T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM PİLLER İÇİN GARNET BENZERİ $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_{(2-z)}Ti_{(z)}O_{12}$ KATI ELEKTROLİT YAPILARIN ELEKTRİK, ELEKTRONİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sevda AKTAŞ

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Aralık-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

LİTYUM PİLLER İÇİN GARNET BENZERİ $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_{(2-z)}Ti_{(z)}O_{12}$ KATI ELEKTROLİT YAPILARIN ELEKTRİK, ELEKTRONİK VE ELEKTROKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sevda AKTAŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ülfet ATAV
İkinci Danışman: Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR

2019, 94 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Ülfet ATAV
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Gültekin ÇELİK
Prof. Dr. Berna GÜLVEREN
Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

Katı hal lityum pilleri, güvenlik sorunlarına yol açan yanıcı sıvı elektrolit içeren ticari lityum-iyon pillerine bir çözüm olarak değerlendirilmektedir. Katı elektrolitler yanıcı olma, zehirli gaz üretme veya sızıntı gibi dezavantajlar içermedikleri için bu güvenlik sorunları ile başa çıkabilirler. Ayrıca, katı elektrolitler yüksek çalışma voltajı sağlayarak, pilin yüksek güce ulaşmasına yardımcı olurlar. Bu tez çalışmasında, tüm katı elektrolitler içinde en umut verici olan garnet-benzeri (LLZO) katı elektrolitler çalışılmıştır. Bu çalışma, lityum iyon iletkenliğini artırmak için LLZO kristalindeki iki farklı atom konumu ve sadece lityum konumları için ikili yer değiştirme stratejisi gibi farklı yaklaşımlar sunmaktadır.

Sentezlenen garnet-benzeri katı elektrolitlerin kristal, elektronik, morfolojik ve elektriksel özelliklerini karakterize etmek için X-ışını difraksiyonu (XRD), X-ışını ince yapı soğurma spektroskopisi (XAFS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılmıştır. Bu tezde çalışılan tüm numuneler arasında en yüksek iyonik iletkenlik değerini ($4.39x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$) $Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$ katı elektroliti göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: enerji depolama, garnet-benzeri katı elektrolitler, katı hal lityum piller, X-ışını ince yapı soğurma spektroskopisi (XAFS)

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INVESTIGATION OF ELECTRICAL, ELECTRONIC AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF GARNET-LIKE $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_{(2-z)}Ti_{(z)}O_{12}$ SOLID ELECTROLYTE STRUCTURES FOR LITHIUM BATTERIES

Sevda AKTAŞ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN PHYSICS

Advisor: Prof. Dr. Ülfet ATAV
Co-Advisor: Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR

2019, 94 Pages

Jury
Prof. Dr. Ülfet ATAV
Prof. Dr. Oğuz DOĞAN
Prof. Dr. Gültekin ÇELİK
Prof. Dr. Berna GÜLVEREN
Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

Solid-state lithium batteries are considered to be a solution against safety problems of conventional lithium-ion batteries which include flammable liquid electrolytes leading to safety problems. Since solid electrolytes are not flammable, do not release toxic gases or cannot leak, they can cope with all the safety issues. Beside, solid electrolytes can supply a high operating voltage that generates a high capacity. In this thesis, garnet-type (LLZO) solid electrolytes which are the most promising one among all solid electrolytes have been studied. In order to enhance the lithium ion conductivity dual substitution for two different sites or only for lithium sites in the LLZO crystal have been investigated.

Crystal, electronic, morphological and electrical properties of the synthesized garnet-type solid electrolytes have been characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption fine structure (XAFS), scanning electron microscope (SEM), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Studies have demonstrated that $Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte has the highest ionic conductivity ($4.39x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$) among the prepared solid electrolytes.

Keywords: energy storage, garnet-type solid electrolytes, solid-state lithium batteries, X-ray absorption fine structure (XAFS)

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Prof. Dr. Ülfet ATAV danışmanlığında ve Tarsus Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR ikinci danışmalığında Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne doktora tez çalışması olarak sunulmuştur.

Doktora eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim değerli danışman hocalarım Prof. Dr. Ülfet ATAV' a ve Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR' e bilgi ve tecrübelerinden yararlanırken göstermiş oldukları hoşgörü, ilgi ve alakadan dolayı teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, Necmettin Erbakan Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Dr. Öğretim Üyesi Yasin Ramazan EKER' e yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Son olarak, bu çalışma konusuna berber başladığım, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, akademik ve insani değerleri ile örnek edindiğim ve en önemlisi çalışma ortamında bana aile sıcaklığı hissettiren Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Anabilim Dalı Öğretim Üyeleri sayın hocalarım Prof. Dr. Gültekin ÇELİK' e ve Doç. Dr. Şule ATEŞ' e tüm desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmam boyunca ve tüm yaşamım boyunca her daim yanımda olan ve desteklerini benden hiçbir zaman esirgemeyen tanıdığım en güçlü kadın olan anneme ve en iyi kalpli adam olan babama özellikle teşekkür ederim.

Sevda AKTAŞ
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. İKİNCİL PİLLERİN TARİHİ **3**

3. KATI ELEKTROLİTLERE GENEL BAKIŞ **6**

4. DENEYSEL TEKNİKLER **10**

4.2. Sentez Teknikleri 10
4.2.1. Katı Hal Tepkime Yöntemi 10
4.3. Karakterizasyon Teknikleri 11
4.3.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD) 11
4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 12
4.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 13
4.3.4. X-Işını Soğurma İnce Yapı Spektroskopisi (XAFS) 17
4.3.4.1. X-Işını Yakın Kenar Soğurma Spektroskopisi (XANES) 22
4.3.4.2. Genişletilmiş X-Işını İnce Yapı Soğurma Spektroskopisi (EXAFS) 22

5. KATI ELEKTROLİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU **25**

5.1. Malzemelerin Sentezi 25
5.2. Malzemelerin Karakterizasyonu 27
5.2.1. Yapısal Analiz Çalışmaları 27
5.2.2. Morfolojik Analizler 28
5.2.3. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri 28
5.2.4. X-Işını Soğurma Spektroskopisi 28

6. GALYUM KATKILI LLZO ($Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$) ELEKTROLİT MALZEMESİNİN YEREL YAPISI VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ **30**

6.1. Yapısal Analiz ve Faz Karakterizasyonu 30
6.2. Morfoloji 32
6.3. AC Empedans Spektroskopisi ve Elektriksel Özellikler 33
6.4. XAFS ile Elektronik Özelliklerin İncelenmesi 36

7. GARNET BENZERİ KATI ELEKTROLİTLERDE ($Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_{2-y}Ti_yO_{12}$) (M= Ga, In) KRİSTAL YAPIYI VE İLETİM MEKANİZMASINI ANLAMAYA YÖNELİK İKİLİ KATKILAMA YÖNTEMİ **43**

7.1. Kristal Yapı Karakterizasyonu 44
7.2. SEM Analizleri 46
7.3. İyonik İletkenlik Özellikleri 47
7.4. Katkılanan Ga ve In atomlarının Yerel Çevrelerinde Oluşturduğu Etkiler 49

8. GARNET BENZERİ KATI ELEKTROLİTLERDE LİTYUM KONUMLARINDA İKİ FARKLI ATOMUN VARLIĞININ LİTYUM İYON MOBİLİTESİNE ETKİSİ 58

8.1. Yapısal Analiz 59
8.2. Morfoloji Çalışmaları 61
8.3. Elektriksel Özellikler 62
8.4. XAFS ile Kristal Yapı ve Yerel Yapı İncelemeleri 65

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 69

KAYNAKLAR 71

ÖZGEÇMİŞ 80

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

$\overset{o}{A}$	Angström
τ_D	durulma zamanı
μ	Li iyon hareketliliği
μ	soğurma katsayısı
a	elektrot alanı
a, c	örgü parametreleri
Al	alüminyum
Al^{+3}	alüminyum iyonu
Ar	argon
Ba	baryum
Bi	bizmut
Bi^{+5}	bizmut iyonu
C	kapasitans
C	karbon
Ca	kalsiyum
Ce	seryum
Cr	krom
Cu	bakır
d	düzlemler arasındaki mesafe
dk	dakika
E	enerji
e	proton yükü
eV	elektronvolt
F	Faraday sabiti
F	Farad
g	gram
Ga	galyum
Ga^{+3}	galyum iyonu
Ge^{+4}	germanyum iyonu
Hf	hafniyum

Hz	Hertz
I	akım
Im(Z)=Z^{II}	empedansın sanal kısmı
In	indiyum
In^{+3}	indiyum iyonu
I_o	akım genliği
K	Boltzmann sabiti
k	dalga numarası
L	indüktans
l	pelet kalınlığı
La	lantan
Li	lityum
Li^+	lityum iyonu
mm	milimetre
MPa	mega paskal
n	yansıma derecesi
Nb	niobyum
n_c	hareketli Li^+ iyonların konsantrasyonu
O	oksijen
^oC	santigrat derece
R	atomlar arası mesafe
R	direnç
R	gaz sabiti
Re(Z)=Z^I	empedansın reel kısmı
rpm	dakikadaki devir sayısı
Ru^{+4}	rutenyum iyonu
S/cm	Siemens/santimetre
Sr	stronsiyum
T	mutlak sıcaklık
Ta	tantal
Ti	titanyum
V	volt
V_o	voltaj genliği
V_T	termal voltaj

W	Warburg elemanı
$Wh.I^{-1}$	watt-saat/litre
$Wh.kg^{-1}$	watt-saat/kilogram
Z	empedans
Z_o	empedans genliği
Zr	zirkonyum
Zr^{+4}	zirkonyum iyonu
α, β, γ	kristaldeki eksenler arasındaki açılar
θ	yansıma açısı
λ	dalga boyu
σ	iletkenlik
ϕ	faz farkı
χ	ince yapı fonksiyonu
χ^2	standart sapmanın karesi
ω	açısal frekans

Kısaltmalar

ara y.	ara yüzey
CNLS	kompleks lineer olmayan en küçük kare uydurma
CPE	sabit faz elemanı
dif.	difüzyon
EIS	elektrokimyasal empedans spektroskopisi
EXAFS	genişletilmiş X-ışını ince yapı soğurma spektroskopisi
FT	Fourier dönüşümü
geo.	geometrik
ILTEK	ileri teknoloji araştırma ve uygulama merkezi
IS	empedans spektroskopisi
LLZO	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LLZTO	$Li_7La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$
PEO	polietilen oksit
RDF	radial dağılım fonksiyonu
SAXS	X-ışını küçük açı saçılması
SEM	taramalı elektron mikroskobu
SPL	Siam Photon Synchrotron laboratuvarı

SXR	yumuşak X-ışını yansıması
tane i.	tane içi
tane s.	tane sınırı
WAKS	X-ışını geniş açı saçılması
XAFS	X-ışını soğurma ince yapı spektroskopisi
XANES	X-ışını yakın kenar soğurma spektroskopisi
XAS	X-ışını soğurma spektroskopisi
XFM	X-ışını floresans mikroskopisi
XRD	X-ışını difraksiyonu
yük t.	yük transferi
$\omega_{maks.}$	maksimum açısal frekans
ω_p	pik frekansı

1. GİRİŞ

Fosil yakıt kaynaklarındaki beklenen düşüş ile son zamanlarda piller, yakıt hücreleri ve güneş hücreleri gibi yeşil enerji depolama ve dönüştürme aygıtları için gelişmekte olan teknolojilere karşı artan bir ilgi bulunmaktadır. Sürekli bir yakıt ve oksitleyici kaynağı gerektiren yakıt hücrelerinin tersine piller kendi kendine yetebilirler. Piller şarj sırasında elektriksel enerjiyi kimyasal enerji olarak depo eden ve deşarj sırasında bu kimyasal enerjiyi tekrar elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal aygıtlardır. Bilinen piller arasında lityum-iyon piller, lityumun en hafif (6.94 *g/mol*) ve en yüksek elektropozitifliğe (-3.04 *V* standart hidrojen elektrotuna göre) sahip olan metal olması nedeni ile en yüksek volümetrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarına sahiptirler (Ren et al. 2015; Tarascon and Armand 2001). Lityum-iyon piller deşarj sırasında iyonların anottan (negatif elektrot) katoda (pozitif elektrot) iletimini sağlayan sıvı elektrolit içermektedir. Şarj sırasında ise elektrik enerjisinin kullanımı ile lityum (Li) iyonları ters yönde harekete zorlanarak anota iletilirler. Etilen karbonat, propilen karbonat, polietilen oksit ve dimetil karbonat gibi organik çözücülerde bazı tuzların ($LiBF_4$, $LiPF_6$ ve $LiCF_3SO_3$) çözülerek hazırlandığı sıvı elektrolitler ile karşılaştırıldığında katı elektrolitler yanıcı olma, korozyon, sızıntı ve buharlaşma gibi riskler içermezler ve elektrotların direkt temasını önleyerek kısa devre oluşumunu engellerler (Tarascon and Armand 2001). Bu nedenle, katı elektrolit kullanan lityum piller organik sıvı elektrolit kullanan ticari pillere göre ömür süreleri daha fazla olan güvenli piller olarak değerlendirilmektedir.

Elektrikli araçların devrimine neden olabilecek güç kaynakları olarak kullanılmak üzere katı hal lityum piller büyük bir gelecek vadettikleri için son yıllarda pil teknolojisi çok önemli bir hal almıştır. Bu nedenle katı hal lityum piller için yeni malzemelerin geliştirilmesi dünya çapında birçok araştırmacının odağı haline gelmiştir. İlk çalışılan garnet benzeri malzemelerden olan $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Nb, Ta) katı elektroliti oda sıcaklığında yüksek bir iletkenlik (10^{-6} $S.cm^{-1}$) göstermiştir (Abbattista et al. 1987; Hyooma and Hayashi 1988; Thangadurai et al. 2003). Geliştirilen Garnet benzeri yapıdaki malzemeler istenen birçok fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduklarından katı hal lityum piller için önemli yer arz etmektedir (Abbattista et al. 1987; Hyooma and Hayashi 1988; Thangadurai et al. 2003).

Buradan yola çıkarak mevcut çalışmada katı hal bataryalarda çok büyük bir önem taşıyan garnet benzeri yeni katı elektrolitlerin sentezlenmesi ve bu katı

elektrolitlerde Li-iyon iletim mekanizmasını anlamak hedeflenmiştir. Bu çalışmada Li-iyon iletkenliğini artırmak için farklı yaklaşımlar kullanılmıştır. İlk yaklaşımda kristaldeki Li-iyon sayısı azaltılarak Li-iyon boşlukları oluşturulmuştur, daha sonra ikili katkı yöntemi kullanılmış ve son olarak Li-iyon konsantrasyonu sabit tutularak Li-iyon boşlukları oluşturulmuştur.

Bu çalışma 9 bölüm olarak düzenlemiştir. 1. bölümde katı Li-iyon pillerin önemi ve tez çalışmasının hedefi, 2. bölümde ikincil pillerin tarihi, 3. bölümde katı elektrolitlerin önemi ve literatür özeti kısaca verilmiştir. 4. bölümde kullanılan deneysel teknikler anlatılmıştır. 5. bölümde katı elektrolitleri üretmek ve karakterize etmek için izlenen deneysel süreçlere ayrıntılı bir şekilde yer verilmiştir. Tez çalışmasında elde edilen bulgular 6., 7. ve 8. bölümlerde ayrıntılı olarak ele alınmıştır. Son bölüm ise sonuçlar ve öneriler kısmına ayrılmıştır.

2. İKİNCİL PİLLERİN TARİHİ

Pillerin keşfi Luigi Galvani'nin 1791'de açıkladığı kurbağa bacağı ile yaptığı deneylere dayanmaktadır. Statik olarak elektrik yüklenmiş bir metal çubuğun kurbağa bacağını hareket ettirmesi Galvani' yi kas ve sinirlerin elektrik kaynağı olduğu fikrine iletmiştir. Fakat Galvani'den sonra deneyleri sürdüren Alessandro Volta, bunun kas hücrelerinin yapısındaki metal iyonlarından ve içerisindeki sıvıdan kaynaklandığını keşfetmiştir. Volta 1800 yılında, bakır ve çinko levhalarını sodyum klorür çözeltisine yerleştirerek ilk pili üretmiştir. Pil teknolojisinde meydana gelen birçok gelişme ile günümüzde piller bilgisayarlar, telefonlar gibi taşınır cihazlarda ve elektrikli araçlarda kullanılmaktadır. Kurşun-asit, nikel-kadmiyum, ve nikel-metal hibrid piller ile karşılaştırıldığında ticari olarak kullanılan Li-iyon piller çok daha yüksek volümetrik (650 $Wh.I^{-1}$) ve gravimetrik (150 $Wh.kg^{-1}$) enerji yoğunluklarına sahiptir (Tarascon and Armand 2001; Zu and Li 2011; Etacheri et al. 2011; Scrosati et al. 2011). Bu nedenle lityum esaslı piller sürekli artan ilgi görmektedir.

Birbirini izleyen ve birçoğu 19. yüzyılda gerçekleşen elektrokimyasal sistemlerin üretilmesi açısından Volta'nın çalışması elektrokimyasal bilim için büyük bir etki yaratmıştır (Trasatti 1999). 1859 yılında Fransız bilim adamı Gaston Plantè ilk şarj edilebilir pil olan kurşun-asit pili üretmiştir (Plante 1859). 1866 yılında ise Fransız mühendis Georges-Lionel Leclanché, günümüzde yaygın olarak kullanılan çinko-karbon pillerin öncüsü olan kendi pilinde negatif elektrot olarak çinko çubuk ve pozitif elektrot olarak ise mangan oksit-karbon karışımı kullanmıştır (Leclanché 1866). Plantè ve Leclanché' nin keşiflerinden sonra İsveçli mühendis olan Waldmar Jungner 1899 yılında şarj edilebilir nikel-kadmiyum pilini icat etmiştir (Scrosati 2011). Tasarım ve inşasındaki yenilikler ile sürekli modifiye edilmelerine rağmen yukarıda bahsedilen bu sistemler, arabalar ve taşınır cihazlar için çok önem arz eden bugünün popüler ticari pillerinin temelini oluşturmaktadır. Leclanché, Jungner ve Planté' nin geliştirdiği sistemlerin temeline dayanan piller o dönemin teknoloji ihtiyaçlarını karşılayabildiği için 100 yıldan uzun bir süre bu alanda çok yenilikler görülmemiştir. 1960' ların sonlarına doğru taşınabilir enerji ihtiyacının doğuşu ile bu durum hızlı bir şekilde değişim göstermiştir. Birim kütle ve birim hacim başına düşen enerji miktarının fazla olduğu ve uzun ömürlü pil ihtiyacı, lityumun kullanıldığı yeni pillerin ortaya çıkışını sağlamıştır. Lityum metalinin su ile uyumlu olmamasından yaygın olarak kullanılan sulu elektrolitlerin yerini genellikle karbonlu organik çözücüde (propilen karbonat,

etilen karbonat vs.) çözülmüş lityum tuzundan oluşan elektrokimyasal kararlı organik elektrolitler almıştır. Çinko tabanlı bataryalardan lityum tabanlı bataryalara geçiş ile elde edilen enerji yoğunluğunda dikkate değer bir artış gözlemlenmiştir. Örnek olarak anot malzemesi olarak lityum ve katot malzemesi olarak ise iyot kullanılan lityum-iyot pilinde, çinko-civa oksit pilinde elde edilenin hemen hemen 5 katı olan 250 $Wh.kg^{-1}$ enerji yoğunluğu elde edilmiştir (Phipps et al. 1986).

