösteren Si-C ikilisine has olan platolar belirgin bir şekilde görülmektedir. Yalnızca ilk çevrimde görülen 1 V civarındaki plato ise katı-elektrolit ara yüzeyi (SEI) oluşumuna atfedilmektedir (Wang, Ahn, Yao, Bewlay, & Liu, 2004). PZT katkısının herhangi belirgin bir plato oluşturmaması, PZT'nin aktif malzeme olarak reaksiyona girmediğini veya çok az girdiğini gösteren bir durumdur. Bu iki örneğin kapasite değerleri 100. şarj-deşarj çevrimi sonunda kıyaslandığında, PZT katkısı olan SiC3 örneğinin 400 mAh/g kapasite değerine ulaşmasına rağmen, SiC4 örneğinin 290 mAh/g değerinin de altına düştüğü tespit edilmiştir (**Şekil-2a**). Bu sonuca göre PZT-8 eklenmesi ile kapasite kayıplarının kısmi olarak önüne geçilebilmiştir. Dikkat edilirse, bu örneklerde aktif malzeme olarak Si'un C ile karışım oranları aynı tutulmuş, ek olarak yalnızca PZT eklenmiştir.



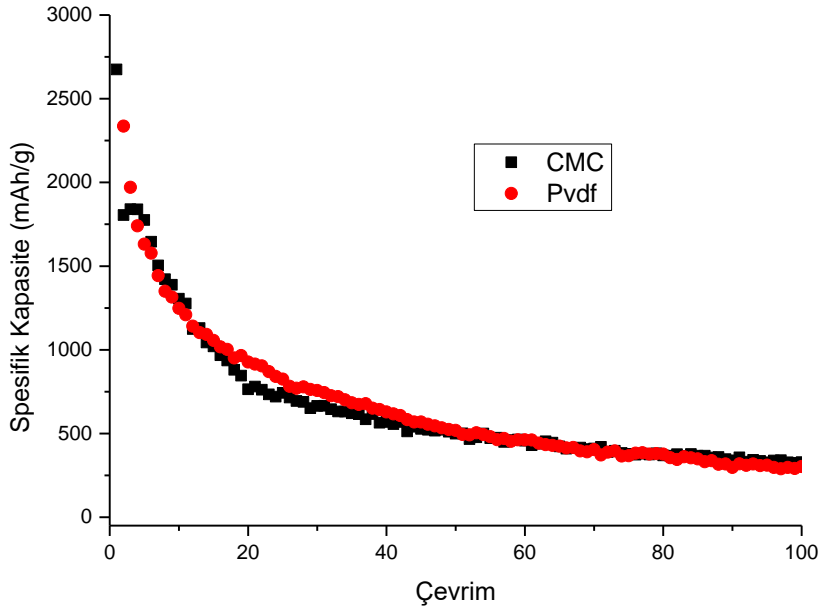
Şekil 2. PZT Katkısı Yapılmamış (SiC4) Anot Malzemesi (a,c) ile PZT Katkısı (SiC3) ile Hazırlanmış Anot (b,d) Malzemelerinin Performans Karşılaştırması. Not: Üstte çevrim sayısına göre spesifik kapasite değerinin değişimi altta ise voltaj profilleri grafikleri görülmektedir.

PZT-5H ve PZT-8 malzemeleri kullanılarak hazırlanmış örnekler için deşarj kapasite-çevrim grafikleri **Şekil-3**'de görülmektedir. PZT-5H katkılı örneklerde, PZT-8 katkılı örnekler için kapasite kaybının daha az olduğu görülmektedir. Bu fark ise, PZT-8'in sert; PZT-5H'nin ise yumuşak piezoelektrik özelliklerine atfedilmiştir. Bir piezoelektrik malzemenin sert veya yumuşak olması ise malzemenin zor veya kolay polarize olabileceği ile ifade edilmektedir. Daha zor şartlarda polarize olabilen PZT-8 malzemesinin Si içinde biriken stresin belirli bir değere geldikten sonra –deşarjın sonlarına doğru- elektrik alan oluşturduğu varsayılabilir. Bu nedenle PZT-8 şarj/deşarj esnasında daha kısa süreli bir polarizasyon gerçekleştiriyor olabilir. Bu durumda, daha kolay polarize olan PZT-5H malzemesinin PZT-8'e göre daha geniş bir zaman aralığında polarize olduğu ve beklenen etkiyi daha uzun süre gösterdiği varsayılabilir. Bu kıyaslama ile, PZT-5H'nin Li iyonlarının anot malzemesine girişindeki katkısının PZT-8 malzemesine göre daha çok olduğu söylenebilir. Sonuç olarak PZT-5H, PZT-8 malzemesine göre kapasite kayıplarının önüne geçilmesinde daha çok katkı sağlayabilmektedir.