Lityum pil teknolojisinin ilk adımında üretilen bütün piller birincil nesil iken bu bataryaların başarısı ikincil nesil tekrar şarj edilebilen pillerin doğuşuna neden olmuştur. Tekrar şarj edilemeyen lityum pillerinde anot malzemesi olarak lityum metali kullanıldığından dolayı deşarj sırasında oluşan lityum iyonlarının teorik olarak şarj sırasında anotta yer alan lityum metaline geri döneceği düşünülmekteydi. Fakat bu tam olarak doğru değildi ve bu durum uzun çevrim sağlayabilecek katot malzemeleri üzerine yoğun bir çalışma ilgisinin oluşmasına sebep oldu. Tekrar şarj edilebilir lityum pil keşfi Whittingham tarafından ara katmanlı elektrotların tanımlanması ile 1978 yılında gerçekleşmiştir (Whittingham 1978). Ara katmanlı elektrotlar tipik olarak lityum iyonunu tersinir olarak kabul edip serbest bırakan bileşikler üzerine temellenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyonun ve çevrim yaşamının devam etmesi için elektrot malzemesinin elektronik (içeriye giren lityum iyonlarının pozitif yük dengesini sağlamak) ve kristal yapının (kristal örgünün çöküşünü engellemek) tersinir değişikliğini garanti etmesi gerekmektedir. Bu gereksinimler değerlik durumunun IV' den III' e geçişi ile lityum iyonlarının değişimini sağlayabilen titanyum sülfat gibi geçiş metal bileşikleri ile karşılanabilir. Bu tür katot malzemelerinin ortaya çıkışı ile ilk ticari şarj edilebilir lityum pil 1970' lerin sonu 1980' lerin başında Amerika' da Exxon Firması tarafından TiS_2 katot malzemesi ve Kanada' da Moli Energy tarafından MoS_2 katot malzemesi ile organik sıvı elektrolit kullanılarak üretilmiştir. Fakat yangın kazalarını içeren bazı işlevsel hatalar bu pillerin uzun ömürlü ve güvenli oluşunu engellemiştir. Bu hatalar anot malzemesi olarak kullanılan lityum metalinin çok aktif olması sebebi ile elektrolit ile çok kolay etkileşime girerek elektrot yüzeyinde pasifleştirici bir tabakanın oluşmasından kaynaklanmaktaydı. Genel olarak katı elektrolit ara yüzü (SEI) olarak adlandırılan bu tabaka lityum iyonları için geçirgen bir özellik gösterir fakat SEI tabakasındaki düzensizlikler şarj sırasında geri dönüşümü olmayan lityum tepkilerine neden olarak pilin ölmesine yol açar (Peled et al. 1995). Kontrol edilemeyen bu durumlar aşırı ısınmalara ve sonuç olarak patlamalara neden olabilmektedir. Böylece yaşam süresini ve güvenliği garantilemek için lityum

depolanmasını minimize edebilecek uygun elektrolitin seçimi ya da lityum metalinin başka bir anot malzemesi ile değişmesi gerekmekteydi. Elektrolit malzemesinin değiştirilmesi yolunda ilk adım 1978 yılında Armand tarafından lityum tuzu ve bir polimerden (lityum triflet ve poli (etilen oksit) (PEO)) oluşan elektrolit kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Armand et al. 1978; Armand et al. 1979). Polimer elektrolit, lityum pili güvenlik sorunlarını tam aşamadığından hiçbir zaman geniş ölçekte ticari olarak kullanılmamıştır. Bu nedenler tekrar şarj edilebilen lityum pillerde anot malzemesi olarak lityumun yerine geçebilecek daha güvenli bir malzeme ihtiyacını doğurmuştur. Bu eksiklik lityum iyonlarını kabul eden anot ile lityum iyonlarını bırakan katot olarak görev yapan iki elektrotun birleşimine dayanan yeni bir yöntem ile giderilmiştir. Şarj sırasında negatif ara yüzeyli elektrot lityum alıcı olarak ve pozitif ara yüzeyli elektrot ise lityum verici olarak görev yapmaktadır. Bu göze içerisindeki Faraday kanunlarına uygun toplam elektrokimyasal süreçte iki ara yüzeyle elektrotlar arasındaki transfer olan lityum sayıları eşittir. Şarj sürecinde gerçekleşen olaylar deşarj sürecinde tersi yönde gerçekleşir ve çevrim tekrarlanmış olur. Bu pillerde lityum iki elektrot arasında gidip gelerek bir salınım hareketi yaptığından dolayı daha sonraları lityum iyon pil olarak adlandırılan bu piller ilk çıkış zamanlarında "lithium rocking chair battery" olarak adlandırılmıştır (Murphy and Carides 1979; Armand 1980; Lazzari and Scrosati 1980; Basu 1981; Lazzari and Scrosati 1984; Auborn and Barberio 1987). 1980 yılında Goodenough tarafından lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) katot malzemesinin üretiminden 10 yıldan daha fazla uzun bir süre sonra 1991 yılında Sony şirketi tarafından ilk ticari lityum-iyon pil, $LiCoO_2$ malzemesi pozitif elektrot ve grafit ise negatif elektrot olarak kullanılarak üretilmiştir (Mizushima et al. 1981; Nagaura and Tazawa 1990). $LiCoO_2$ katot malzemesinin keşfine kadar lityum pillerde böyle bir başarı asla elde edilememişti. Diğer taraftan yıllar içinde çok farklı katot malzemesi geliştirilmiş olsa da ticari olarak üretilen lityum iyon pillerde hala lityum kobalt oksit malzemesi katot malzemesi olarak kullanılmaktadır.

3. KATI ELEKTROLİTLERE GENEL BAKIŞ

Günümüzde ticari olarak kullanılan Li-iyon pillerin çoğu zayıf kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip, sızıntı ve yanıcı olma gibi birkaç güvenlik sorunlarına neden olan organik polimer tabanlı elektrolitler içermektedir. Bu dezavantajlar Li-iyon pil teknolojisinin gelişmesini engellemektedir. Bu nedenle, yeni nesil Li-iyon piller üzerindeki araştırmalar, seramik Li-iyon iletkenlerin elektrolit olarak kullanıldığı katı hal teknoloji üzerine temellenmiştir (Thangadurai et al. 2014; Thangadurai et al. 2015; Zeier 2014). Ayrıca katı hal Li piller var olan güvenlik sorunlarına çözüm olmasının yanında yüksek voltajlarda çalışma imkanı sunarak yüksek güç yoğunlukları sağlayabilirler.

Gelecekte geniş ölçekte enerji depolama uygulamalarında katı hal lityum tabanlı pillerin kullanımı için katı elektrolit malzemelerin oda sıcaklığında yüksek lityum-iyon iletkenliğine ($>10^{-4}$ *S/cm*), ihmal edilebilir elektronik iletkenliğe (Li^+ iyon transfer sayısı 1' e yakın olmalı), geniş elektrokimyasal pencereye (> 6 *V* vs Li^+ /Li), uygun mekanik özelliklere ve fiyata, kolay üretilebilir bir özelliğe, elektrotlara, ısıl işlemlere ve neme karşı kararlı bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Ayrıca anot malzemesi olarak Li metali kullanıldığı durumlarda da katı elektrolit malzemesi Li metaline karşı kararlı bir yapı göstermelidir.

Birçok katı elektrolit aynı anda yukarıda sayılan özelliklerin hepsine sahip olmayabilir. Bu özelliklerin hepsinin önemli olmasının yanında mekanik özellikler elektrot yüzeyleri ile olan teması etkileyeceği için son derece önemlidir. Farklı mekanik özelliklerinden dolayı farklı tip katı elektrolitlerde farklı temas davranışları gözlemlenmektedir. Katı elektrolitler; oksitler, polimerler ve sülfatlar gibi gruplara ayrılabilir. Polimer elektrolitler elastik ve deforme edilebilen özelliklerinden dolayı ilk çevrim boyunca katot malzemesi ile makul bir temasa sahiptir. Fakat daha sonraki çevrimlerde ara yüzeyde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar içi boş oyuklar oluşturmakta ve katot yapısını bozmaktadır (Nakayama et al. 2010). Mekanik yumuşaklık ve deforme edilebilir özelliklerinden dolayı sülfat parçacıkları da şeklini değiştirerek katot ile iyi bir temas sağlayabilir. Buna rağmen, uzun çevrimler boyunca katodun genişleme ve küçülmesinden dolayı zamanla temas kaybı meydana gelmektedir (Koerver et al. 2017). Diğer taraftan, sert seramik doğalarından dolayı oksit katı elektrolitler katot ile en kötü temas özelliklerine sahiptir (Ohta et al. 2013; Ohta et al. 2014). Oksit katı elektrolitlerin iyileştirilebilir kötü temas özelliğinin dışında diğer katı

elektrolitlerin sahip olmadığı onları öne çıkaran başka özellikleri vardır. Birçok katı elektrolit Li-metal anodu ile temasında kararsızdır. Oksit bir malzeme olan garnet benzeri katı elektrolitler ise Li-metaline karşı büyük bir kararlılık gösterirler (Thangadurai et al. 2015; Kotobuki et al. 2010; Kotobuki et al. 2012; Ishiguro et al. 2014). Diğer taraftan yüksek kapasiteli katot malzemelerin tüm kapasitelerinin kullanılabilmesi için yüksek voltaj değerlerine çıkılması gerekmektedir. Bu yüksek potansiyel aralıklarında elektrolit malzemesinin de kararlı kalması gerekmektedir. Sülfat katı elektrolitler ile karşılaştırıldığında oksit katı elektrolitler, yüksek potansiyel aralığında termodinamik olarak daha kararlıdır ve yük ayrışım bölgesinin etkisi bu elektrolitler kullanıldığında daha küçüktür (Miara et al. 2016). Sonuç olarak garnet benzeri oksit katı elektrolitler güvenlik sorunlarını aşmakla kalmayıp yüksek kapasiteli Li metal anotlarının ve yüksek voltaj katotlarının kullanımına imkan vererek daha yüksek enerji ve güç yoğunluklarına ulaşılmasını sağlayabilirler.

Yukarıda anlatılan tüm özelliklerinden dolayı katı elektrolitler arasında en çok gelecek vadeden elektrolitler birim formül başına 3' den fazla Li iyonu içeren garnet olarak adlandırılan oksit malzemelerdir. Bu malzemelerin pek de bilinmeyen ama eşsiz ve en önemli özelliği iyonik iletken olmalarıdır. Genel olarak çalışılan garnet bileşikleri birim formül başına 5 ila 7 Li atomu içerirler, bu nedenle dört yüzlü konumlarda yer alabilecek Li sayısından daha fazla Li içerdikleri için bu malzemeler Li istiflenmiş garnet bileşikleri olarak adlandırılırlar (Cussen 2010).

2003-2007 yılları arasında Thangadurai ve Weppner tarafından toplam iyonik iletkenliği 10^{-6}-10^{-5} $S.cm^{-1}$ olan birkaç seri garnet-benzeri malzemeler ($Li_{5+x}A_xLa_{3-x}M_2O_{12}$ (x = 0-1, A = Ca, Sr, Ba, M = Nb, Ta, Bi) ilk kez hızlı lityum iyon ileten malzemeler olarak çalışılmıştır (Thangadurai et al. 2003; Thangadurai and Weppner 2005b, 2005a; Murugan et al. 2007b). $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ ve $Li_6SrLa_2Bi_2O_{12}$ malzemelerinin toplam iyonik iletkenlikleri $4.0x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ ve $2.0x\ 10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ olarak değerlendirilmiş ve yüksek iletkenlik özelliği gösteren elektrolit olarak uygulamalarda kullanılabileceği rapor edilmiştir (Thangadurai and Weppner 2005a, 2005b; Murugan et al. 2007b). 2007 yılında aynı grup tarafından $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) malzemesi rapor edildikten sonra garnet bileşiklerine olan ilgi hızlı bir şekilde artış göstermiştir (Murugan et al. 2007a). Polikristal LLZO malzemesi 0.31 eV aktivasyon enerjisi ile $3.0x10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ toplam iyonik iletkenliği göstererek oksit elektrolitler arasında cazibeli bir hal almıştır. Yukarıda da bahsedildiği üzere, LLZO malzemesi diğer oksit elektrolitlere göre lityum metaline ve ortam havasına karşı termal ve kimyasal kararlılık

göstermesi, geniş elektrokimyasal çerçeveye ve iyi mekanik güce sahip olması gibi avantajlar göstermektedir (Ni et al. 2012; Wolfenstine et al. 2013). Bu nedenle garnet benzeri malzemelerin kristal yapısı, elektriksel iletkenliği ve lityum iyon iletim mekanizmasını anlamak için bu malzemeler üzerine çalışmalar yoğunluk kazanmıştır.

Saf LLZO malzemesi iki farklı kristal yapıya sahiptir. İlki düşük tavlama sıcaklıklarında oluşan ve *I41/acd* uzay grubuna sahip olan tetragonal faz diğeri ise yüksek sıcaklıklarda oluşan ve *Ia-3d* uzay grubuna sahip olan kübik fazdır (Murugan et al. 2007a; Geiger et al. 2011; Awaka et al. 2009). LLZO malzemesinin kübik fazının Li iyon iletkenliği (10^{-4}–10^{-3} $S.cm^{-1}$, oda sıcaklığında) tetragonal faza göre 100 kat daha büyük olduğundan kübik LLZO katı elektrolitler arasında en çok dikkat çeken malzemedir (Thangadurai et al. 2014; Awaka et al. 2009; Buschmann et al. 2011). LLZO katı elektroliti iyi bir performans göstermesine rağmen sıvı elektrolitlere göre oda sıcaklığında iyonik iletkenliği iki basamak daha küçüktür.

Kübik LLZO katı elektrolitinin Li^+ iyon iletkenliği hareketli yük taşıyıcılarının miktarına, boşluk yoğunluğuna, Li^+ iyonlarının koordinasyon sayılarına (Li^+ iyonunun en yakın komşularının sayısı), Li-O bağının uzunluğu ve gücüne ve numunelerin mikro yapılarına bağlıdır (Zeier 2014; Zeier et al. 2014; Miara et al. 2013). Bu faktörler ise LLZO malzemesine katkılanan katyonlardan güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Sonuç olarak bu malzemelere katyon katkılamak, Li^+ iyon yoğunluğunu ve iyon kanal boyutunu modifiye ettiği için katı elektrolitlerin iyonik iletkenliğini artırmada iyi bir yöntem olduğundan bugüne kadar Nb (Ohta et al. 2011), Ta (Wang and Lai 2012), Ce (Rangasamy et al. 2013), Hf (Gupta et al. 2012), Cr (Song et al. 2014), Ca (Song et al. 2016) gibi çeşitli elementler LLZO malzemesine katkılanmıştır.

Kübik LLZO oda sıcaklığında kararlı olmamasına rağmen Li^+ konumlarında ek boşlukların oluşması ile sonuçlanan Li^+ sayısının indirgenmesine neden olan katyon katkılama yöntemi ile kararlı hale getirilebilir. Bu durum entropiyi artırır ve serbest enerjiyi düşürür (Bernstein et al. 2012). Kübik fazdaki LLZO katı elektrolitinin kararlı hale getirilmesi, Al^{+3} katkılama ile daha önce yapılan çalışmalar ile başarılmıştır (Geiger et al. 2011; Buschmann et al. 2011; Jin and McGinn 2011; Rangasamy et al. 2012; Rettenwander et al. 2014a). Fakat daha sonraları Ga^{+3}, kübik fazı kararlı hale getirmek için en çok çalışılan katyon olmuştur (Allen et al. 2012; Wolfenstine et al. 2012b; Rettenwander et al. 2015; El Shinawi and Janek 2013; Jalem et al. 2015; Afyon et al. 2015). Ga^{+3} ile kararlı hale gelmiş olan LLZO katı elektroliti Al^{+3} ile kararlı hale

gelmiş olan LLZO katı elektrolitinden iki kat daha fazla Li^{+} iletkenliğine (1.3 $mS.cm^{-1}$) sahiptir (Bernuy-Lopez et al. 2014).

Yapılan başka bir çalışmada ise LLZO katı elektrolitin Li^{+} iyon iletkenliği, iyon yarıçapı daha küçük olduğu için Ru^{+4} iyonunun Zr^{+4} iyonunun yerine geçmesi beklenerek Ru^{+4} katkılaması yapılmış ve bu çalışmada en büyük iyonik iletkenlik $Li_7La_3Zr_{1.6}Ru_{0.4}O_{12}$ numunesi için 2.56×10^{-4} $S.cm^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada Zr^{+4} konumları için Ru^{+4} katkısı Li^{+} boşlukları oluşturmadığından kübik fazı kararlı hale getirmek için Ga^{+3} eklenmiştir (Yan et al. 2016).

Diğer bir çalışmada ise Zr^{+4} konumlarına daha büyük iyonik yarıçaplı Bi^{+5} iyonu katkılanarak $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Bi_xO_{12}$ (LLZBO) yapısı elde edilmiş ve birim hücre parametresi değerinin artışı ile LLZO yapısı kararlı hale getirilmiştir (Wagner et al. 2016b).

Fakat bugüne kadar yapılan çalışmalarda Li iyon iletkenliği için istenilen değerlere ulaşılamadığından katyon katkılama çalışmalarına devam edilmektedir. Bu nedenle bu çalışmada Ga yerine In, Zr yerine ise Ti katkılanarak $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_{(2-z)}Ti_{(z)}O_{12}$ katı elektrolitlerinin sentezlenmesi ve Li^{+} iyon iletkenliğinin arttırılması hedeflenmiştir.

Ga ile In aynı sütunda yer almaktadır ve sahip oldukları elektronik durum (iyonizasyon ve elektron karakterleri) benzerdir. Son yörüngelerindeki elektron sayıları dolayısıyla değerlik ve iletkenlik bant karakterizasyonları, atomun elektriksel ve kimyasal özelliklerini belirler. Aynı sayıda değerlik elektronuna sahip olmaları, yerlerine geçecekleri atomun, elektronik anlamda yerini almalarını sağlayacaktır. Ne var ki sahip oldukları farklı kuantum simetrileriyse komşuluk yaptığı lityum iyonlarının çevresiyle olan etkileşmelerini etkileyerek var olan serbestlik derecelerini değiştirecek ve iyon iletkenliğine katkı sağlayacaktır. Örneğin hem Ga ([Ar] $3d^{10}4s^24p^1$) hem de In ([Kr] $4d^{10}5s^25p^1$) için tamamen dolu yörüngeler aynı kuantum simetrilidir. Fakat, hacimleri farklı olan bu atomların içinde bulundukları malzemeler, atomik değişimi kristal yapılarını koruyarak, daha kararlı olabilmek adına farklı elektronik ve kimyasal yapıya geçiş yapmalarına neden olabilecektir. Bu durum ise kristal yapıyı bozmadan elektronik ve kimyasal yapılarının değişikliğinin getirilerini incelemek adına önemlidir. Katkılanan titanyum atomlarının ([Kr] $3d^24s^2$) da zirkonyum atomları ([Kr] $4d^25s^2$) ile aynı değerlilik elektronlarına sahip olması ve iyonik yarıçaplarının uygunluğu titanyum atomlarının zirkonyum atomlarının yerini almasını sağlayacaktır.

4. DENEYSEL TEKNİKLER

Bu bölüm $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_{(2-z)}Ti_{(z)}O_{12}$ katı elektrolitlerinin sentez ve karakterizasyonu için kullanılan deneysel tekniklerin tanıtımı için ayrılmıştır.

4.2. Sentez Tekniği

4.2.1. Katı Hal Tepkime Yöntemi

Katı hal tepkime yöntemi herhangi bir çözücünün yer almadığı başlangıç katı malzemelerinin karışımı kullanılarak yeni polikristal katıların sentezlenmesi için en çok tercih edilen tekniklerden biridir. Başlangıç katı malzemelerin seçimi oluşturulmak istenen ürünün doğasına bağlıdır. Başlangıç malzemeleri istenilen oranlarda tartıldıktan sonra karıştırılır. Az miktarda olan malzemeler için karıştırma işlemi agat bir havan ile yapılabilir. Burada karıştırma işlemini kolaylaştırmak için yeterli miktarda aseton veya alkol gibi uçucu bir sıvı eklenebilir. Fazla miktarda olan toz karışımlarına ise genellikle uzun saatler süren mekanik bir karıştırma yöntemi olan bilyeli öğütücü yöntemi kullanılır. Öğütücü, kendi ekseni etrafında dönen ve bu dönme esnasında öğütme ortamının ve içindeki parçacıkların üzerinde aşındırma ve parçalama performansı sergileyen bir çeşit kavanoz veya silindirdir. Öğütme sırasında dönmenin etkisi ile parçacıkların öğütücü ortamına ve duvarlarına çarpması ile meydana gelen etki ve aşındırma kuvvetleri parçacıkların homojen bir şekilde karışmasını sağlarken aynı zamanda parçacık boyutlarının küçülmesini de sağlar. Katı hal tepkime yönteminde karıştırılan numunelere ısıl işlem uygulamak en son adımdır. Uygulanacak olan ısıl işlem programı başlangıç malzemelerinin formuna ve reaktifliğine bağlıdır. Isıl işlemde yine başlangıç malzemelerinin reaktifliğine bağlı olarak atmosfer kontrolü yapılabilir. Taneler arasındaki bağlantıyı artırdığı için ısıtma işleminden önce peletleme tercih edilir.

4.3. Karakterizasyon Teknikleri

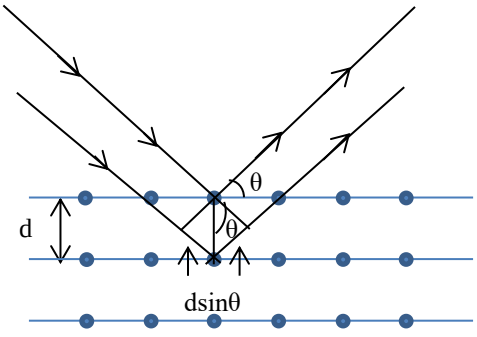
4.3.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

X-ışını toz kırınımı (XRD) maddelerin kristal yapısını belirlemek için kullanılan çok etkili yöntemlerden biridir. XRD, kristale gönderilen X-ışınlarının, kristaldeki atomlarda kırınıma uğrayarak yapıcı girişim oluşturması üzerine temellenir. X-ışınlarının atomlara çarparak saçılması, kristal içerisindeki atomların düzeni hakkında bilgi içeren kırınım desenini verir. Kırınım deseninin oluşabilmesi için atomların periyodik bir düzen içerinde sıralanmış olması gerekir. Cam gibi amorf maddeler periyodik bir düzen içermedikleri için kırınım deseni üretmezler.

X-ışınları, yüksek enerjili elektronların metal bir hedefe çarptığında hedef ile etkileşimi sonucu oluşur. Burada kullanılan hedef genellikle bakır (Cu) metalidir. Üretilen bu X-ışınları, dalga boyu 1.5418 $\mathring{A}$ (CuKα) olan monokromatik bir X-ışını kaynağı oluşturmak için filtrelenerek numuneye doğru gönderilir. Gönderilen X-ışınlarının numune ile etkileşimi, Bragg yasası,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (4.3.1.1.)$$

sağlandığında yapıcı girişim olayını oluşturur. Burada, n, λ, d ve θ sırası ile yansıma derecesi (tam sayı), gelen X-ışınlarının dalga boyu, kristalin düzlemleri arasındaki mesafe ve yansıma açısıdır.



Şekil 4.3.1.1. Bir kristale gelen ve yansıyan X-ışınları

Bu yasa, kristal bir numune içerisinde X-ışını kırınımının yansıma açısı ve düzlemler arasındaki bağıntıyı verir. Kırınıma uğrayan X-ışınları saptanarak kırınım pikleri

belirlenir. Bu kırınım piklerinin düzlemler arasındaki mesafeye çevrilmesi kristalin belirlenmesini sağlar. Çünkü her kristal kendisine özgü düzlemler arası mesafeye sahiptir. Kristalin belirlenmesi genellikle standart referans kırınım desenleri ile karşılaştırılarak yapılır.

4.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu katı numunelerin yüzey morfolojisi, kimyasal bileşeni belirlemek için kullanılan güçlü ve çok yönlü bir görüntüleme tekniğidir. Tüm bu özellikler iletken numune üzerine gönderilen elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucu oluşan farklı sinyallerin farklı dedektörler tarafından algılanıp yüksek kontrastlı görüntülere çevrilmesi ile belirlenir. Elektron kaynağı tarafından üretilen elektronlar hızlandırılarak elektromanyetik lenslere gönderilir ve bu lensler ile yoğunlaştırılarak numune üzerine odaklanılırlar. Saptırıcı bobinler sayesiyle de elektronlar numunenin belirlenen bir bölgesini tararlar. Elektron madde etkileşimi sonucu; geri saçılan elektronlar, ikincil elektronlar ve karakteristik X-ışınları gibi farklı sinyaller oluşur. Elektron demeti ve numune arasındaki elastik çarpışmalar sonucu geri saçılan elektronlar ve elastik olmayan çarpışmalar sonucu numunenin kendisinden kaynaklanan ikincil elektronlar farklı dedektörler tarafından algılanarak SEM görüntülerinin oluşturulmasında kullanılır. Geri saçılan elektronlar numunenin daha derin bölgelerinden kaynaklanırken ikincil elektronlar numunenin yüzeyinden kaynaklanır. Bu nedenle her iki görüntü farklı bilgiler içerir. Geri saçılan elektron görüntüsü atom numaralarındaki farklılığa hassastır, örneğin daha büyük bir atom olduğunda numune daha parlak görüntülenecektir. İkincil elektronlar yüzeyden geldikleri için ise de yüzey morfolojisinin net olarak elde edilmesi için daha elverişlidir. X-ışınları, gelen elektronların numunedeki atomların farklı yörüngelerinde bulunan elektronlar ile yaptığı elastik olmayan çarpışmalar sonucu oluşur. Yörüngede kararsız hale geçen elektronlar daha düşük enerji seviyelerine inerken belirli dalga boylarında X-ışını yayınlarlar. Her bir madde kendisine özgü X-ışını ürettiği için, üretilen karakteristik X-ışınlarının enerjileri saptanarak numunenin bilinmeyen elementel analizi yapılır.

4.3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) metallerin korozyonu, elektrot yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon ve desorpsiyon süreçleri, maddelerin elektrokimyasal sentezi, reaksiyon kinetiği, pil ve süperkapasitör gibi enerji depolama sistemlerinde iyonların hareketliliği gibi çalışma alanlarında kullanılmaktadır. Diğer taraftan empedans spektroskopisi (IS) maddelerin ve bu maddelerin elektriksel iletken elektrotları arasında oluşan ara yüzeylerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan çok güçlü bir metottur. IS iyonik, yarı iletken, elektronik-iyonik karışık iletken ve hatta yalıtkan (dielektrik) gibi katı veya sıvı maddelerin hacimsel ve ara yüzeysel bölgelerindeki bağlı veya hareketli yüklerin dinamiğinin incelenmesinde kullanılabilir. Empedans ölçümleri geniş bir frekans aralığında gerçekleştirilir ve malzemelerin farklı bölgeleri elektriksel durulma zamanlarına (zaman sabiti) göre karakterize edilir.

Belirli bir sistemin elektrokimyasal davranışını değerlendirmek için, o sistemin elektrotlarına genellikle bir elektriksel uyarıcı (voltaj veya akım) uygulanır ve sistemin vermiş olduğu yanıt (oluşan akım veya voltaj) incelenir. Empedans spektroskopisinde farklı elektriksel uyarıcılar kullanılmakla birlikte, en yaygın ve standart olan yaklaşım, sisteme tek frekanslı bir voltaj uygulayarak o frekans değerinde oluşan cevabın analog devre veya Fourier dönüşüm analizlerini yaparak, akımın faz kaymasını ve genliğini veya akımın reel ve sanal kısımlarını ölçmektir. Ticari elektrokimyasal empedans analizörleri, belirlenen frekans aralıklarında otomatik olarak empedansı frekansın bir fonksiyonu olarak kolaylıkla ölçebilmektedir.

Gerçek elektrot-madde sistemlerinin çoğu lineer olmayan sistemlerdir. Bu sistemler için empedans ölçümlerinin kullanışlı ve anlamlı olabilmesi için tüm sistemin uygulanan voltaja cevabı elektriksel lineer olması gerekmektedir. Sistemin cevabının elektriksel lineer olması, iki farklı sinyalin ayrı ayrı veya aynı anda uygulandığında sistemin vermiş olduğu cevabın aynı olmasını gerektirir. Uygulanan voltaj veya akım çok büyük olduğunda katı ve sıvı elektrokimyasal sistemler özellikle ara yüzeysel bölgelerde güçlü bir şekilde lineer olmayan davranış gösterirler. Diğer taraftan, uygulanan voltajın genliği V_0, termal voltajdan,

$$V_T = RT / F = kT / e \qquad (4.3.3.1.)$$

küçük (oda sıcaklığında, $V_T = 25\ mV$) olduğu sürece sistemin davranışının lineer olduğu gösterilebilir. Burada *k*; Boltzmann sabiti, *T*; mutlak sıcaklık, *e*; proton yükü, *R*; gaz sabiti ve *F*; faraday sabitidir (Barsoukov and Macdonald 2005).

Kompleks bir fonksiyon olduğunda empedans (*Z*) olarak ifade edilen direnç (*R*), Ohm kuralına göre uygulanan voltajın akıma oranı olarak aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$R = \frac{V}{I} \qquad (4.3.3.2.)$$

Sisteme tek frekanslı, $f = \omega / 2\pi$ monokromatik bir sinyal,

$$V(t) = V_0 \sin(\omega t) \qquad (4.3.3.3.)$$

uygulandığında oluşan akım,

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t - \phi) \qquad (4.3.3.4.)$$

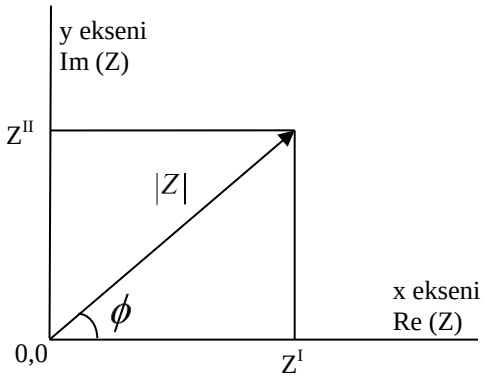
şeklinde verilir. Burada, V_0, I_0; voltaj, akım genlikleri, ω; açısal frekans, f; frekans, ϕ; voltaj ve akım arasındaki faz farkıdır. Sistem omik davranış gösteriyorsa faz farkı sıfırdır. Elektrokimyasal bir sisteme denklem 4.3.3.3' deki gibi bir voltaj uygulandığında Ohm kuralına göre sistemin empedansı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$Z(\omega) = \frac{V_t}{I_t} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t - \phi)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t - \phi)}} = Z_o e^{i\phi} \qquad (4.3.3.5.)$$

Empedans faz farkını içeren bir fonksiyon olduğu için dirence göre daha genel bir kavramdır. Eksenleri dik olan bir sistemde düzlemsel bir vektörün büyüklüğü ve yönü eksenler boyunca olan a ve b bileşenlerinin vektörel toplamları ile ifade edilebilir. Bu durumda vektör aşağıdaki gibi kompleks bir sayı ile tanımlanmış olur.

$$Z = a + jb \qquad (4.3.3.6.)$$

Burada, $j = \sqrt{-1}$ sanal sayıyı göstermektedir. Böylece Z' nin reel kısmı olan a, x ekseni yönünde iken sanal kısmı b ise y ekseni yönündedir. Bir vektör niceliği olan empedans, $Z(\omega) = Z^{'} + jZ^{''}$ dik koordinat sisteminde aşağıdaki şekildeki gibi gösterilebilir.



Şekil 4.3.3.1. Dik koordinat sistemi kullanılarak düzlemsel bir vektör olarak çizilen empedans, Z

Bu durumda reel ve sanal kısımlar, faz açısı ve empedans büyüklüğü sırası ile aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\mathrm{Re}(Z) = Z^{'} = |Z|\cos(\phi) \text{ ve } \mathrm{Im}(Z) = Z^{''} = |Z|\sin(\phi) \qquad (4.3.3.7.)$$

$$\phi = \tan^{-1}(Z^{''} / Z^{'}) \qquad (4.3.3.8.)$$

$$|Z| = \left[(Z^{'})^2 + (Z^{''})^2\right]^{1/2} \qquad (4.3.3.9.)$$

Empedans yukarıda belirtildiği üzere genellikle frekansa bağlıdır. Bir elektrokimyasal sistem içerisindeki kütle taşınımı, kimyasal reaksiyonların hızı, korozyon, dielektrik özellikler, kusurlar ve mikro yapı gibi farklı kimyasal süreç veya fiziksel bölgeler, direnç, kapasitör, indüktans ve Warburg (*W*) elemanı gibi farklı devre elemanları ile tanımlanabilir. Faz farkı sıfır, $\phi = 0^o$ olduğunda, empedans dirence eşittir ve frekanstan bağımsızdır. Bir kapasitans (*C*) veya indüktans (*L*) için ise voltaj ve akım arasındaki faz farkı sırası ile $\phi = -90^o$ ve $\phi = 90^o$ şeklindedir.

$$Z_R = R \qquad (4.3.3.10.)$$

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \qquad (4.3.3.11.)$$

$$Z_L = j\omega L \qquad (4.3.3.12.)$$

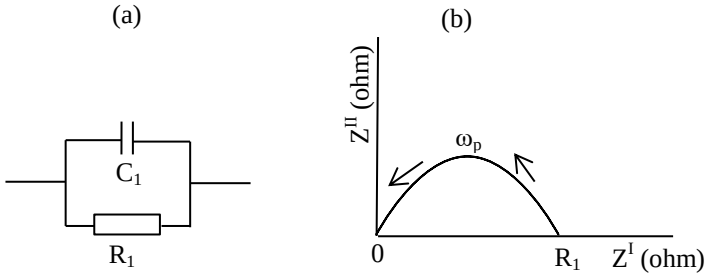
Deneysel olarak elde edilmiş bir empedans verisi, fiziksel bir teori üzerine temellenmiş model ile analiz edilebileceği gibi yukarıda tanımlanan devre elemanları veya daha kompleks elamanların yer aldığı eş değer devre ile de analiz edilebilir. Her iki durumda da kompleks lineer olmayan en küçük kare uydurma (CNLS, complex nonlinear least squares fitting) yöntemi kullanılarak deneysel veri tahmin edilen veri ile karşılaştırılır (Barsoukov and Macdonald 2005).

İdeal bir sistemin eş değer devresi, direk olarak bir direnç, kapasitör veya indüktansın farklı kombinasyonları ile verilebilirken, faz açısının 45^o ve 90^o arasında olduğu ideal olmayan sistemler için daha karmaşık devre elemanları tanımlanır. Ölçüm altındaki sistemin homojensizliği ve kusurları gibi fiziksel özelliklerinden dolayı sistemdeki yük ayrışımları mükemmel bir şekilde oluşmamaktadır ve bu durumda bir kapasitör ile yer değiştiren sabit faz elemanı (*CPE*) tanımlanmaktadır. Böyle bir kompleks elemanın empedansı aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \qquad (4.3.3.13.)$$

Burada, Q birimi $S.s^n$ olan kapasitans ile bağlantılı sayısal bir değerdir. Sabit bir sayı olan n; 0 ve 1 aralığında değerler alabilir. Z_{CPE} ; n=1 iken ideal bir kapasitörü, n=0 iken ideal bir direnci ve n=0.5 iken iyon difüzyonu ile ilgili bir terim olan Warburg elemanını ifade eder (Haile et al. 1998).

Şekil 4.3.3.2.' de empedans spektroskopisinde çok yaygın olarak kullanılan RC devresi ve bu devreye uygulanan bir sinyal sonrası devrenin vermiş olduğu yanıt kompleks düzlemde Nyquist grafiği ile verilmektedir.



Şekil 4.3.3.2. (a) RC devresi (b) RC devresine ait empedans verisinin Nyquist grafiği, ok yönü frekansın artış yönünü göstermektedir

Bir ölçüm hücresindeki herhangi bir elektrot-madde sistemi bir geometrik kapasitansa, $C_{geo.} = C_1$ ve ona paralel bir hacimsel (tane içi) (bulk) dirence, $R_{\tan ei.} = R_1$ sahiptir. Bu elemanlar kullanılan maddenin dielektrik durulma zamanını (kararlılığa varma zamanı),

$$\tau_D = R_1 C_1 \qquad (4.3.3.14.)$$

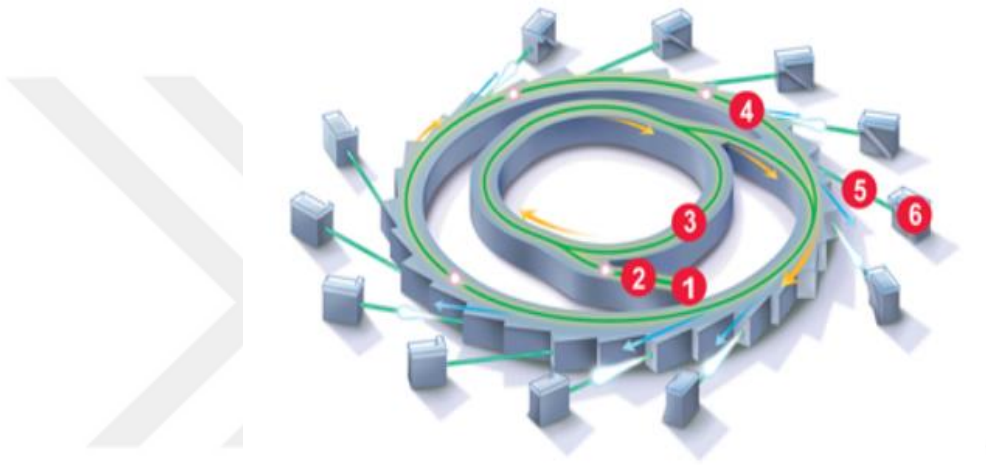
denklem 4.3.3.14.' deki gibi verir. τ_D, genellikle o kadar küçüktür (< 10^{-7} s) ki en yüksek açısal frekans, $\omega_{maks.}$ uygulandığında $\omega_{maks.}\tau_D << 1$ şartı gerçekleşir ise şekil. 4.3.3.2. (b)' deki empedans eğrisinin çok küçük bir bölümü gözlenir veya hiç bir şey gözlenmez. Sadece $\omega_{maks.}\tau_D >> 1$, olduğu durumlarda, şekil 4.3.3.2. (b)' deki pik frekansı ω_p, $\omega_p\tau_D = 1$ şartını sağlar ve hemen hemen şekildeki tüm eğri elde edilmiş olur. Ayrıca, tane içi direnç her zaman madde içerisinde çok düzgün bir şekilde dağılmamaktadır (özellikle tek kristaller için). Tane içi direncin madde içerisinde homojen olduğu zamanlarda devrenin yanıtı Z düzleminde basıklaşmış ve merkezi x ekseninin aşağısında yer alan bir yarı çember olarak karşımıza çıkar.

4.3.4. X-Işını Soğurma İnce Yapı Spektroskopisi (XAFS)

X-ışını soğurma spektroskopisi (XAS, literatürde X-ışını soğurma ince yapı (XAFS) olarak da adlandırılmaktadır) bir madde içerisinde belirlenen atomların çevresindeki yerel yapının atomik ve moleküler ölçekte çalışılmasını sağlayan sinkrotron radyasyonuna dayalı güçlü bir tekniktir. Sinkrotron radyasyonu oldukça güçlü X-ışını kaynağıdır. Bu X-ışınları sinkrotron laboratuvarında çember şeklindeki hızlandırıcılarda dönerek dolaşan yüksek enerjili elektronlar tarafından üretilir.

Radyasyonun oluşması hareket eden elektronun yön değiştirmesi durumunda enerji yayınladığı fiziksel bir olaya bağlıdır. Eğer elektronlar yeteri kadar hızlı ise yön değiştirdikleri durumda yayınlayacağı enerjinin dalga boyu, X-ışınları dalga boyundadır.

Aşağıdaki şekilde bir sinkrotron laboratuvarının kısımları yer almaktadır. Numara ile belirtilmiş yerler sırası ile elektron tabancası (1), lineer hızlandırıcı (2), güçlendirici halka (booster ring) (3), depolama halka (storage ring) (3), deney odasına yönlendiren ışın yolu (beamline) (5) ve deney odası (end station) (6) olarak adlandırılır.

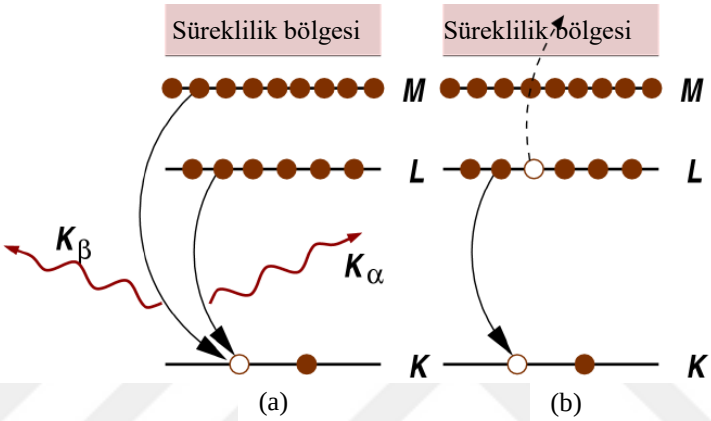


Şekil 4.3.4.1. Bir sinkrotron laboratuvarının kısımları

Sinkrotronun merkezinde üretilen elektronlar lineer hızlandırıcılarda ışık hızına oldukça yakın hızlara kadar hızlandırılırlar. Buradan güçlendirici halkaya aktarılan elektronların enerjileri artırılarak sinkrotronun en dış halkası olan depolama halkasına gönderilirler. Depolama halkasında dönerek dolaşan elektronlar birkaç seri odaklama, bükme ve dalgalandırıcı mıknatıslarından geçerler. Bükme mıknatıslarından geçen elektronlar hareket yönlerine teğetsel olarak X-ışınları yayınlarlar. Yayınlanan bu X-ışınları depolama halkasının etrafındaki her biri özel bir teknik (XAS, SAXS, WAXS, SXR, XFM) için düzenlenmiş deney odalarına yönlendirilir.

XAFS tekniği çalışılan atomun çekirdek elektronlarının bağlanma enerjisine yakın olan enerjilerde X-ışını soğurma katsayısının salınımlarının gözlemlenmesi üzerine temellenmiştir (Newville 2014). XAFS, bir numune içerisindeki bir atom üzerine gönderilen X-ışını fotonunun soğurulması ve sonuç olarak iç yörüngede bulunan elektronun serbest kalması ile açıklanan fotoelektrik etkiye dayanan kuantum

mekaniksel bir olaydır. X-ışını soğurma olayında kararsız hale geçen atomun izleyeceği iki süreç vardır. Birincisi, daha yüksek enerjili çekirdek elektronunun daha içerde bulunan boş elektron seviyelerini X-ışını yayınlayarak doldurduğu floresans olayıdır. İkinci süreç, daha yüksek bir enerji seviyesinden boş elektron seviyesine düşen elektron ile ikinci bir elektronun numunenin dışına yayılması olayı olan Auger etkisidir. Sert X-ışınları (> 2 *keV*) bölgesinde X-ray floresans olayının, Auger etkisine göre olma olasılığı daha yüksektir. Fakat daha düşük enerjilerde Auger süreci daha baskındır. Her iki süreç de soğurma katsayısı μ' nün ölçülmesinde kullanılır (Newville 2004).