Şekil 3. En İyi Sonucu Veren (a) PZT-5H ve(b) PZT-8 Katkılı Örneklerin Çevrim Sayısına Göre Deşarj Kapasite Değişimi

Buraya kadar bahsedilen örneklerin hepsinde (SiC2 ve SiC23 arası tüm örnekler) bağlayıcı olarak PVDF kullanılmıştır. Farklı bağlayıcıların ne kadar etki edeceğini gözlemlemek amacıyla CMC bağlayıcı da kullanılarak test yapılmıştır. PVDF ile nispeten iyi kapasite değerlerine ulaşan örneklerden biri olan SiC21 örneği %10 CMC ile hazırlanarak şarj-deşarj testi yapılmıştır. **Şekil-4**'ten anlaşılacağı üzere, CMC ve PVDF bağlayıcı kullanılan örneklerin 100. çevrimde birbirine çok yakın değerlerde kapasite verdiği görülmüştür. Her ne kadar gözlemlerimize dayanarak PZT malzemelerinin CMC içinde tam olarak çözülmesi gerçekleşmemiş olsa da, PZT malzemesinin her iki örnekte de homojen olarak dağıldığını ve aynı etkiyi yapmış olduğunu görmekteyiz.



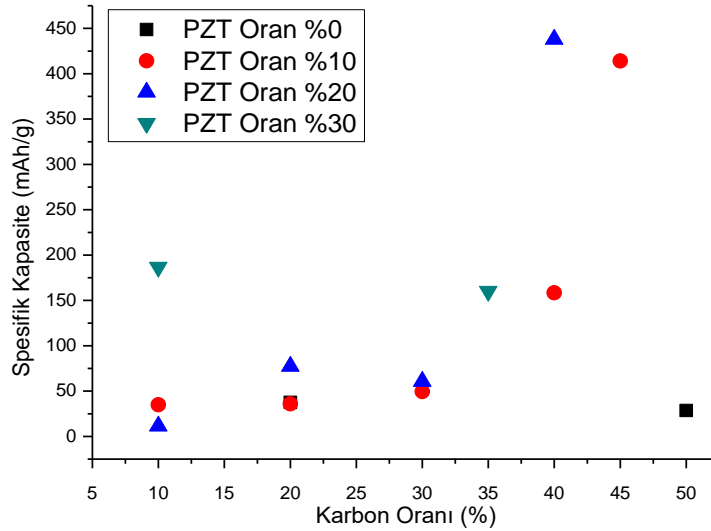
Şekil 4. CMC ve PVDF Kullanılan Si+C Anot Malzemelerinin Kapasite Performans Karşılaştırması

PZT malzemelerinin karışım oranının değiştirilmesiyle kapasite değerlerindeki değişimi gözlemlemek için farklı oranlardaki malzemelerin 100. çevrimdeki verdiği deşarj kapasite değerleri kıyaslanmıştır. Bu değerler C ve PZT oranlarına bağlı olarak **Şekil-5**'te 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 yanı sıra kullanılan nano-Si malzemelerinin oranının azalmasıyla da ilişkilendirilebilir.

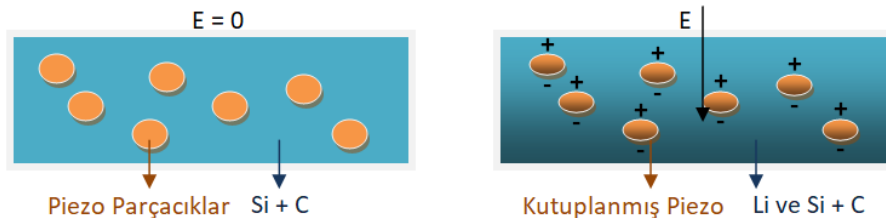
Karbon oranı yüksek olanlarda PZT oranı %0 olan örnek en düşük değeri vermektedir.

PZT katkısı olan bütün örneklerin olmayana göre daha yüksek performans verdiği görülmektedir. Katkısı olan örnekler içerisinde ise PZT %20 olan örnek (SiC8 numaralı örnek) en yüksek değeri vermektedir.