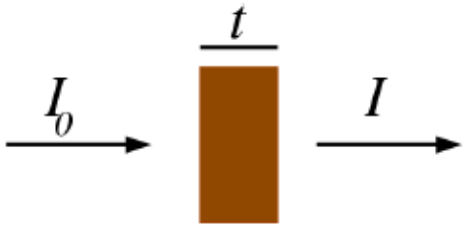
Şekil 4.3.4.2. Kararsız durumun kararlı hale geçişi, (a) X-ray floresans süreci ve (b) Auger etkisi

XAFS geçirimli, floresans verimli ve toplam elektron verimli mod olmak üzere 3 modda ölçülebilir. Bu üç algılama mekanizmasını kullanarak farklı derinliklerdeki bilgi elde edilir. Geçirimli moddaki XAFS, X-ışınlarının numune üzerinden geçmeden önce ve geçtikten sonraki akı yoğunluğunun inceleneceği bir biçimde tasarlanmıştır, dolayısı ile geçirimli moddaki XAFS numunenin tamamı hakkında bilgi içerir. Toplam elektron verimli mod birkaç nanometre derinliğe kadar daha çok yüzeye duyarlı iken, floransans verimli mod yaklaşık olarak birkaç yüz nanometre olmak üzere daha derinlerden bilgi sağlayabilir (Frazer et al. 2003; Abbate et al. 1992; Kawai et al. 1994; Stöhr et al. 1984; Erbil et al. 1988; Xu et al. 2017; Yano and Yachandra 2009; Shikano et al. 2011).

X-ışını soğurma sürecinden bahsedildiğinde, Beer yasasına göre X-ışınlarının soğurulma olasılığını veren soğurma katsayısı, μ göz önüne alınır.

$$I = I_o e^{-\mu t} \qquad (4.3.4.1.)$$

Burada, I_o bir numune üzerine gönderilen X-ışını yoğunluğu, t, numunenin kalınlığı ve I numune üzerinden geçen X-ışının yoğunluğudur.



Şekil 4.3.4.3. X-ışını soğurma ölçümü, I_o yoğunluğundaki X-ışınları t kalınlığındaki numune içinden geçer ve I yoğunluklu X-ışınları olarak çıkar

Soğurma katsayısı; X-ışınının enerjisine, E, numunenin yoğunluğuna, ρ, atom numarasına, Z ve atom kütlesine, A, bağlı olan enerjinin düzgün bir fonksiyonudur.

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{AE^3} \qquad (4.3.4.2.)$$

Daha önce bahsedildiği gibi, soğurma katsayısı geçirimli, floresans ve toplam elektron verimli modda ölçülebilir. Her üç durumda ölçülen soğurma katsayısı farklı ifade edilir. Geçirimli modda, enerjiye bağlı olarak ölçülen soğurma katsayısı aşağıda verilmektedir.

$$\mu(E) = \log(I_o / I) \qquad (4.3.4.3.)$$

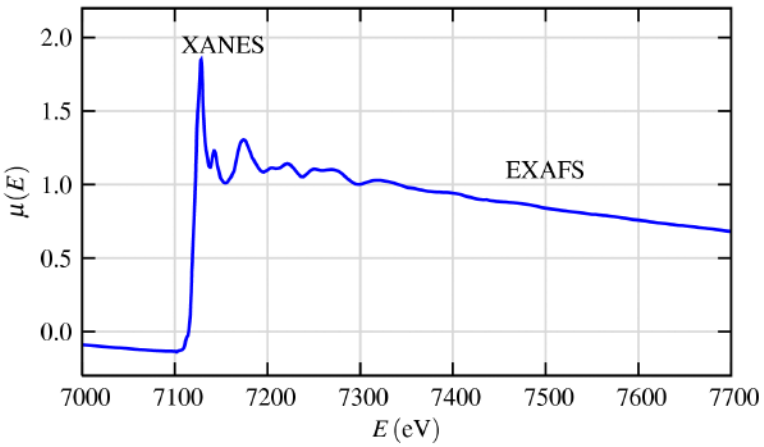
X-ray floresans veya toplam elektron verimli (Auger etkisi) modda ise soğurma katsayısı aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\mu(E) \propto I_f / I_o \qquad (4.3.4.4.)$$

Burada, I_f gözlenen floresans ışınının (ya da yayılan elektronların) yoğunluğudur (Newville 2004).

XAFS spektrumu enerji aralığına göre X-ışını yakın kenar soğurma spektroskopisi (XANES) ve genişletilmiş X-ışını ince yapı soğurma spektroskopisi (EXAFS) olmak üzere iki farklı bölgeye ayrılır (Xu et al. 2017; Yano and Yachandra 2009). XANES, çalışılan elementin oksidasyon durumuna ve yakın çevresine hassastır.

Buradaki bilgi genellikle soğurma kenarının konumu ve şekli analiz edilerek elde edilir (Shikano et al. 2011; Piao et al. 2014; Yang et al. 2012; Glaser et al. 2000). Diğer taraftan EXAFS spektrumu aktif atomun en yakın komşuları, en yakın komşularında bulunan atom, iyon ya da molekül sayısı ve komşu atomların türleri ile ilgili bilgi içeren yerel yapısının belirlenmesinde kullanılır (Tsai et al. 2004; Ravel and Newville 2005; Yoon et al. 2003). Ayrıca elementel özgünlüğü ve atomik hassasiyeti XAFS tekniğini sadece kristaller için değil amorf sistemler, hücreler, çözeltiler, sıvılar ve hatta moleküler gazlar gibi uzun aralıklarda öteleme düzenine sahip olmayan veya çok az sahip olan sistemler için de elverişli yapmaktadır. Bu çeşitlilik XAFS tekniğinin fizik, kimya, biyoloji, biyofizik, tıp, mühendislik ve malzeme bilimi gibi birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır. Batarya konusunda ise XAFS, kimyasal süreçler boyunca elektrot ve elektrolit malzemelerinde meydana gelen değişiklikleri çalışmak için özellikle tercih edilmektedir (Newville 2004). XAFS' da ölçülen temel fiziksel nicelik olan X-ışını soğurma katsayısı μ(E), X-ışını enerjisinin (E) bir fonksiyonu olarak X-ışınlarının ne kadar güçlü soğurulduğunu tanımlar. Genellikle enerji arttıkça X-ışınları numunenin içerisinden daha kolay bir şekilde geçebileceği için, soğurma katsayısı azalmaktadır. Diğer taraftan, madde içerisindeki atomların kendi karakteristik enerji seviyelerinde, soğurma katsayısında ani bir artış gözlemlenir. Bu ani artış, numune üzerine gelen X-ışını foton enerjisinin, incelenen elementin çekirdek elektronlarını bir üst seviyeye çıkarması için yeterli olduğu durumda meydana gelir. Gözlemlenen bu pik soğurma kenarı olarak adlandırılır. Şekil 4.3.4.4.' de aşağıda ayrıntılı bir biçimde anlatılan XAFS spektrumunun kısımlarını da görmek için demir oksit (FeO) bileşiği için deneysel bir dataya yer verilmiştir (Newville 2004).



Şekil 4.3.4.4. FeO malzemesinin K- kenarı XAFS spektrumu

4.3.4.1. X-Işını Yakın Kenar Soğurma Spektroskopisi (XANES)

XANES spektrumu, XAFS spektrumunun soğurma enerjisi altındaki 20-30 *eV* ile soğurma tepe noktası sonrasındaki 40-50 *eV* enerji aralığındaki bölgeyi kapsar. Diğer taraftan EXAFS spektrumu soğurma kenarının 40-50 *eV* yukarısında başlayarak uzayan bölgeyi kapsar. XANES bölgesi, kenar enerji konumu, XANES spektrumunun şekli ve ilk kenar özellikleri ile ilgili bilgileri içerir. Oksidasyon durumları bilinen referans bileşenler kullanılarak, incelenen atomun oksidasyon durumu çoğunlukla spektrumda bükülme noktası (eğrideki ilk pik) olarak seçilen kenar enerji konumu ile belirlenir. Bir örnek ile açıklamak gerekirse, büyük iyonizasyon durumunda olan bir atomda perdeleme etkisi daha az olacağından bu atomdan bir çekirdek elektronu koparmak için daha büyük X-ışını enerjisi gerekmektedir. Böyle bir durumda kenar enerji konumu, spektrumda yüksek enerjilere doğru kayacaktır. XANES spektrumunun şekli, merkez soğurma atomunun etrafındaki yerel geometrik yapıya hassastır. Foton soğurucu atomun çevresindeki atomlar ile etkileşimi bazen XANES spektrumunun soğurma kenarında sistemin elektronik yapısını yansıtan omuz özelliklerini ortaya çıkarır. İlk kenar özellikleri ise incelenen atomun koordinasyon çevresine duyarlıdır. Örnek vermek gerekirse, ilk kenar piki (*1s - 3d* geçişinden dolayı) sıklıkla *3d* geçiş metallerinin K-kenarı spektrumunda görülür. Simetrik olmayan bir kimyasal çevreden dolayı oluşan kuadrupol çiftleniminden ve (veya) *2d-4p* orbital enerjilerinin üst üste gelmesinden dolayı ilk kenar piki yoğunluk kazanır (de Groot et al. 2009). Genellikle pik yoğunluğu geometrinin sekizyüzlü, kare piramit ya da dörtyüzlü olduğu durumlarda farklılık gösterir. Bu nedenle, ilk kenar pikleri geometriyi inceleme için kullanılabilir.

4.3.4.2. Genişletilmiş X-Işını İnce Yapı Soğurma Spektroskopisi (EXAFS)

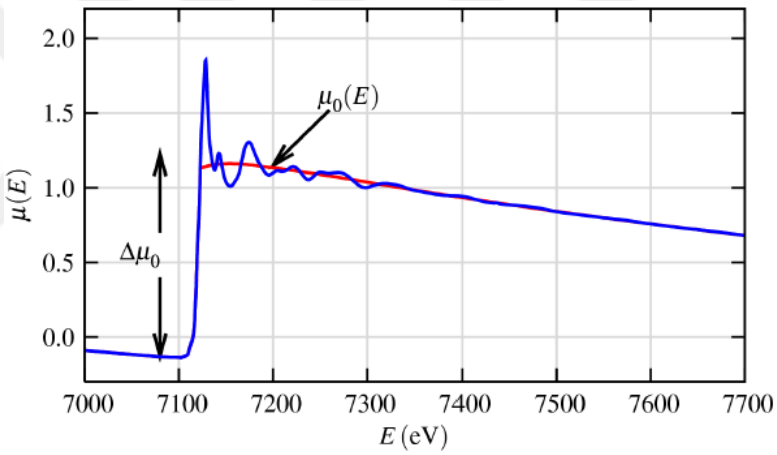
XANES spektrumundan elde edilen yerel geometrik ve elektronik yapıya ek olarak, EXAFS merkez atomun etrafındaki yerel yapı ile ilgili daha fazla bilgi içerir. Belirli enerjilerdeki X-ışınları numune tarafından soğurulduğunda kararsız duruma geçen elektronlar, yakın komşu atomlar tarafından saçılarak yapıcı veya yıkıcı girişim yaparlar. Yakın komşulardan saçılarak girişim yapan elektronların soğurma kenarının yukarısında oluşturduğu salınımlar saçılmanın gerçekleştiği atomlar ve soğurmayı yapan atomlar arasındaki mesafeleri karakterize etmek için kullanılır. EXAFS datası

analiz edilerek incelenen atomun etrafında bulunan komşu sayısı, atomlar arası mesafe ve geometri gibi yerel çevre tam olarak belirlenebilir. Ayrıca iyi kristalize olmuş sistemlerde bağ uzunlukları da tam olarak belirlenebilmektedir.

Soğurma kenarının yukarısında gerçekleşen salınımları ele alan EXAFS ince yapı fonksiyonu, $\chi(E)$ aşağıdaki gibi verilir.

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_o(E)}{\Delta\mu_o(E)} \qquad (4.3.4.2.1.)$$

Burada $\mu(E)$ ölçülen soğurma katsayısı, $\mu_o(E)$ izole atomun soğurmasını gösteren düz arka plan fonksiyonu ve $\Delta\mu_o$ eşik enerji değerinde (E_o) soğurmadaki sıçramadır (Şekil 4.3.4.2.1).



Şekil 4.3.4.2.1. FeO için XAFS

EXAFS, soğurma sürecinde oluşan foto elektronların dalga davranışları ile daha iyi anlaşılmaktadır. Bu nedenle, X-ışını enerjisinin foto elektronunun dalga sayısı, k ($1/\mathrm{\AA}$), cinsinden ifade edilişi yaygındır.

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_o)}{\hbar^2}} \qquad (4.3.4.2.2.)$$

Burada, E_o soğurma kenarının enerjisi ve m elektron kütlesidir. Böylece EXAFS için başlıca nicelik olan $\chi(E)$, foto elektron dalga numarasının salınımlarının bir fonksiyonu olarak ifade edilir, $\chi(k)$ ve EXAFS denklemi olarak adlandırılır.

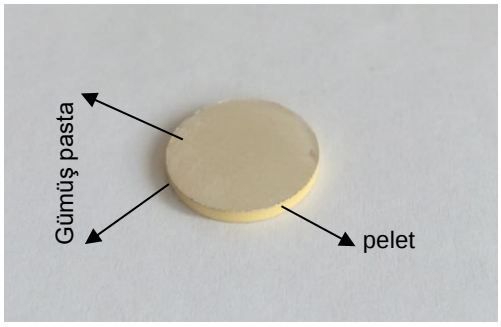
$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^{\,2}} \sin[2kR_j + \delta_j(k)] \qquad (4.3.4.2.3.)$$

Burada *f(k)*, saçılma genliği, *δ(k)*, faz kayması, *N*, komşu atomların sayısı, *R*, komşu atoma olan uzaklık ve σ^2, komşular arasındaki mesafedeki düzensizliktir.

5. KATI ELEKTROLİTLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

5.1. Malzemelerin Sentezi

Bu çalışma içerisinde yer alan numuneler katı hal tepkime yöntemi ile üç adımda hazırlanmıştır. Sentez için Li_2CO_3 (yüksek sıcaklıklarda buharlaşan lityum oranını dengelemek için belirlenen miktarın % 10 fazlası karışıma eklenir), La_2O_3, ZrO_2, TiO_2, In_2O_3 ve Ga_2O_3 (%99.9 saflık) bileşikleri istenen stokiyometrik oranlarda tartılarak Retsch PM100 bilyeli öğütücü ile 12 saat boyunca 200 *rpm* hızla öğütülmüştür. Daha sonra tozlar alümina kroze içine alınarak 500^oC' de 6 saat boyunca fırınlanmıştır. İkinci adımda öğütme işlemi 6 saat olarak tekrar edilmiş ve tozlar 900^oC' de 12 saat boyunca ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Son olarak, fırından çıkarılan tozlar 4 saat daha öğütülerek pelet haline getirilmiştir. Tozları 0.9-1 *mm* kalınlığında ve 12 *mm* çapında pelet haline getirmek için 43 *MPa* basınç 3 dakika süre ile uygulanmıştır. Pelet haline getirilen numuneler son olarak 1100^oC' de 24 saat boyunca fırınlanmıştır. Elektriksel ölçümleri gerçekleştirmek için hazırlanan peletlerin her iki yüzeyi de gümüş pasta ile kaplandıktan sonra gümüş pasta içerisindeki inorganik çözücüleri uzaklaştırmak için, peletler 600^oC' de 1 saat boyunca fırında bekletilmiştir.



Şekil 5.1. Empedans ölçümünden önce hazırlanan gümüş kaplanmış peletin gösterimi

XRD, SEM ve XAFS gibi ölçümlerinin alınması için ise gümüş pasta ile kaplanmamış peletler kırılarak agat havanda öğütülerek tekrar ince tozlar haline getirilmiştir.

Bu çalışmada $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$, (x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20) ve $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_y)_xLa_3Zr_2O_{12}$ (x= 0.20, y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20) olmak üzere her seride 4 numunenin yer aldığı 5 seri

numune sentezlenmiştir. Sentezlenen bu numunelerin oluşması için aşağıdaki kimyasal denklemler kullanılmıştır.

$$\frac{7-3x}{2}Li_2CO_3+\frac{x}{2}Ga_2O_3+\frac{3}{2}La_2O_3+2ZrO_2\rightarrow Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}+\frac{7-3x}{2}CO_2$$

(5.1.1.)

$$\frac{7-3x}{2}Li_2CO_3+\frac{x}{2}In_2O_3+\frac{3}{2}La_2O_3+2ZrO_2\rightarrow Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}+\frac{7-3x}{2}CO_2$$

(5.1.2.)

$$\frac{7-3x}{2}Li_2CO_3+\frac{x}{2}Ga_2O_3+\frac{3}{2}La_2O_3+1.8ZrO_2+0.2TiO_2\rightarrow Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}+\frac{7-3x}{2}CO_2$$

(5.1.3.)

$$\frac{7-3x}{2}Li_2CO_3+\frac{x}{2}In_2O_3+\frac{3}{2}La_2O_3+1.8ZrO_2+0.2TiO_2\rightarrow Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}+\frac{7-3x}{2}CO_2$$

(5.1.4.)

$$\frac{7-3x}{2}Li_2CO_3+\frac{(1-y)x}{2}Ga_2O_3+\frac{(y)x}{2}In_2O_3+\frac{3}{2}La_2O_3+2ZrO_2\rightarrow Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_y)_xLa_3Zr_2O_{12}+\frac{6.4}{2}CO_2$$

(5.1.5.)

Bu çalışma için sentezlenen 5 seri numunenin stokiyometrik oranlarının yer aldığı kimyasal formülleri ve bu numunelerin ayrıntılı çalışıldığı bölüm numaraları tablo 5.1.1.' de verilmiştir.

Tablo 5.1.1. Bu çalışma için sentezlenen bileşiklerin stokiyometrik denklemleri ve numunelerin yer aldığı bölüm numaraları

Bölüm numarası	Stokiyometrik denklem
6	$Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.70}Ga_{0.10}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.55}Ga_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.40}Ga_{0.20}La_3Zr_2O_{12}$
7	$Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.70}In_{0.10}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.55}In_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.40}In_{0.20}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.70}Ga_{0.10}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.55}Ga_{0.15}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.40}Ga_{0.20}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.70}In_{0.10}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.55}In_{0.15}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ $Li_{6.40}In_{0.20}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$
8	$Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.64}Ga_{0.18}In_{0.02}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.64}Ga_{0.17}In_{0.03}La_3Zr_2O_{12}$ $Li_{6.64}Ga_{0.16}In_{0.04}La_3Zr_2O_{12}$

5.2. Malzemelerin Karakterizasyonu

5.2.1. Yapısal Analiz Çalışmaları

Hazırlanan katı elektrolit malzemelerin kristal yapı özelliklerini tanımlamak için XRD ölçümleri Selçuk Üniversitesi ILTEK (İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi)' de Cu Kα (λ=1.54059 $\AA$) kaynağını kullanan Bruker D8 X-ışını difraktometresi ile alınmıştır. XRD verilerini alma süreci, 2θ değerlerinde 10^o-90^o

aralığında $2^{o}/dk$ hızla gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen numunelerin hangi kristal yapıda oluştukları, numune içerisinde oluşabilecek farklı kristal yapıların hangi miktarlarda oluştukları, örgü parametreleri, kristal geometrileri ve uzay gruplarını belirlemek için ayrıntılı kristal yapı analizi temel olarak Rietveld metoduna dayalı MAUD yazılımı kullanılarak yapılmıştır (Lutterotti 2010).

5.2.2. Morfolojik Analizler

Bu çalışmadaki SEM görüntüleri ILTEK' de Zeiss / EVO LS10 1.23 *eV* Bruker görüntüleme cihazı ile alınmıştır. Numune hazırlama aşamasında en son pelet haline getirip 24 saat $1100^{o}C$' de fırınlanan numuneler tekrar agat havanda kırılıp öğütülerek ince toz haline getirildikten sonra yüksek vakum ve yüksek çözünürlükte yüzeyleri görüntülenerek karakterize edilmiştir.

5.2.3. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Elektriksel iletkenlik ölçümleri Gamry PCI4/750 Potansiyostat cihazı ile oda sıcaklığında 10^{-1} *Hz*–100 *kHz* frekans aralığında 10 *mV* AC sinyali uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Elektronların geçişini engellememek diğer taraftan iyonların hareketine engel oluşturmak ve aynı zamanda iyi bir kontak sağlamak amacı ile peletlerin her iki yüzeyi de gümüş pasta ile kaplanmıştır. Gümüş kaplı peletler empedans spektrumu ölçümleri için bir hücre içerisinde silindirik paslanmaz çelikten oluşan iki elektrot arasına yerleştirilmiştir.

5.2.4. X-Işını Soğurma Spektroskopisi

Bu çalışmada sentezlenen LLZO katı elektrolit malzemelerinin elektronik özelliklerini çalışmak için XAFS verileri Nakhon Ratschasima, Tayland' da bulunan Siam Photon Synchrotron laboratuvarında (SPL) BL8: XAS deney odasında alınmıştır. Bu deney odası, XAFS tekniği için bükme mıknatısından 1.25 *keV* - 10 *keV* aralıklarında enerji sağlamaktadır. Veri toplama süreçleri oda sıcaklığı ve geçirimli modda gerçekleştirilmiştir. Bu deney odası ayrıca floresans verimli modda da veri alınması için uygundur. BL8 deney odasındaki ölçümden önce, numuneler agat havanda ince toz haline getirilmiştir. Toz haline getirilen numuneler yanmaz bant ile dikdörtgen

numune tutucuya (6 *mm* x 15 *mm*) hapsedilmiştir. Ölçümden önceki en önemli süreçlerden birisi de X-ışınlarının kalibrasyonudur. X-ışınlarının kalibrasyonu hangi atomdan bilgi alınacaksa o atomun oksit tozu veya metal folyosu kullanılmıştır. Örnek olarak, Ga atomundan bilgi alındığı zaman α Ga_2O_3 tozu, In atomundan bilgi alındığı zaman ise In folyosu kullanılmıştır.

6. GALYUM KATKILI LLZO ($Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$) ELEKTROLİT MALZEMESİNİN YEREL YAPISI VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

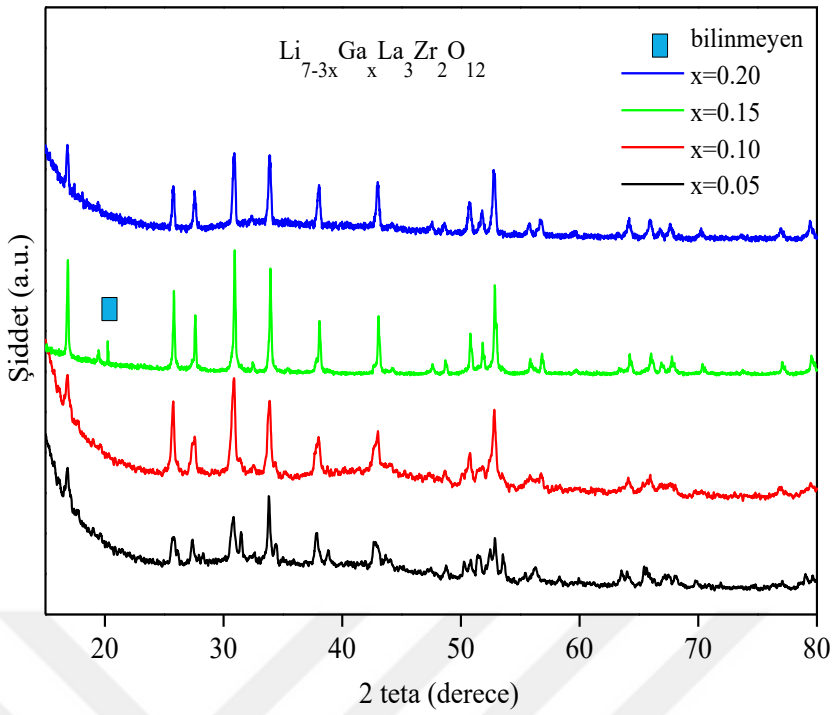
LLZO kristaline farklı katyon katkılamanın yanında, tavlama sıcaklığı ve süresi gibi deneysel şartlardan etkilenerek gelişen peletin fiziksel yapısının (kristalite boyutu, tane boyutu, tane sınırı ve yoğunluğu) da iyonik iletkenliği etkilediği literatürde ifade edilmiştir. Örnek olarak, bağıl yoğunluğu %98 olan tetragonal LLZO katı elektrolitinin iyonik iletkenliği $2.3x10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ değerine ulaşabilir (Wolfenstine et al. 2012a). Ayrıca, tane sınırı dağılımının yanında tane yönelimleri ve yüzey mikro yapısı da elektrokimyasal performans için anahtar parametrelerdir (Cheng et al. 2015).

Diğer taraftan iyonik iletkenlik; oksidasyon durumu, elektronik yapı ve yerel atomik çevre tarafından belirlenen kristal yapıdan etkilenmektedir. Tüm bu parametreler X-ışını soğurma spektroskopisi ile araştırılabilir. XAFS, sinkrotron radyasyon kaynağı gerektiren çok güçlü bir teknik olduğundan LLZO katı elektrolitleri için XAFS çalışmaları literatürde kısıtlıdır (Cheng et al. 2017; Cheng et al. 2014).

Bu çalışmada, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ maddesine galyum katkısının elektriksel, kristal ve elektronik yapı özelliklerine etkisi araştırılmıştır. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ katı elektrolitleri katı hal tepkime yöntemi ile sentezlenmiş ve XRD, SEM, EIS ve XAFS teknikleri ile karakterize edilmiştir.

6.1. Yapısal Analiz ve Faz Karakterizasyonu

Şekil 6.1.1. ile verilen XRD grafikleri x=0.05 numunesinin tetragonal fazda ve x=0.10, 0.15, 0.20 numunelerinin ise de kübik fazda oluştuğunu göstermektedir. XRD grafiğinde x=0.15 numunesi hariç safsızlık fazları gözlemlenmez iken numunelerin XRD desenleri literatürdeki çalışmalar ile uyum içerisindedir (Wagner et al. 2016a; Kuhn et al. 2011).



Şekil 6.1.1. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ (x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20) numuneleri için XRD desenlerinin karşılaştırılması, bilinmeyen fazdan kaynaklanan desen katkısı renk ile belirtilmiştir

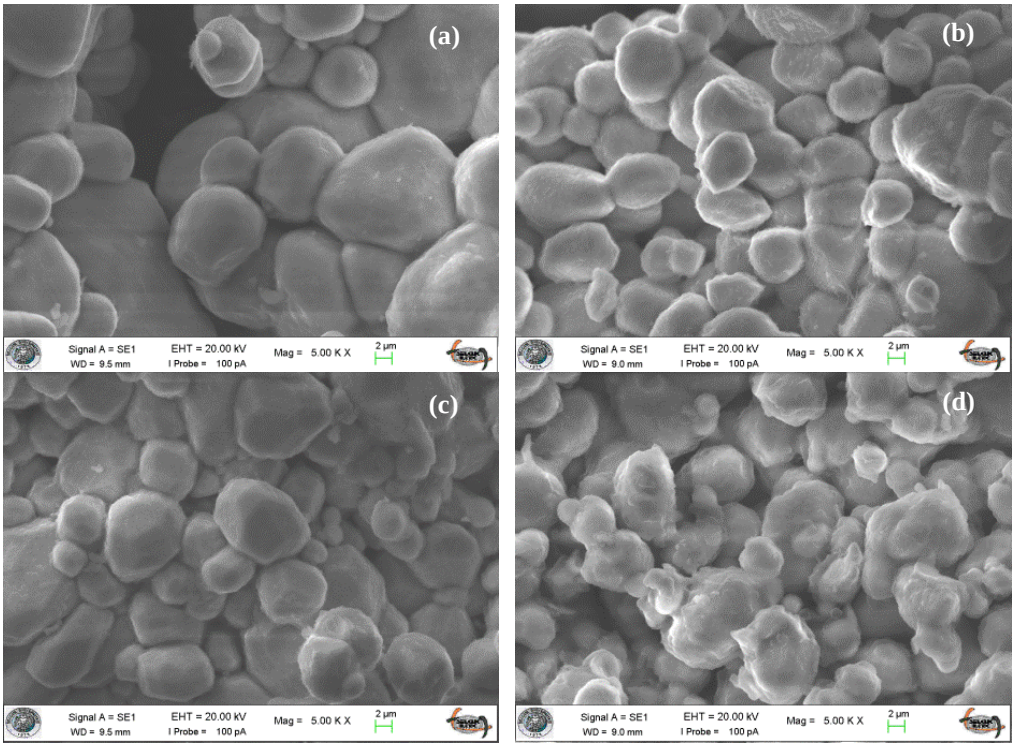
Kristal yapı analizi Rietveld algoritmasını kullanan MAUD yazılımı ile yapılmış ve tablo 6.1.1.' de verilmiştir (Lutterotti 2010). x=0.05 numunesi için, LLZO katı elektrolitinin tetragonal kristal yapısı değişmediği ve sentez sırasında sadece Li_2CO_3 oranı değiştirildiği için Ga atomlarının Li konumlarına yerleşerek $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ yapısının tetragonal fazını oluşturduğu anlaşılmaktadır. Yapı içerisindeki Ga miktarı artırıldığında ise aynı nedenlerden dolayı $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ yapısının kübik fazı oluştuğu analiz edilmiştir. Rietveld analizi ile, kübik yapının *I-43d* uzay grubunda olduğu ve örgü parametrelerinin a= 12.93-12.97 *Å* aralığında değiştiği diğer taraftan tetragonal yapının *I41/acd:2* uzay grubunda olduğu ve örgü parametrelerinin a= 13.04 *Å*, c=12.65 *Å* değerinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 6.1.1. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerinin kristal yapı analiz sonuçları

Katkı $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$	Kristal	α	β	Γ	a (Å)	c (Å)	Geometri	Uzay Grubu	%(Ağırlık)
x=0.05	$Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$	90	90	90	13.04	12.65	Tetragonal	I41/acd:2	100
x=0.10	$Li_{6.70}Ga_{0.10}La_3Zr_2O_{12}$	90	90	90	12.96	-	Kübik	I-43d	100
x=0.15	$Li_{6.55}Ga_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$	90	90	90	12.93	-	Kübik	I-43d	100
x=0.20	$Li_{6.40}Ga_{0.20}La_3Zr_2O_{12}$	90	90	90	12.97	-	Kübik	I-43d	100

6.2. Morfoloji

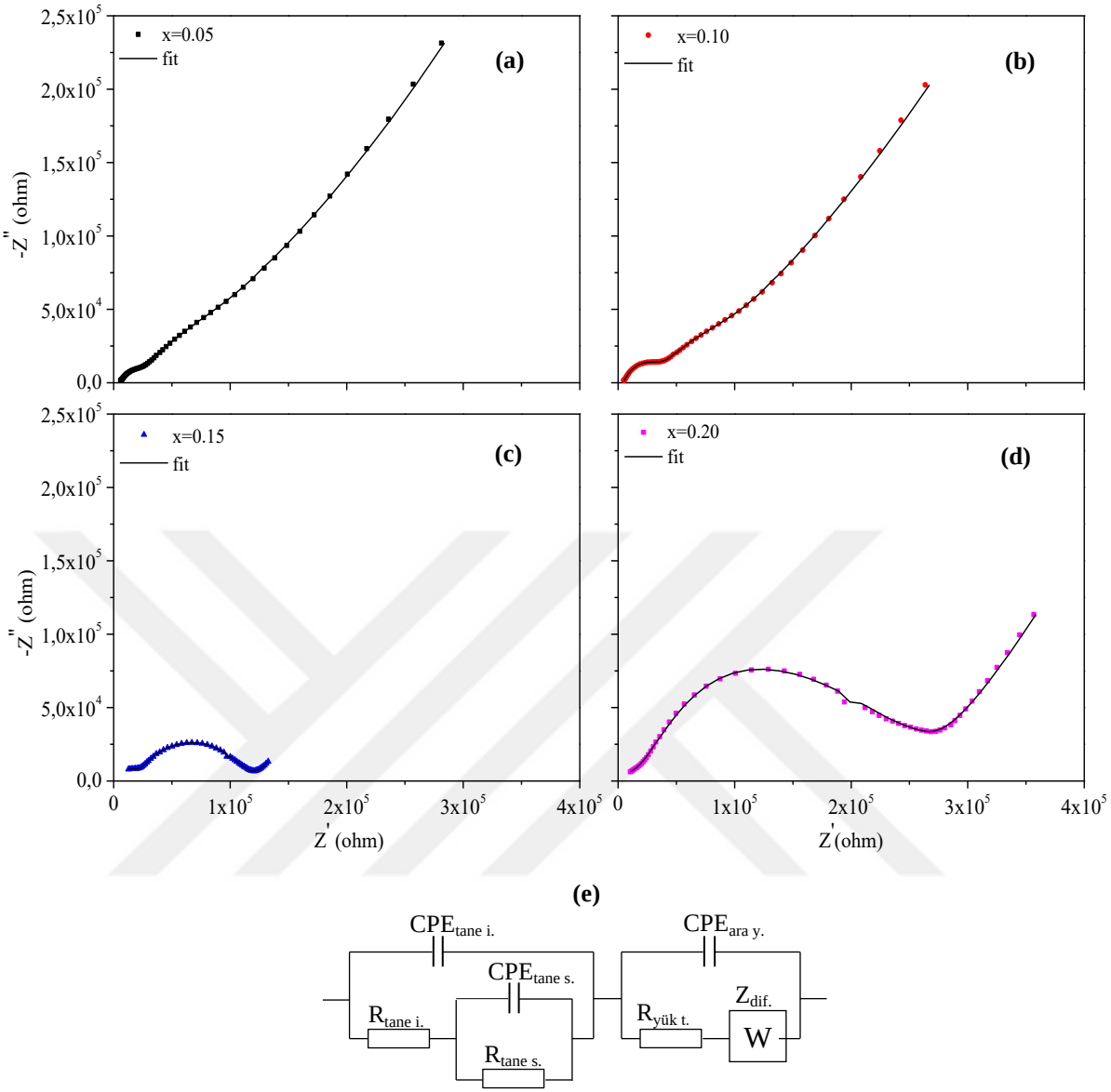
$Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerinin SEM görüntüleri şekil 6.2.1.' de verilmiştir. Tetragonal yapıya sahip olan görüntü (a) diğer görüntülere göre daha büyük parçacıklara sahiptir. Diğer taraftan, görüntü (b), (c) ve (d) birbirlerine çok benzemektedir ve katkı miktarı arttıkça parçacıklar arasındaki temasın arttığı görülmektedir. Garnet-benzeri maddeler için literatürde benzer görüntülere yer verilmiştir (Narayanan and Thangadurai 2011).



Şekil 6.2.1. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerinin SEM görüntüleri (a) x=0.05, (b) x=0.10, (c) x=0.15 ve (d) x=0.20

6.3. AC Empedans Spektroskopisi ve Elektriksel Özellikler

$Li_7La_3Zr_2O_{12}$ numunesine Ga katkısının iyonik iletkenliğe etkisi AC empedans spektroskopisi ile çalışılmıştır. Empedans verilerinin Nyquist gösterimi ve bu verileri analiz etmek için kullanılan eşdeğer devre şekil 6.3.1.' de verilmiştir. Eşdeğer devre, birincisi katı elektrolit malzemesinin kendisi ile ikincisi ise elektrot etkisi ile ilgili olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Eşdeğer devrenin ikinci kısmı elektrolit-elektrot ara yüzeyinde oluşan sabit faz elemanını ($CPE_{ara\ y.}$), yük transfer direcini ($R_{yük\ t.}$) ve iyonların difüzyonu ile ilgili bir terim olan Warburg elemanını (W) içerir. Katı elektrolitin iletkenliğini belirlemek için eşdeğer devrenin sadece ilk kısmı dikkate alınmıştır. Çalışılan bu numuneler iki farklı direnç kaynağına sahip taneli yapıdadır. İlk direnç ($R_{tane\ i.}$) taneler içerisindeki iyonik iletkenlikten ikinci direnç ($R_{tane\ s.}$) ise tane sınırlarındaki iyonik iletkenlikten kaynaklanmaktadır. Ayrıca maddelerin homojensizliği ve fiziksel özelliklerinin kusurlarından dolayı eşdeğer devrede kondansatör elemanı yerine iki farklı sabit faz elemanı ($CPE_{tane\ i.}$ ve $CPE_{tane\ s.}$) yer almaktadır. Tane içerisinde oluşan CPE ($CPE_{tane\ i.}$) basit paralel plakalı kondansatör ile ilgilidir. Burada $R_{tane\ i.}$ ve $CPE_{tane\ i.}$, yüksek frekanslarda ortaya çıkan ilk yarı çemberin oluşmasından sorumludur. Diğer taraftan, tane sınırlarında oluşan CPE ($CPE_{tane\ s.}$), bu ara yüzeylerde oluşan yük ayrışımından kaynaklanmaktadır. Orta frekans değerlerinde oluşan ikinci yarı çember ise $R_{tane\ i.}CPE_{tane\ i.}$ devresine seri bir $R_{tane\ s.}CPE_{tane\ s.}$ devresinin olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.3.1. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ (x=0.05-0.20) numuneleri için oda sıcaklığında ölçülen empedans verilerinin Nyquist grafikleri ve fit sonuçları (a) x=0.05, (b) x=0.10, (c) x=0.15, (d) x=0.20, (e) deneysel verileri fit etmek için kullanılan eş değer devrenin şematik gösterimi

x = 0.05 ve x = 0.10 numuneleri için Nyquist grafikleri şekli bozuk iki yarı çember ve düşük frekanslarda bir kuyruk göstermektedir. Ga miktarının x = 0.05' den x = 0.10' a yükselmesi numunenin tetragonal fazdan kübik faza geçişi haricinde iyonik iletkenliğini dikkate değer bir şekilde etkilememiştir. Toplam Li^+ iyon iletkenliği toplam direnç (R) (tane içi + tane sınırı) kullanılarak aşağıdaki denklem ile hesaplanmıştır.

$$\sigma = \left(\frac{1}{R}\right)\left(\frac{l}{a}\right) \qquad (6.3.1)$$

Burada l peletin kalınlığı ve a elektrotun alanıdır. Toplam iyonik iletkenlik x=0.05 numunesi için $3.04x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve x = 0.10 numunesi için ise $2.09x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki değerler ile uyumludur (Thangadurai et al. 2003; Awaka et al. 2009; Loho et al. 2017).

$R_{tane\ i.}$, $R_{tane\ s.}$, $Q_{tane\ i.}$, $Q_{tane\ s.}$, $n_{tane\ i.}$ ve $n_{tane\ s.}$ için fit sonuçları tablo 6.3.1.' de özetlenmiştir.

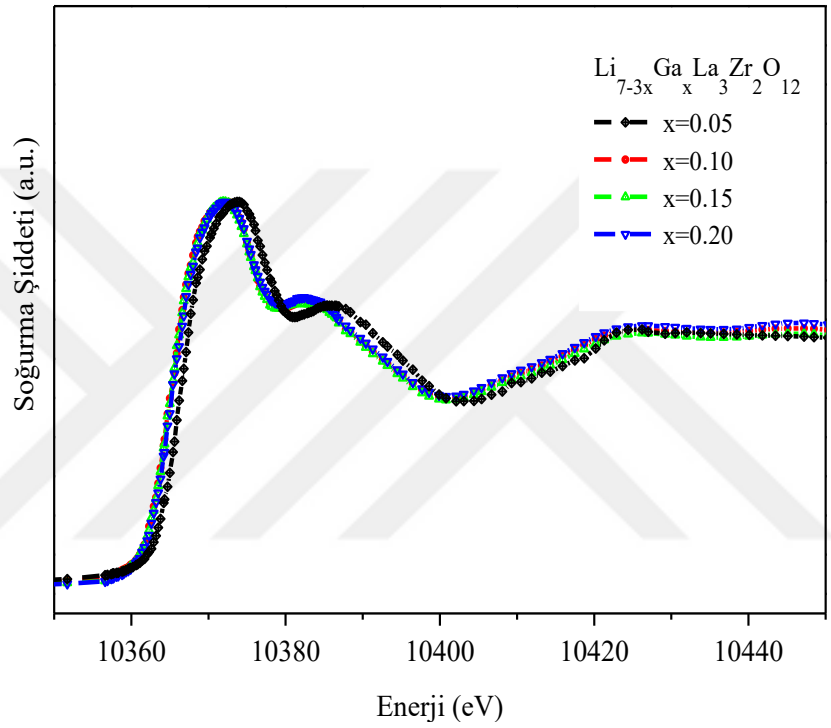
Tablo 6.3.1. Şekil 6.3.1.(e)' de verilen eş değer devre kullanılarak elde edilen empedans verilerinin fit analiz sonuçları, χ^2, standart sapmanın karesidir

Numune	$R_{tane\ i.}$ **(Ω)**	$Q_{tane\ i.}$ **($S.s^n$)**	$n_{tane\ i.}$	$R_{tane\ s.}$ **(Ω)**	$Q_{tane\ s.}$**($S.s^n$)**	$n_{tane\ s.}$	χ^2
$Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$	$6.02x10^{3}$	$5.32x10^{-10}$	$8.01x10^{-1}$	$2.25x10^{4}$	$1.37x10^{-7}$	$6.84x10^{-1}$	$3.22x10^{-5}$
$Li_{6.70}Ga_{0.10}La_3Zr_2O_{12}$	$4.97x10^{3}$	$6.86x10^{-10}$	$8.25x10^{-1}$	$3.37x10^{4}$	$1.38x10^{-6}$	$7.88x10^{-1}$	$7.01x10^{-5}$
$Li_{6.55}Ga_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$	$2.66\ x10^{4}$	$1.26x10^{-8}$	$6.08x10^{-1}$	$8.04x10^{4}$	$6.32x10^{-8}$	$6.80x10^{-1}$	$1.11x10^{-4}$
$Li_{6.40}Ga_{0.20}La_3Zr_2O_{12}$	$2.21\ x10^{5}$	$2.44x10^{-8}$	$7.45x10^{-1}$	$1.15x10^{4}$	$3.88x10^{-6}$	$8.63x10^{-1}$	$4.33x10^{-4}$

Sonuçlar gösteriyor ki tetragonal fazdaki %5 oranındaki Ga atomunun varlığı kübik fazdaki %10 Ga atomunun sağladığı iletkenliğe yetişmesi için yeterlidir. Ayrıca, Ga katkılaması ile kübik faz oda sıcaklığında bir kararlılığa ulaşmaktadır. Fakat, katkılama ile birlikte tane sınırı iletkenliği 1.5 kat azalma gösteriyorken, tane içerisindeki iletkenlik 1.2 kat artış göstermektedir. LLZO kristalindeki iyonik iletkenlik için allotropik geçiş kesinlikle karlı bir durumdur, fakat bu durum tane sınırları arasındaki iletkenliği kötü etkilemektedir. LLZO içerisindeki Ga katkısı %15 ve %20 oranında artırıldığı zaman, Nyquist grafiğindeki yarı çemberlerin üst üste binmesi tane içerisindeki iletkenliğin azalmaya meyilli olduğunu göstermektedir. LLZO yapısı içerisindeki Ga miktarının %10' dan daha fazla olması iyonik iletkenliği azaltmaktadır. Bununla birlikte, kübik kristal fazının örgü parametreleri sabit kaldığı için iletkenlikteki düşüş kristal yapıdan kaynaklanmadığını göstermektedir. İletkenliğin azalmasının temelindeki olay ayrıca %20 katkı ile tane sınırı direncinin neden hızlı bir şekilde azaldığının da nedenidir.