Şekil 5. PZT-5H ile Hazırlanan Örneklerde Karbon ve PZT Oranlarının Kapasiteye Etkisini Karşılaştıran 100. Çevrimdeki Deşarj Kapasite Değerleri

PZT katkısının, kapasite kayıplarının üzerindeki olumlu etkisi bahsi geçen referanslarda da değinildiği gibi şu şekilde açıklanabilir: Daha önce belirtildiği üzere, şarj/deşarj testleri sırasında Li iyonları anot içerisine yerleşmekte ve ayrılmaktadır 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-6' daki gibi piezoelektrik parçacıkları üzerine baskı yapması beklenmektedir. Yerel olarak oluşan polarizasyon 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 6. Li Atomlarının Anoda a) Girmeden Önce ve b) Girdikten Sonra Piezoelektrik Malzemedeki Değişim ve Elektrik Alan Oluşumu

Kullanılan piezoelektrik malzemenin Si tabanlı anot içinde stresi ve baskıyı azaltması durumunda malzemedeki çatlak oluşumu ve akım toplayıcıdan kopma gibi durumların azalması ile mekanik olarak daha sağlam hale geleceği

de varsayılabilir. PZT malzemelerinin Si' un genişlemesi esnasında küçülerek yine Si üzerinde oluşan stresi bir dereceye kadar emebilmesi ve böylece ortalama stresin azaltılmasında faydası olabileceği düşünülmektedir. Si anottaki genişleme/daralma durumunda stres farkının daha az olması da mekanik olarak daha dayanıklı olması anlamına gelmektedir. Mekanik olarak daha istikrarlı bir anot elde edilmesi ile 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 yöllü olarak hem mekanik hem de elektriksel olarak anot malzemesine faydası olduğu düşünülmektedir.

Sonuçlara genel olarak bakıldığında, PZT katkısı yapılmamış örneklerin spesifik kapasite değerlerinde çok kısa sürede hızlı düşüş meydana geldiği ve dolayısıyla anot malzemesinin bozulmaya uğradığı görülmektedir. Örneğin **Şekil-5**'te görüldüğü üzere, PZT-8 için %10 oranında ve PZT-5H için %20 oranında PZT katkısı kullanılan örneklerde 100. Çevrimde dahi 400 mAh/g üzerinde kapasite değerleri elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, optimum PZT katkı oranının %10-%20 aralığında olduğu söylenebilir. Günümüz teknolojilerinde ticari anot malzemelerinin 1000 mAh/g spesifik kapasite değerlerine ulaştığı durumu göz önüne alındığında bu sonuçlar her ne kadar gereksinimleri karşılayacak kadar yüksek olmasa da, 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 açılacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (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

- Aurbach, D., Markovsky, B., Salitra, G., Markevich, E., Talyossef, Y., Koltypin, M., Kovacheva, D. (2007). Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 165(2), 491-499. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.025>
- Boukamp B.A., Lesh G. C., Huggins R.A. (1981). All-solid lithium electrodes with mixed-conductor matrix. *Journal of Electrochemical Society*, 128(4), 4. <https://doi.org/10.1149/1.2127495>
- Barnett, B., Ofer, D., Yang, Y., Oh, B., Rempel, J., McCoy, C., Sririramulu, S. (2010). "PHEV Battery Cost Assessment". Retrieved from: http://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/merit_review_2010/electrochemical_storage
- Bourderau, S., Brousse, T., & Schleich, D. M. (1999). Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 81, 233-236. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00194-9)
- Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., & Palacín, M. R. (2010). Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials*, 22(35), E170-E192. <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>
- Cheng, F., Liang, J., Tao, Z., & Chen, J. (2011). Functional materials for rechargeable batteries. *Adv Mater*, 23(15), 1695-1715. <https://doi.org/10.1002/adma.201003587>
- Choi, N.-S., Yew, K. H., Lee, K. Y., Sung, M., Kim, H., & Kim, S.-S. (2006). Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode. *Journal of Power Sources*, 161(2), 1254-1259. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.049>
- Comission. (2002). *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*. New York: United Nations.
- Cui, L.-F., Ruffo, R., Chan, C. K., Peng, H., & Cui, Y. (2008). Crystalline-Amorphous Core–Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Letters*, 9(1), 491-495. <https://doi.org/10.1021/nl8036323>
- Dunn, J. B., Gaines, L., Sullivan, J., & Wang, M. Q. (2012). Impact of Recycling on Cradle-to-Gate Energy Consumption and Greenhouse Gas Emissions of Automotive Lithium-Ion Batteries. *Environmental Science & Technology*, 46(22), 12704-12710. <https://doi.org/10.1021/es302420z>