6.4. XAFS ile Elektronik Özelliklerin İncelenmesi

LLZO yapısında bulunan Ga atomunun etrafındaki elementlerin elektronik tepkisini araştırmak için XAFS analizleri gerçekleştirilmiştir. Li konumlarına katkılanan Ga atomlarının K-kenarı yakın kenar soğurma spektrumları şekil 6.4.1.' de verilmiştir. Pik konumlarındaki simetri, Ga atomlarının LLZO yapısı içerisinde kararlı atomik bir çevrede aynı kuantum simetrilere sahip olduklarını ifade etmektedir.



Şekil 6.4.1. LLZO yapısındaki Ga atomlarının K-kenarı yakın kenar soğurma spektrumu (XANES)

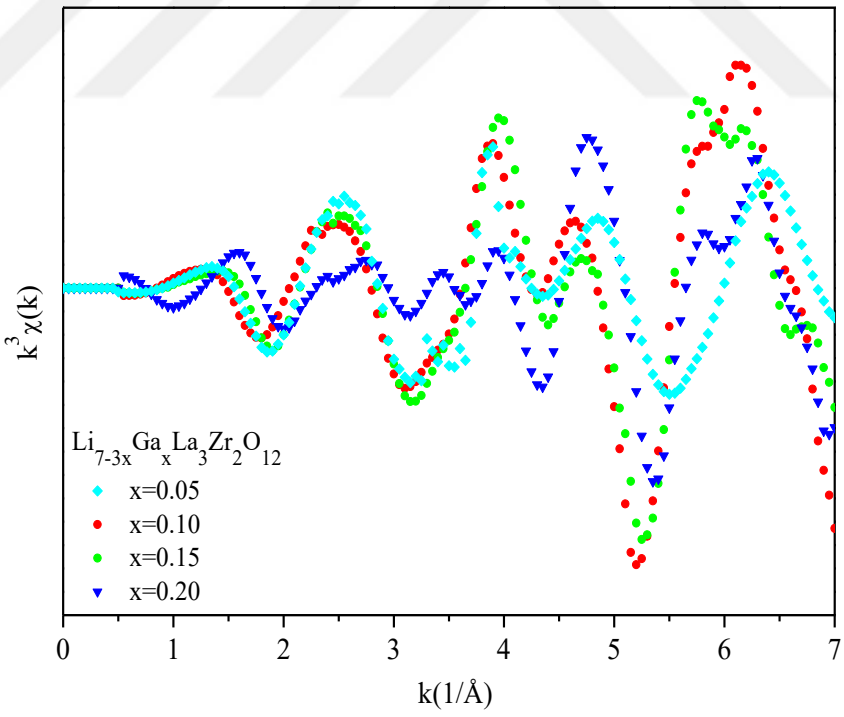
Numune içerisindeki Ga atomlarının K-kenarı XANES spektrumu, kararsız hale geçmiş *1s* elektronlarının işgal edilmemiş *4p* değerlik durumuna geçişine karşılık gelmektedir. Değerlik seviyeleri, çevrelerindeki atomların kimyasal durumlarına karşı hassastır. Soğurma spektrumundaki simetrinin yanında, %5 Ga katkılı numuneden sonraki numuneler için daha düşük foton enerjilerine doğru gerçekleşen kayma numunenin kristal yapısındaki ve ilgili kuantum simetrilerindeki değişimden dolayı oksidasyon seviyelerindeki değişikliği ifade etmektedir. Bu kayma %5 Ga katkılı numunenin tetragonal faz diğer geri kalan numunelerin kübik faz olarak belirlendiği XRD analiz sonuçlarını doğrulamaktadır. Spektrum 10353 *eV* değerinde yükselmeye başlamakta ve temel soğurma pik 10363 *eV* değerinde yukarıya doğru yönelmektedir.

Tetragonal LLZO malzemesinin Ga K-kenarı spektrumu 10374 *eV* değerinde bir maksimuma sahipken, kübik yapılar için maksimuma 10372 *eV* değerinde ulaşmaktadır. Spektrumun şekli ve soğurma şiddeti, işgal edilmemiş durumların sayısı ve enerji seviyelerinin kuantum simetrileri ile ilgilidir. Keskin pik *4p* seviyelerinin sayısının fazla olduğuna dikkat çekmektedir. Bunun yanı sıra, spektrumdaki genişleme *p*-seviyelerinin 3 katlı olmasının bir sonucudur. Spektrum, ana soğurma kenarının aşağısında, kristal içerisindeki Ga^{+3} iyonlarının çevresinde yüksek kuantum simetrinin varlığına işaret eden pürüzsüz bir ilk-kenar yapısına sahiptir. Ga^{+3} iyonlarının elektronik konfigürasyonu *4s* ve *4p* seviyelerinin boş olduğu [Ar] $3d^{10}$ şeklindedir. Buna rağmen, spektral özellikler *1s* seviyesinden *p*- seviyelerine geçişi belirtmektedir.

Oksijen atomları Li/Ga atomlarının yakınında yer almaktadır. Komşu atomların en dış kabuğundaki elektronların güçlü çiftlenimleri üst üste çakışan enerji seviyelerini meydana getirebilir. Ga ve O iyonlarının çevrelerinde, komşular arasındaki yakın mesafe, Ga atomunun *4s* ve O atomunun *2p* en dış yörüngeleri arasında güçlü bir etkileşime neden olabilir. Bu iki en dış yörüngelerin yakın enerjilere ve uygun kuantum simetrilere sahip olmaları *4s* seviyesinin, oksijen atomunun *2p* yörüngesindeki değerlik elektronlara da ev sahipliği yapmasını sağlayarak bu iki seviyenin güçlü bir şekilde etkileşmesine neden olmaktadır. Numune içerisindeki Ga miktarının artışı, kristal simetrisinin tetragonal yapıdan kübik yapıya geçişini zorlayan oksidasyon durumlarında bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Galyum atomunun *1s* elektronları gelen fotonlar tarafından uyarıldıklarında, kuantum seçim kuralları *s* elektronlarının (l=0) boş olan *4s* seviyelerine geçişini yasaklarken boş olan *4p* seviyelerine geçişine izin verir.

LLZO kristaline Ga katkısının Li/Ga koordinasyonlarının etrafındaki elektronik etkileşimlere etkisini incelemek ve kristal yapısındaki bu kaymaya neden olan ana reaksiyonları analiz etmek için genişletilmiş-XAFS (EXAFS) çalışmaları yapılmıştır. XAFS spektrumunda, soğurma kenarının ~40-50 *eV* kadar enerji aralığından sonraki geniş bir enerji aralığında foto elektronların yakın komşular tarafından saçılarak hareket etmesinden kaynaklı dalgalanmaların yer aldığı bir kuyruk kısmı vardır. Foto elektronların hareketi sırasında, en dış kabuk elektronlarının elektriksel itme kuvveti ile en yakın komşulardan tekrar saçılan foto elektronların dalga fonksiyonları geri saçılma süreci boyunca kendileri ile girişim yapar. Eğer girişim aynı fazda gerçekleşirse, EXAFS spektrumunun kuyruk kısmında pozitif bir pik yer alır. Diğer taraftan girişim faz dışı gerçekleşirse, dalgalanmalar negatif bir pik verir. Ga katkılanmış LLZO katı elektrolit malzemelerinin saçılma yoğunlukları şekil 6.4.2' de karşılaştırılmıştır. Kübik

kristallerin saçılmaları %20 Ga katkılı numune için daha yüksek *k* değerlerine doğru bir kayma ile benzer pik özelliklerine sahiptir. Numune içerisindeki Ga miktarının artışı faz yapısını bozmamakla birlikte kristal parametrelerinde çok küçük bir değişime neden olmuştur. %5 Ga katkılı numune, yüksek *k* değerlerinde farklı pik özelliklerine sahip tek numunedir. Bu farklı pik özelliği ayrıca bu numunenin diğer yapılardan (kübik) farklı bir yapıda (tetragonal) oluştuğunu da onaylamaktadır. Şeklin y-ekseni *k* değerinin üçüncü kuvveti olduğundan, şekil bize en güçlü saçılma etkileşimlerinin katkılanan galyum atomlarının yakın komşularında gerçekleştiğini anlatmaktadır. Saçılma verisi *k* değerinin kuvvetleri olarak alındığında, daha büyük elementlerden gelen veriler diğerlerine göre daha büyük bir sıçrama gösterir. Piklerin yoğunluğundaki artış sinyalin geldiği atomların ağırlığı ile ilgilidir. Bu nedenle, kaynak atom olan galyumun civarında bol miktarda oksijen ve lityum atomlarının olduğu çok açıktır. Çünkü yapıdaki Ga içeriğinin artışına ters olarak pik yoğunluğunda dikkate değer bir azalış vardır. Buna rağmen, *k*=4.85 (*1/Å*) civarında galyum miktarının artışı ile pik yoğunluğunda bir artış vardır.

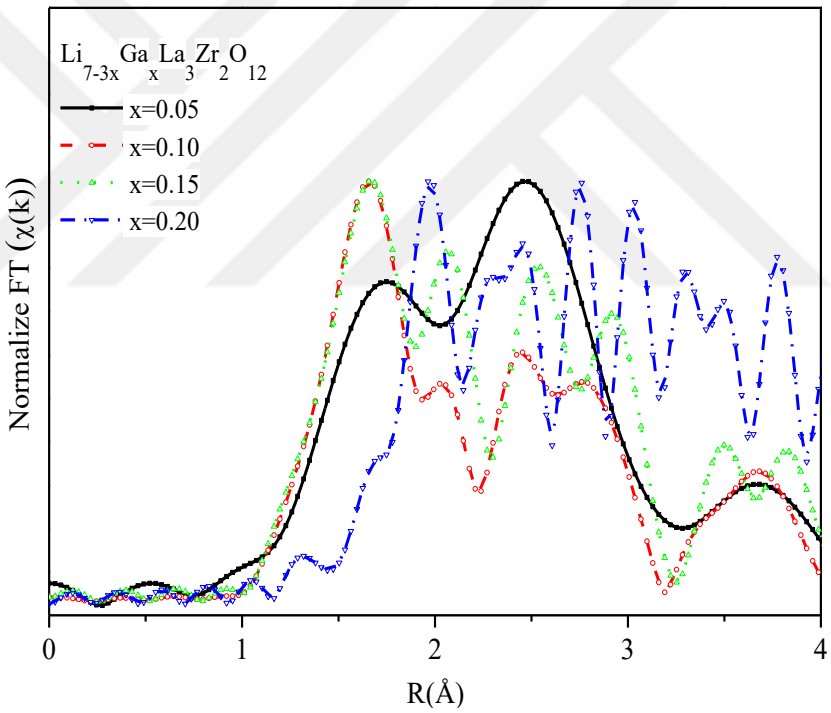


Şekil 6.4.2. Ga katkılı LLZO numunelerinin saçılma yoğunlukları

Numune içerisindeki atomları ve bu atomların galyum atomlarına olan uzaklıklarını analiz etmek için, saçılma verilerinin Fourier dönüşümleri (FT) yapılmalıdır. FT sürecinden elde edilen veriler, gerçek uzaydaki radyal dağılım

fonksiyonu (RDF) olarak adlandırılır ve bu fonksiyon bize bir boyutlu eksende atomlar arası mesafeleri verir.

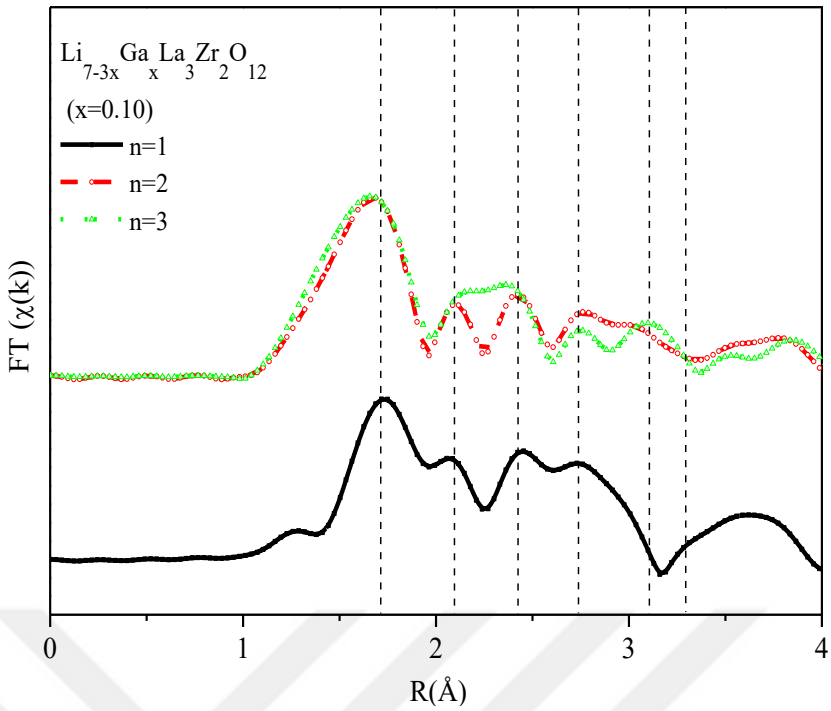
Ga katkılı numunelerin RDF verileri şekil 6.4.3.' de verilmiştir. Şekilde, orijinde (0,0,0) bir galyum atomu oturmaktadır (veriler Ga atomları üzerinden toplandığı için kaynak atom Ga atomudur). Tüm saçılma mekanizması ve buna bağlı veriler galyum atomlarının foto elektronlarından kaynaklanmaktadır. Şekilde açıkça görüldüğü gibi %5 Ga katkılı numunenin diğer tüm numunelerden farklı pik özelliklerine sahip oluşu diğer numunelerden farklı bir kristal yapıya sahip olduğunu vurgulamaktadır. Diğer tüm numuneler benzer pik özelliklerine sahip olmakla birlikte hafif Li ve O atomlarının arasında daha ağır Ga atomların sayısındaki bir artıştan dolayı daha yüksek R değerlerine doğru bir kayma vardır.



Şekil 6.4.3. LLZO numunelerinin gerçek uzaydaki radyal dağılım fonksiyonları (RDF)

Tam atomik türlerini belirlemek için XAFS hesaplamaları ile elde edilen saçılma verileri ticari FEFF 8.20 kodu ile fit edilmiştir (Ankudinov et al. 1998). FEFF kodu, XAFS hesaplamaları için gerçek uzay çoklu saçılma yaklaşımı üzerine temellenmiştir. Hesaplamalar için, XRD analiz sonuçları kullanılarak bir girdi dosyası oluşturulmuştur. Girdi dosyaları; x=0.10, x=0.15, x=0.20 numuneleri için kübik geometrili, 10 *Å* çapında küresel 507 atomdan (Li (Ga), La, Zr, O) oluşan kümeler ile x=0.05 numunesi için ise

tetragonal geometrili 10 *Å* kalınlıklı bir küme için 386 atomdan (Li (Ga), La, Zr, O) oluşan veri içermektedir. RDF verileri bir boyutlu eksen üzerinde yerel konumları içerir. Tetragonal RDF verisinde olduğu gibi, daha yakın atomlardan ve kaynak atomun diğer tarafında fakat aynı mesafelerde bulunan veya farklı azimuthal açılarda olan aynı mesafedeki atomlardan gelen sinyaller üst üste binebilir ve daha geniş pik özellikleri gösterebilir. Tetragonal numunesinin (x=0.05) 1.733 *Å*' da olan ilk RDF piki, 1.705 *Å* (1 O atom), 1.818 *Å* (1 O atom), 1.936 *Å* (1 O atom), 2.050 *Å* (1 Li atom), 2.344 *Å* (1 O atom) ve 2.410 *Å* (±0.002 *Å*; 2 O atom) konumlarında yer alan atomlardan gelen sinyallerin üst üste binmesi olarak belirlenmiştir. Tetragonal kristaldeki ikinci pikin yoğunluğu içeriğindeki daha ağır atomlardan kaynaklanmaktadır. İkinci pikte, 2.983 *Å* (±0.02 *Å*) konumunda 2 tane La atomu, 2.988 *Å* konumunda bir tane Zr atomu ve 3.111 *Å* konumunda başka bir Zr atomu, 3.126 *Å* konumunda iki tane Li/Ga atomu ve 2.163 *Å* konumunda bir tane Li atomu belirlenmiştir. Ga katkılanmış kübik LLZO numuneleri için, atomik mesafelerdeki kaymadan dolayı %10 Ga katkılı numune analiz için seçilmiştir. 1.505 *Å* (4 Li atomu) ve 1.941 *Å* (4 O atomu) konumlarında bulunan en yakın komşular 1.658 *Å* konumunda maksimuma sahip üst üste çakışan bir pike sahiptir. Yoğunluk olarak daha zayıf ve 2.065 *Å* konumunda maksimuma sahip olan ikinci pik ise 2.500 *Å* mesafesinde oturan olası dört Li atomunun bilgisini içerir. Pik yoğunluğundaki artış, hem atom sayısındaki artışa hem de Li atomlarının konumunda oturan daha ağır atomların varlığına işaret eder. Bu nedenle, kaynak Ga atomundan en yakın mesafede bulunan Ga atomlarının konumu 2.500 *Å* olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan, 3.237 *Å* mesafesinde iki La atomunun ve 3.619 *Å* mesafesinde dört Zr atomunun oturduğu belirlenmiştir. Burada, sorulması gereken sorulardan bir tanesi Li konumlarına oturduğu düşünülen Ga atomlarının kesin konumlarından emin olunup olunmadığıdır. Bu nedenle, emin olmak için %10 Ga katkılı numunelerin saçılma dataları *k*' nın katları olarak ele alınmıştır. Saçılma datasını *k*' nın katları ile çarpmak, daha ağır elementlerin saçılma yoğunluklarını diğerlerine göre daha fazla güçlendirir. Böyle bir durumda, eğer bir Ga atomu Li konumunda oturuyorsa o mesafedeki sinyal diğerlerine göre asimetrik olarak yükselir. Bu mekanizmayı kullanarak analiz yapmak için *k*' nın birinci, ikinci ve üçüncü kuvvetleri ile çarpılan datalar normalize edilerek karşılaştırmalı olarak şekil 6.4.4.' de verilmiştir.



Şekil 6.4.4. *k*' nın birinci, ikinci ve üçüncü kuvvetleri ile çarpılmış radyal dağılım fonksiyonu

Daha kolay anlaşılması için, üzerinde işlem yapılmamış data (*k*=1) tek bırakılırken, ikinci ve üçüncü kuvvet ile çarpılan datalar üst üste çizdirilmiştir. Bunun yanında, piklerin kesin konumlarını belirlemek için çizgiler çizilmiştir. İlk pik O ve Li atom sinyallerinin üst üste binmesinden kaynaklanmaktadır. İlk tepe noktasının hemen altındaki pik daha güçlü komşu pik ile üst üste gelip örtüşmesi nedeniyle daha yayvan bir pike dönüşmüştür. Tüm pik konumları farklı yüksekliklere sahip olmakla birlikte simetrik bir görünüm sergilemektedir. Yukarıda belirtildiği gibi, 2.500 *Å* civarındaki pik daha yüksek yoğunluğa ve kaymaya sahiptir. Bu sonuçlar beklenildiği üzere Ga atomlarının Li konumlarındaki varlığını onaylamaktadır.

Sonuç olarak, $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ katı elektrolitleri farklı Ga (x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20) miktarları ile herhangi bir kirlilik meydana gelmeden başarı ile sentezlenmiştir. XRD ve XAFS analizleri $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ (x=0.05) numunesinin *I41/acd:2* uzay grubu ile tetragonal fazda oluştuğunu ve diğer numunelerin ise oksijen ve galyum atomlarının en dış yörüngelerinde bulunan elektronlarının güçlü çiftlenim oluşturmalarından dolayı *I-43d* uzay grubu ile kübik fazda oluştuğunu göstermiştir. Katkılama oranın elektrokimyasal performans üzerindeki etkilerini incelemek için LLZO numunelerinin iyonik özellikleri EIS ile çalışılmıştır. Eelektrokimyasal empedans spektroskopisi çalışmaları tetragonal fazın diğer kübik fazlar arasında en büyük iyonik iletkenliğe, $3.04x10^{-6}\ S.cm^{-1}$ sahip olduğunu göstermiştir.

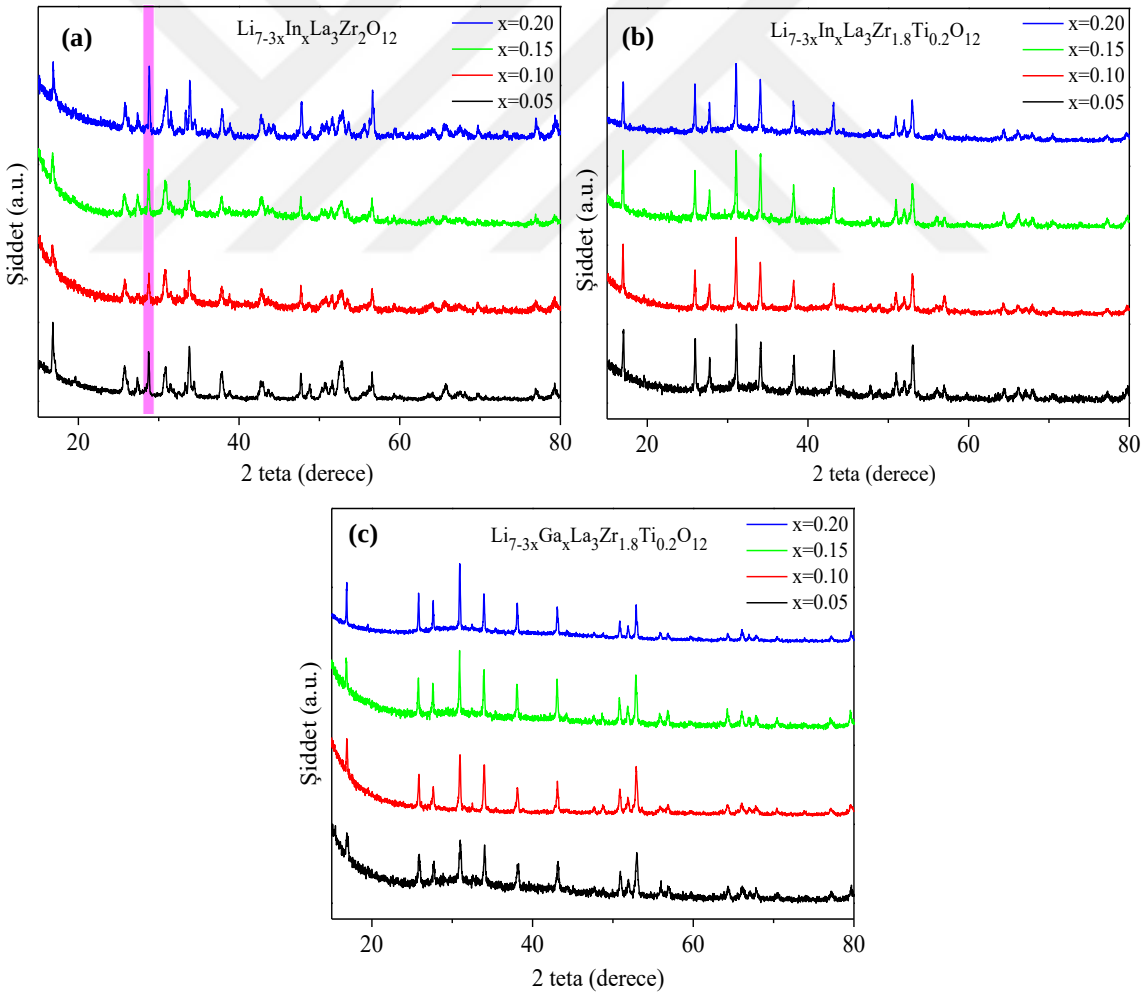
Çalışmaya derinlik katmak için, LLZO katı elektrolitlerinin elektronik ve yerel çevresi XAFS tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. XAFS çalışmalarındaki kübik numunelerin benzer kenar özellikleri, Ga atomlarının ve yakın çevresinin simetri içerisinde olduğunu vurgulamaktadır. Diğer taraftan, %5 katkılı Ga numunesi, kristal yapıdaki ve bununla bağlantılı kuantum simetrilerindeki değişimden dolayı meydana gelen oksidasyon durumundaki değişimi ifade eden daha düşük foton enerjisine doğru bir enerji kayması göstermektedir. XAFS çalışmaları, tetragonal ve kübik fazların her ikisi için Ga atomlarının Li konumlarını aldığını ve yapıdaki Ga atomlarına en yakın atomların Li ve O olduğunu göstermektedir. Fakat, tetragonal fazda Ga atomlarına komşu olan O atomlarının sayısı daha fazla iken Li atomlarının sayısı ise daha azdır. Bu durum tetragonal yapıdaki Ga atomunun Li atomlarının hareketliliğine mekanik bir etki yaratmış olabilir. Oksidasyon durumu Ga atomu için +3, Li atomu için ise +1 olduğu için, yapıya Ga eklenmesi Li miktarını 3 kat daha azaltarak yapıda boşluklar oluşturmaktadır. Ga miktarı arttıkça tane içi iletkenliğin düşmesinin sebebi yapıdaki iletime katkı sağlayan Li atomlarının azalmasıdır. Diğer taraftan x=0.20 numunesi için tane sınırı iletkenliğinin ani artışı sunulan sonuçlar ile açıklanamamakla birlikte gelecek çalışmalar ile araştırılabilir. Sonuç olarak, sunulan numuneler arasında %5 ve % 10 katkılı numuneler en iyi katı elektrolit adayları olarak gösterilebilir.

7. GARNET BENZERİ KATI ELEKTROLİTLERDE ($Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_{2-y}Ti_yO_{12}$) (M= Ga, In) KRİSTAL YAPIYI VE İLETİM MEKANİZMASINI ANLAMAYA YÖNELİK İKİLİ KATKILAMA YÖNTEMİ

LLZO kristal yapısı için farklı atom konumlarına farklı katyonların katkılanmasının daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip kübik yapıyı kararlı hale getirdiğinden daha öncesinde bahsedilmişti. İyonik iletkenliğin kristal yapıdan etkilenmesine rağmen, arka planda oksidasyon durumu, elektronik yapı, yerel atomik çevre, lityum iyon kanallarının boyutu ve kristaldeki iyonların arasındaki Coulomb çekimi iyonik iletimde kritik rol oynar. LLZO yapısına farklı katyonların katkılanmasının temel neticesi, kristal yapının değişmesine neden olan farklı oksidasyon durumlarının ortaya çıkmasıdır. Katkılamanın kristal yapıyı değiştirmesinin yanında, kristal yapıda iletkenliği etkileyen boşlukların oluşturulması ya da numunenin mekanik özellikleri de katyon katkılamadan etkilenmektedir. Yapılan bir çalışmada $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ yapısına Ti katkısının, iyonik iletkenlikte olumlu bir etki yaratarak yoğunluğu artırdığı rapor edilmiştir (Shao et al. 2017). Ayrıca Li^+ konumlarına Al^{+3}, Ge^{+4} ve Ga^{+3} katkılamak Li-iyonları ve katkılanan iyonlar arasındaki Coulomb çekimini artırması ile birlikte Li^+ iletkenliğini yükseltmiştir (Murugan et al. 2007a; Wu et al. 2017; Buannic et al. 2017). Diğer taraftan, kristal iyonlarının yarıçapı daha büyük olan atomlar ile kısmi yer değiştirmesi örgüyü genişletmektedir dolayısıyla Li-iyonlarının hareketliliği ve iletkenliği artmaktadır (Bucheli et al. 2012). Tüm bu çalışmalar göstermektedir ki, LLZO yapısı içerisinde farklı atom konumlarına farklı katyon katkılama stratejileri iletim mekanizmasının yeniden düzenlenmesinde etkili bir role sahiptir. Bu noktadan yola çıkarak tekli ve ikili katkılanan garnet-benzeri katı elektrolitlerin özelliklerini incelemek için In, In-Ti ve Ga-Ti iyonları katı hal tepkime yöntemi ile yapıya dahil edilmiştir. Bu çalışmada önce tetragonal yapıda oluşan In katkılı $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$ numune ele alınmıştır. Daha sonra In katkılı numunede, Ti^{+4} atomlarının da Zr^{+4} konumlarını %20 oranında alacak şekilde yapıya dahil edilmesi ile yapının, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ kübik faza dönüştüğü incelenmiştir. Burada Ti atomlarının miktarı sabit tutularak In miktarı değiştirilmiştir. Üçüncü adımda ise In atomları Ga atomu ile yer değiştirilerek $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ numunesi sentezlenmiş ve Ga-Ti ve In-Ti katkılı katı elektrolitler karşılaştırılmıştır. Katkıların kristal yapıda, iyonik iletkenlikte ve morfolojide yarattığı etkiler XRD, XAFS, EIS ve SEM ile araştırılmıştır. Elektrokimyasal ölçümler ile numunelerin iyonik iletkenlikleri incelenmiştir.

7.1. Kristal Yapı Karakterizasyonu

Şekil 7.1.1, LLZO numunesine farklı miktarda farklı atomların katkılanması ile oluşan yeni numunelerin XRD desenlerini göstermektedir. İlk adımda, Li konumlarına In katkısının etkileri çalışılmıştır. Şekil 7.1.1. (a)' da XRD desenleri yer alan numuneler, Ti elementinin yokluğunda literatürde rapor edilen tipik tetragonal fazda oluşmuştur (Zhao et al. 2017). Diğer taraftan, In katkılı numuneler için aynı deneysel şartlar altında yapıya Ti dahil edildiğinde tetragonal fazdan kübik faza bir yapısal dönüşüm gözlemlenmiştir. Şekil 7.1.1. (b) ve (c)' de herhangi bir safsızlık piki oluşmamıştır, tüm pikler kübik faza aittir. Buna karşılık şekil 7.1.1. (a)' da In katkılı tetragonal LLZO yapısı içerisinde literatürde de yaygın olarak görülen $La_2Zr_2O_7$ fazına ait olan $2\theta = 28.88^{o}$ değerinde bir pik görülmektedir (Kokal et al. 2011).



Şekil 7.1.1. (a) $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, (b) $Li_{7-3x}In_xLa_3Ti_{1.8}Zr_{0.2}O_{12}$, (c) $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ katı elektrolitleri için XRD desenleri (x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20), renkli sütun ile belirtilen pik $La_2Zr_2O_7$ kristaline aittir

Sentezlenen katı elektrolitlerinin kristal yapılarını ayrıntılı bir şekilde belirlemek için Rietveld analizi XRD verilerine uygulanmıştır ve sonuçlar tablo 7.1.1.' de verilmiştir. Kristal yapı analizi ile örgü parametreleri In katkılı tetragonal $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$ için a=13.02-13.04 *Å* ve c=12.66-12.70 *Å*, In-Ti katkılı kübik $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ (LLZTO) için a=12.92-12.94 *Å*, ve son olarak Ga-Ti katkılı kübik $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ (LLZTO) için a=12.92-12.94 *Å* aralıklarında belirlenmiştir.

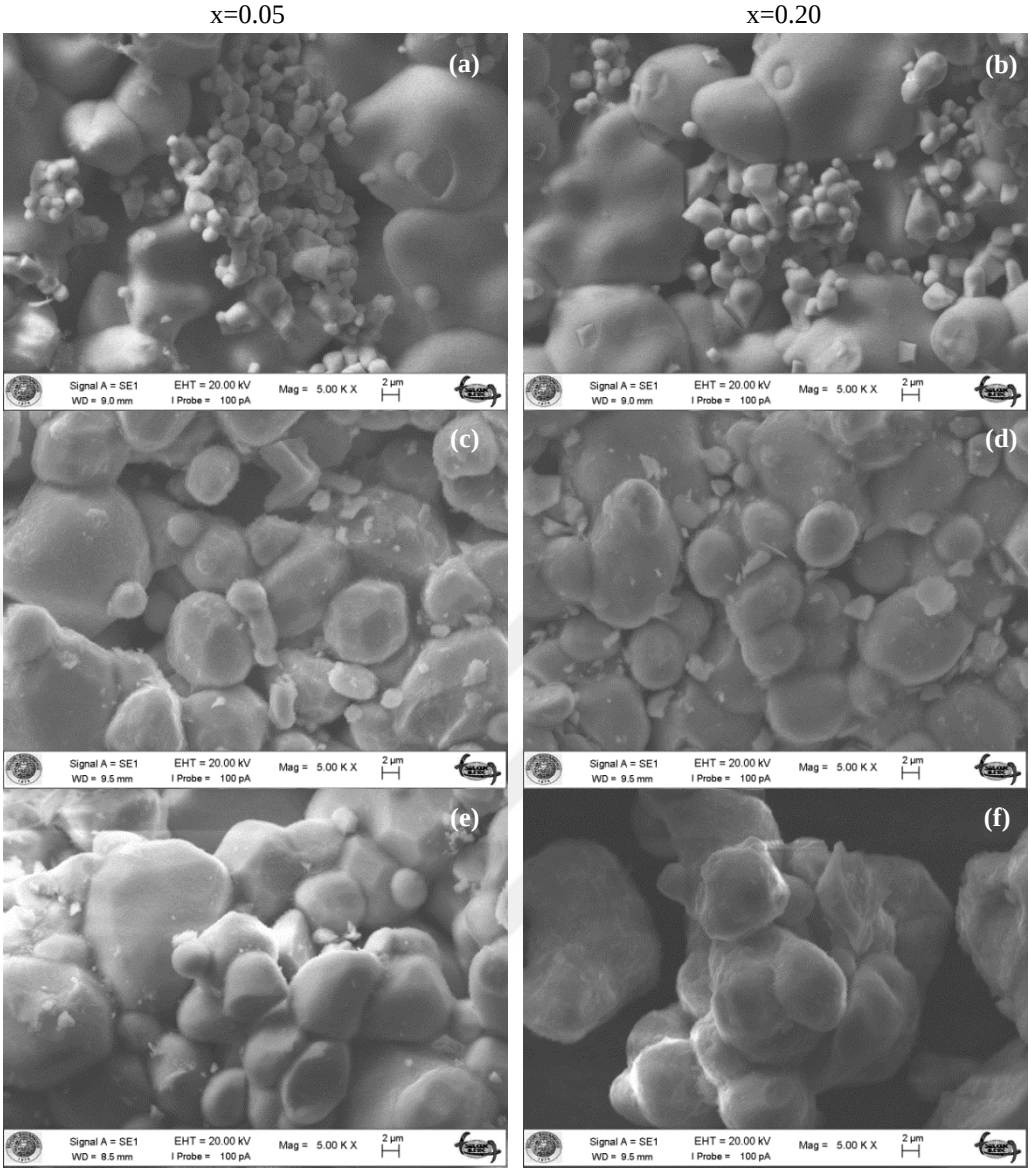
Bir önceki bölümde Li konumlarına katkılanan Ga atomlarının miktarı artırıldıkça yapı kübik yapıya dönüşmüştü. Bu bölümde ise yapıda tek başına Li boşluğu oluşturmanın kübik yapıyı elde etmede ne kadar etkili olduğunu araştırmak için yapıya Ga atomları yerine In atomları katkılanmıştır. Ga atomları daha büyük bir iyonik yarıçapa sahip olan In atomları ile değiştirilince kristal yapının kübikten tetragonale geçiş yaptığı görülmüştür. Burada katkılanan atomun iyonik yarıçapının büyüklüğü kübik faz için gerekli olan minimum serbest enerjinin elde edilmesinde etkisi olduğu düşünülebilir. Katkılanan atomların iyonik yarıçap büyüklüğü ve yapıdaki atomların değerlilik seviyelerinin etkileşimi arasında bir karşılaştırma yapmak için Zr konumlarına sabit miktarda Ti katkısı yapılmıştır. Bu durumda Li boşlukları değişmemesine rağmen $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$ yapısı Ti atomlarının yapıya dahil edilmesi ile birlikte tetragonalden kübik faza geçiş yapmıştır. Buradan yola çıkarak, Ti atomlarının yapıdaki atomların değerlilik enerji seviyelerinde bir değişiklik meydana getirerek kübik fazın elde edilmesinde etkili olduğu yorumu yapılabilir. Diğer taraftan, kübik fazın elde edilmesine yardımcı olmasının yanında, Ti atomunun yapıda bulunması Li kayıplarını da engelleyerek beklenmedik fazların da oluşmasını engellemiştir.

Tablo 7.1.1. $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, $Li_{7-3x}M_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ (M=In, Ga) numunelerinin Rietveld analizleri

Katkı	Kristal	a (Å)	c (Å)	Geometri	Uzay Grubu	%(Ağırlık)
$Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$						
x=0.05	$Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$	13.04	12.67	Tetragonal	I41/acd:2	94.66
	$La_2Zr_2O_7$	10.81	-	Kübik	Fd-3m:2	5.34
x=0.10	$Li_{6.70}In_{0.10}La_3Zr_2O_{12}$	13.04	12.70	Tetragonal	I41/acd:2	92.33
	$La_2Zr_2O_7$	10.78	-	Kübik	Fd-3m:2	7.67
x=0.15	$Li_{6.55}In_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$	13.04	12.70	Tetragonal	I41/acd:2	93.30
	$La_2Zr_2O_7$	10.80	-	Kübik	Fd-3m:2	6.70
x=0.20	$Li_{6.40}In_{0.20}La_3Zr_2O_{12}$	13.02	12.66	Tetragonal	I41/acd:2	94.37
	$La_2Zr_2O_7$	10.81	-	Kübik	Fd-3m:2	5.63
$Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$						
x=0.05	$Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.89	-	Kübik	I-43d	100
x=0.10	$Li_{6.70}In_{0.10}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.89	-	Kübik	I-43d	100
x=0.15	$Li_{6.55}In_{0.15}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.92	-	Kübik	I-43d	100
x=0.20	$Li_{6.40}In_{0.20}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.91	-	Kübik	I-43d	100
$Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$						
x=0.05	$Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.92	-	Kübik	I-43d	100
x=0.10	$Li_{6.70}Ga_{0.10}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.93	-	Kübik	I-43d	100
x=0.15	$Li_{6.55}Ga_{0.15}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.94	-	Kübik	I-43d	100
x=0.20	$Li_{6.40}Ga_{0.20}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$	12.93	-	Kübik	I-43d	100

7.2. SEM Analizleri

Katkılı LLZO tozlarının morfolojileri SEM ile incelenmiştir. $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ ve $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ numunelerinin SEM görüntüleri sadece x=0.05 ve x=0.20 değerleri için sırası ile şekil 7.2.1. (a-b), şekil 7.2.1. (c-d) ve şekil 7.2.1. (e-f)' de verilmiştir. Tetragonal ve kübik parçacıkların mikro yapılarında oldukça belirgin bir farklılık vardır. Tetragonal $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunesinin düzensiz boyutlarda oluşan büyük ve küçük parçacıkları içeren mikro yapısı, sistemde ikinci bir fazın varlığını doğrulamaktadır. Diğer taraftan, ikisi de kübik fazda oluşan In-Ti ve Ga-Ti katkılı numuneler homojen bir görünüm ile çok benzer mikro yapı göstermektedir.