- Fan, Y., Zhang, Q., Lu, C. X., Xiao, Q. Z., Wang, X. H., & Tay, B. K. (2013). High performance carbon nanotube-Si core-shell wires with a rationally structured core for lithium ion battery anodes. *Nanoscale*, 5(4), 1503-1506. <https://doi.org/10.1039/C3nr33683b>
- Fears, T. M., Doucet, M., Browning, J. F., Baldwin, J. K. S., Winiarz, J. G., Kaiser, H., . . . Veith, G. M. (2016). 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*, 18(20), 13927-13940. <https://doi.org/10.1039/c6cp00978f>
- Gaines, L., & Nelson, P. (2011). Lithium-Ion Batteries: Examining Material Demand And Recycling Issues *Argonne National Laboratory, Argonne, IL*. <https://doi.org/10.3141/2252-08>
- Gert Berckmans, M. M., Jelle Smekens, Noshin Omar, Lieselot Vanhaverbeke and Joeri Van Mierlo. (2017). Cost Projection of State of the Art Lithium-Ion Batteries for Electric Vehicles Up to 2030. *Energies*, 10(1314). <https://doi.org/10.3390/en10091314>
- Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2010). Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3), 587-603. <https://doi.org/10.1021/Cm901452z>
- Grande, L. (2017). "Li-ion Batteries 2018-2028". Retrieved from <https://www.idtechex.com/research/reports/li-ion-batteries-2018-2028-000557.asp>
- Hatchard, T. D., & Dahn, J. R. (2004). In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(6), A838-A842. <https://doi.org/10.1149/1.1739217>
- Holzappel, M., Buqa, H., Hardwick, L. J., Hahn, M., Wursig, A., Scheifele, W., . . . Petrat, F. M. (2006). Nano silicon for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 52(3), 973-978. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.034>
- Kasavajjula, U., Wang, C. S., & Appleby, A. J. (2007). Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, 163(2), 1003-1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>
- Lee, H. Y., & Lee, S. M. (2004). Carbon-coated nano-Si dispersed oxides/graphite composites as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 6(5), 465-469. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.03.005>
- Lee, J. H., Kim, W. J., Kim, J. Y., Lim, S. H., & Lee, S. M. (2008). Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 176(1), 353-358. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.119>
- Li, X., Gu, M., Hu, S., Kennard, R., Yan, P., Chen, X., . . . Liu, J. (2014). Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes. *Nature Communications*, 5, 4105. <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>
- Lu, C. X., Fan, Y., Li, H., Yang, Y., Tay, B. K., Teo, E., & Zhang, Q. (2013). Core-shell CNT-Ni-Si nanowires as a high performance anode material for lithium ion batteries. *Carbon*, 63, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.038>
- Obrovac, M. N., & Christensen, L. (2004). Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7(5), A93-A96. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>
- Patil, A., Patil, V., Shin, D. W., Choi, J. W., Paik, D. S., & Yoon, S. J. (2008). Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries. *Materials Research Bulletin*, 43(8-9), 1913-1942. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.08.031>
- Sharma, R. A., & Seefurth, R. N. (1976). Thermodynamic Properties of Lithium-Silicon System. *Journal of the Electrochemical Society*, 123(8), C239-C239.
- Shu, J., Li, H., Yang, R., Shi, Y., & Huang, X. (2006). Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 8(1), 51-54. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.08.024>
- Tarascon, J. M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-367. <https://doi.org/10.1038/3510464435104644>

- Wang, G. X., Ahn, J. H., Yao, J., Bewlay, S., & Liu, H. K. (2004). Nanostructured Si-C composite anodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 6(7), 689-692. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2004.05.010>
- Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, I., Yao, Y., McDowell, M. T., . . . Cui, Y. (2012). Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology*, 7(5), 309-314. <https://doi.org/10.1038/Nnano.2012.35>
- Xu, Y. H., Yin, G. P., & Zuo, P. J. (2008). Geometric and electronic studies of Li₁₅Si₄ for silicon anode. *Electrochimica Acta*, 54(2), 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.07.083>
- Yang, L. Y., Li, H. Z., Liu, J., Sun, Z. Q., Tang, S. S., & Lei, M. (2015). Dual yolk-shell structure of carbon and silica-coated silicon for high-performance lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 5, 10908. <https://doi.org/10.1038/srep10908>
- Yi, R., Dai, F., Gordin, M. L., Chen, S. R., & Wang, D. H. (2013). Micro-sized Si-C Composite with Interconnected Nanoscale Building Blocks as High-Performance Anodes for Practical Application in Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(3), 295-300. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200857>
- Yu, C., Li, X., Ma, T., Rong, J., Zhang, R., Shaffer, J., . . . Jiang, H. (2012). Silicon Thin Films as Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries with Effective Stress Relaxation. *Advanced Energy Materials*, 2, 68-73. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100634>
- Zhang, S., He, M., Su, C.-C., & Zhang, Z. (2016). Advanced electrolyte/additive for lithium-ion batteries with silicon anode. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 24-35. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2016.08.003>