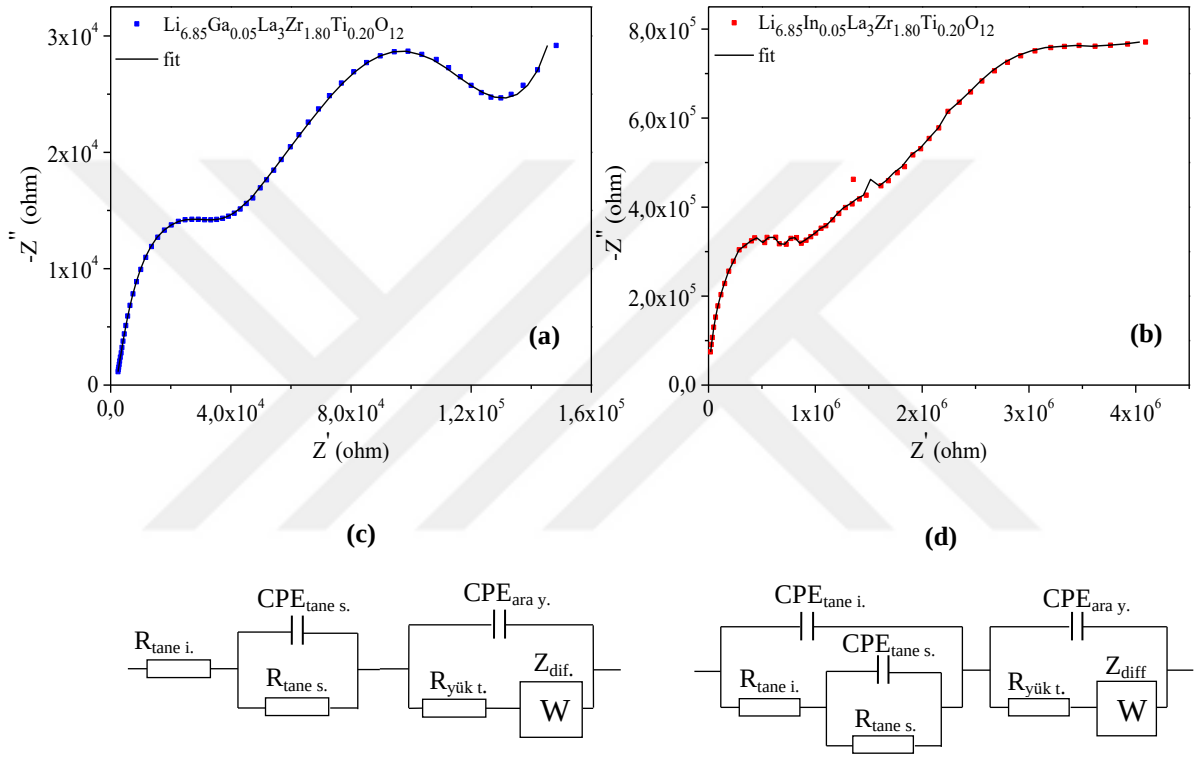


Şekil 7.2.1. (a-b) $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, (c-d) $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ ve (e-f) $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ numunelerine ait SEM görüntüleri, ilk sütun x=0.05, ikinci sütun x=0.20 değeri içindir

7.3. İyonik İletkenlik Özellikleri

İkili katkılanmış numunelerin iyonik iletkenliklerini belirlemek için oda sıcaklığında empedans ölçümleri yapılmıştır (şekil 7.3.1.). $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ ve $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ numuneleri kendi serileri arasında en yüksek iletkenliğe sahip oldukları için burada sadece bu iki numuneye ait Nyquist grafikleri verilmiştir. Empedans verilerinin Nyquist gösterimi iki yarı çember ve bir kuyruktan oluşmaktadır. İlk yarı çemberin reel ekseni kestiği yer tane içi dirence ithaf edilirken, ikinci yarı çemberin reel ekseni kestiği yer ise tane sınırı direncini de içine alan toplam dirence

ithaf edilir. Bunun yanında, düşük frekanslarda ortaya çıkan kuyruk kısmı ise Li^+ iyonlarının gümüş elektrota doğru difüzyonundan kaynaklanan bir difüzyon direncini ifade etmektedir. Numunelerin iyonik dirençleri şekil 7.3.1. (c-d)' de verilen eş değer devrelerin fit edilmesi ile elde edilmiştir. Eş değer devrelerde yer alan kısaltmalar, $R_{tane\ i.}$ ve $R_{tane\ s.}$ sırası ile tane içi ve tane sınırı dirençlerini ifade etmektedir. Diğer taraftan, $CPE_{tane\ s.}$, $CPE_{tane\ i.}$, $CPE_{ara\ y.}$ kısaltmaları sırası ile tane sınırından, tane içinden ve elektrot-elektrolit arasındaki ikili tabakadan kaynaklanan sabit faz elemanlarıdır.



Şekil 7.3.1. (a) $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ ve (b) $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ numuneleri için empedans spektrumları (c) $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ ve (d) $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ numunelerine ait Nyquist grafiğini fit etmek için kullanılan eş değer devre

Gamry Echem Analyst yazılımı kullanılarak $R_{tane\ i.}$, $R_{tane\ s.}$, $Q_{tane\ i.}$ ve $Q_{tane\ s.}$ değerleri için elde edilen fit sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Şekil 7.3.1. (a-b)' de Nyquist grafikleri verilen $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ ve $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ numuneri için fit değerleri

Numune	$R_{tane\ i.}$ (Ω)	$R_{tane\ s.}$ (Ω)	$Q_{tane\ i.}$($S.s^n$)	$Q_{tane\ s.}$($S.s^n$)	χ^2
$Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3\ Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$	$1.63x10^3$	$2.58x10^4$	-	$2.97x10^{-8}$	$1.22x10^{-4}$
$Li_{6.85}In_{0.05}La_3\ Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$	$4.39x10^5$	$4.18x10^6$	$6.04x10^{-11}$	$9.92x10^{-8}$	$1.05x10^{-3}$

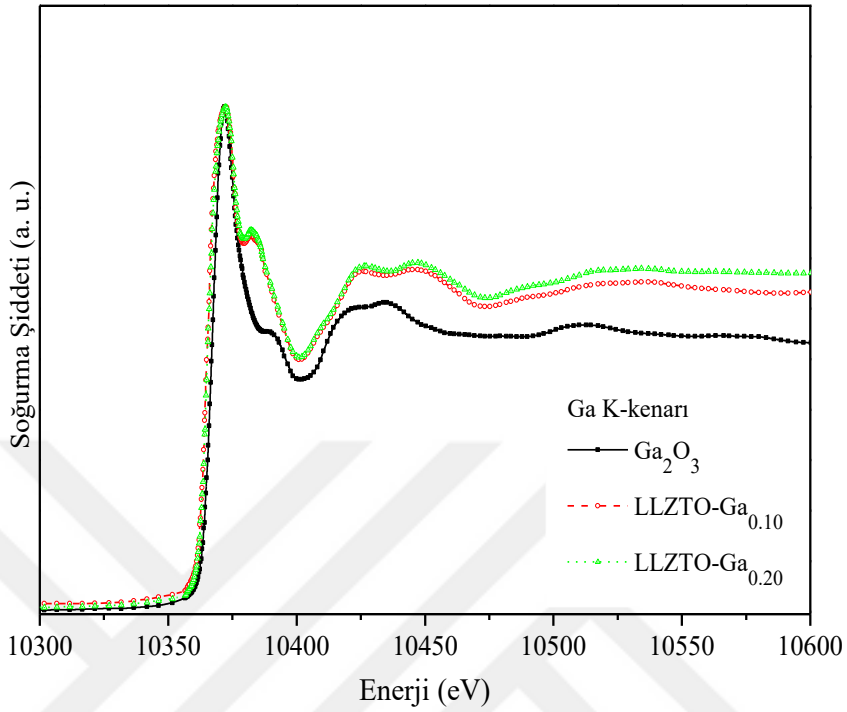
Elde edilen fit sonuçları kullanılarak hesaplanan iletkenlik değerlerini karşılaştırdığımızda $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ ($3.06x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$) numunesi, $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.80}Ti_{0.20}O_{12}$ ($2.58x10^{-8}$ $S.cm^{-1}$) numunesine göre daha yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir. Bu iki numune arasındaki temel kimyasal fark Li konumlarına katkılanan elementlerdir. Numune kübik yapıda dahi olsa, Li konumlarında In atomlarının yer alması, In-Ti katkılı numunenin iletkenliğinin Ga-Ti katkılı numuneye göre 118 kat daha küçük olmasına yol açmaktadır.

Bu çalışmada, tek element katkılı $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ numunesi, tetragonal faza sahip iken bu numunenin Zr konumlarına Ti elementi katkılanınca yapı kübik yapıya dönmektedir. Ti katkılı kübik yapıya sahip olan bir yapıda Li konumlarında farklı büyüklükte atomların bulunmasının iletkenliği nasıl etkilediğini anlamak için In atomları yapıdan tamamen kaldırılarak Ga atomları katkılanmıştır. In ve Ga katkısının olduğu her iki seri numunede de katkılanan atom miktarları arttıkça iletkenlik azalmıştır. Katkılanan atom miktarının artması aynı zamanda kristal iskeletinde iletime katkı sağlayan Li^+ iyon sayısını da azalttığı için bu durum beklenen bir sonuç olarak yorumlanabilir. Diğer taraftan, Li^+-Li^+ iyonları arasındaki yüksek Coulomb çekimi Li^+ iyon iletkenliğini baskılayan önemli bir faktördür. Buradan yola çıkarak, yapı içerisinde Ga atomları bulunduğunda, daha büyük iyonik yarıçapa sahip olan In atomlarının bulunduğu duruma göre Li^+-Li^+ iyonları arasındaki Coulomb çekiminin daha az olduğu söylenebilir.

7.4. Katkılanan Ga ve In atomlarının Yerel Çevrelerinde Oluşturduğu Etkiler

LLZTO katı elektrolitlerinde Li atomlarının yerine katkılanan Ga ve In atomlarının çevrelerinde ne gibi değişiklikler oluşturduğunu ve komşu atomlarının elektronik yapılarını nasıl etkilediğini anlamak için bu numunelere ait XANES spektrumları analiz edilmiştir. Ga^{+3} katkılı LLZTO numunelerine ait galyum K-kenarı XANES spektrumları şekil 7.4.1.' de verilmiştir. Grafiklerin karşılaştırılması için α-Ga_2O_3 materyali referans olarak kullanılmıştır. Ga katkılı numunelerin referans malzemesinin genel hatlarıyla özellikle ana soğurma piki ile uyumlu olması, numunelerin α-Ga_2O_3 malzemesi ile oksidasyon durumları ve kimyasal çevreleri açısından benzer şartlara sahip olduğunu göstermektedir. Buna rağmen kenar

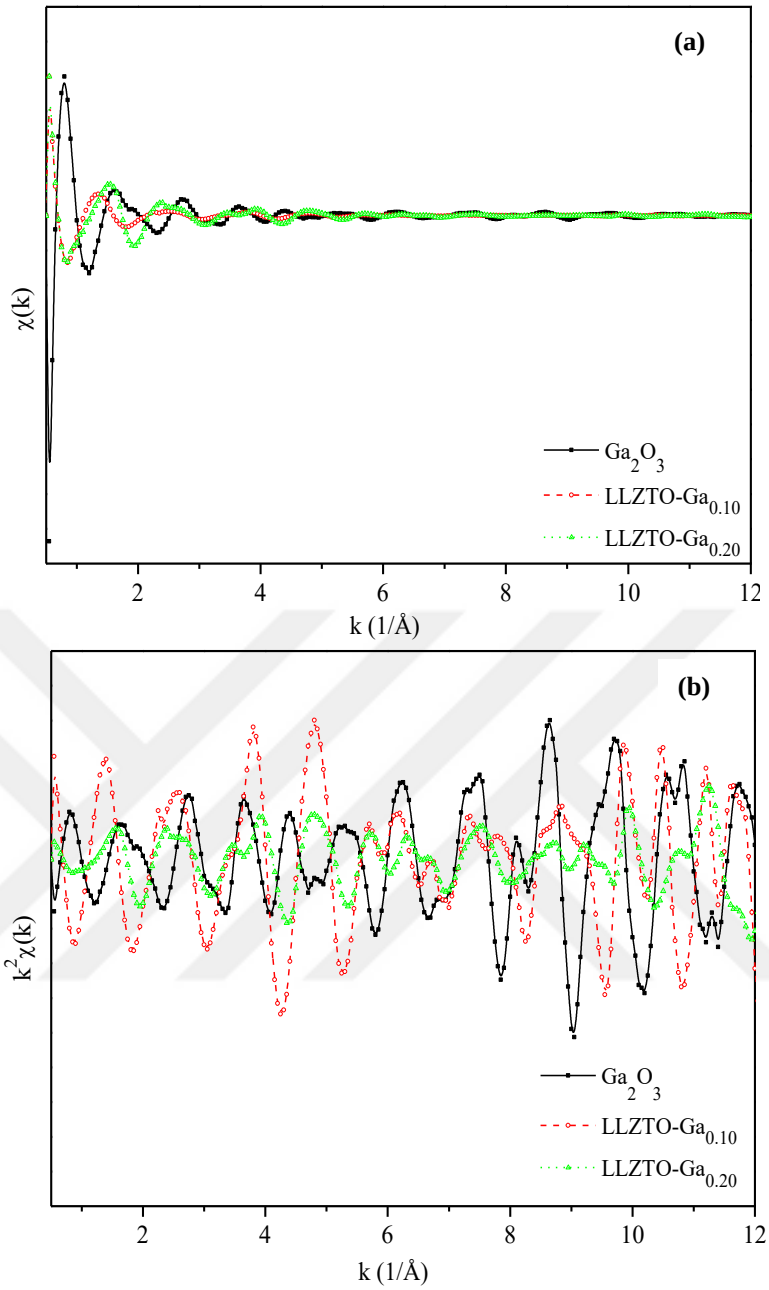
asimetrileri α-Ga_2O_3 malzemesinden farklı bir geometride olduklarının altını çizmektedir.



Şekil 7.4.1. Ga katkılı LLZTO numunelerine ait Ga K-kenarı XANES spektrumlarının karşılaştırılması

Galyum atomunun K-kenarı soğurma spektrumu *1s* elektronlarının değerlilik seviyesinin üzerindeki boş seviyelere uyarılmasının bir sonucudur. Elektronik konfigürasyonu [Ar] $4s^0$ $3d^{10}$ şeklinde olan Ga^{+3} iyonlarının *1s* elektronları uyarıldığında tamamen boş olan *4p* seviyelerine geçiş yapmaktadır. Numunelerin temel soğurma kenar piki 10371.5 *eV* değerinde yüksek bir uyumluluğa sahiptir. 10382.9 *eV* değerindeki pikler LLZTO yapısındaki Ga atomlarının farklı miktarlarının göstergesidir. Burada katkılanan Ga atomlarının bir kısmı, komşu atomları ile karşılıklı elektronik etkileşimlerinin bir sonucu olarak farklı konum simetrisi oluşturma eğilimindedir. 10400 *eV* değerinden sonraki pik özellikleri kararsız foto elektronların dalga fonksiyonlarının en yakın komşu atomlarında çoklu saçılma süreçleri sonucu gerçekleşen girişimden kaynaklanmaktadır.

ATHENA yazılımı kullanılarak XAFS verilerinden elde edilen Ga atomundan yayılan foto elektronların EXAFS saçılma yoğunlukları ARTEMIS yazılımı ile analiz edilmiştir. Referans ve Ga katkılı LLZTO malzemelere ait saçılma yoğunlukları ve bu saçılma yoğunluklarının k^2 ile çarpılmış durumları şekil 7.4.2.' de verilmiştir.

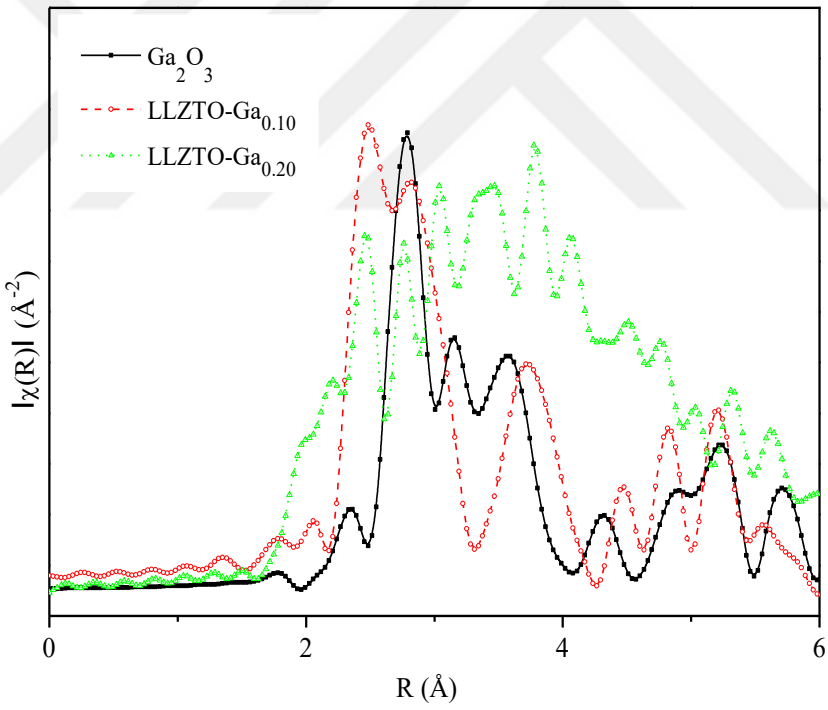


Şekil 7.4.2. (a) Ga katkılı LLZTO numunelerine ait Ga K-kenarı EXAFS saçılma yoğunlukları (b) bu saçılma yoğunluklarının k^2 ile çarpılmış durumları

Yukarıdaki şekilde Ga atomlarının kristal yapı içerisinde benzer düzende olduğunu vurgulayan eş zamanlı dalgalanmalar görülmektedir. Şekil 7.4.2.(a)' daki saçılma yoğunluklarını k^2 ile çarptığımızda (şekil 7.4.2.(b)) yüksek k değerlerinde daha fazla sıçramaların olduğu görülmektedir. Buradan Ga atomu çevresinde büyük atomların var olduğunu görüyoruz. Bunun yanında Ga katkılı numunelere ait verilerin uyumluluk içerisinde olması her iki numunede de kristal yapının korunduğunu onaylamaktadır. Diğer taraftan %20 Ga katkılı numune için çok küçük bir kaymanın görülmesi Ga miktarının artışından dolayı kristal yoğunluğunda bir değişikliğin

olduğunu göstermektedir. Yüksek *k* değerlerinde saçılma yoğunluklarının bozulması atomlar arası yüksek bir potansiyelin varlığını vurgulamaktadır. Yüksek *k* değerlerindeki bozulma, komşu atomlar arasında seyahat eden foto elektronların kinetik enerjisinde yüksek bir düşüşe neden olan güçlü bir atomlar arası potansiyeli vurgular.

EXAFS saçılma yoğunluğunun Fourier dönüşümleri, X-ışını soğurma spektrumunda soğuran galyum atomlarının çevresindeki atomların radyal dağılımını verir. Atomların bir boyutlu eksen üzerindeki radyal dağılımı şekil 7.4.3.' de verilmiştir. Şekildeki ilk grafik (siyah) α-Ga_2O_3 temel referans malzemesi iken kırmızı ve yeşil grafikler Ga katkılı LLZTO malzemesine aittir. Referans α-Ga_2O_3 ile %10 katkılı malzemelere ait grafiklerin tepe sayısı ortalama uyumlu iken %20 katkılı malzemeye ait grafiğin daha fazla sayıda tepeye sahip olması dikkat çekmektedir. Bunun temel nedeni Ga konsantrasyonundan kaynaklanan oksijen bağlarında meydana gelen değişim olduğu düşünülmektedir.

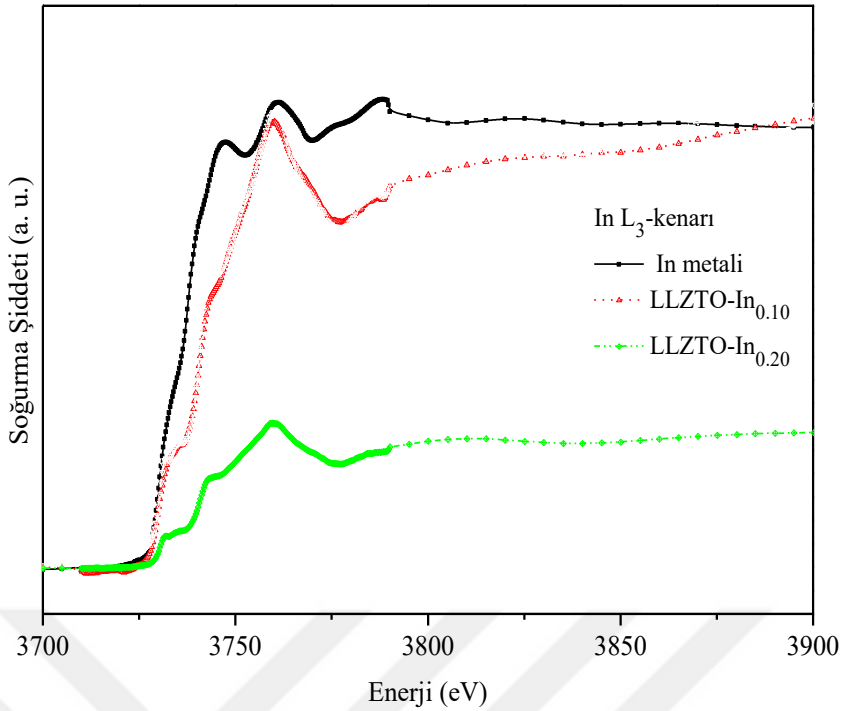


Şekil 7.4.3. Ga K- kenarı saçılma yoğunluklarının radyal dağılım fonksiyonları

Galyum atomlarının LLZTO içinde yer alması kendi çevresinde daha fazla oksijen atomunun varlığına sebep olur ve sonuç olarak Ga atomunun farklı oksidasyon özellikleri, bölgesel atomik yerleşimlerin radyal dağılım fonksiyonunda daha fazla pikin ortaya çıkmasına neden olur. Bu Li (elektronegatifliği ~ 1) konumlarına oturan Ga atomlarının (elektronegatifliği ~ 1.8) daha yüksek elektronegatifliğinin bir sonucudur.

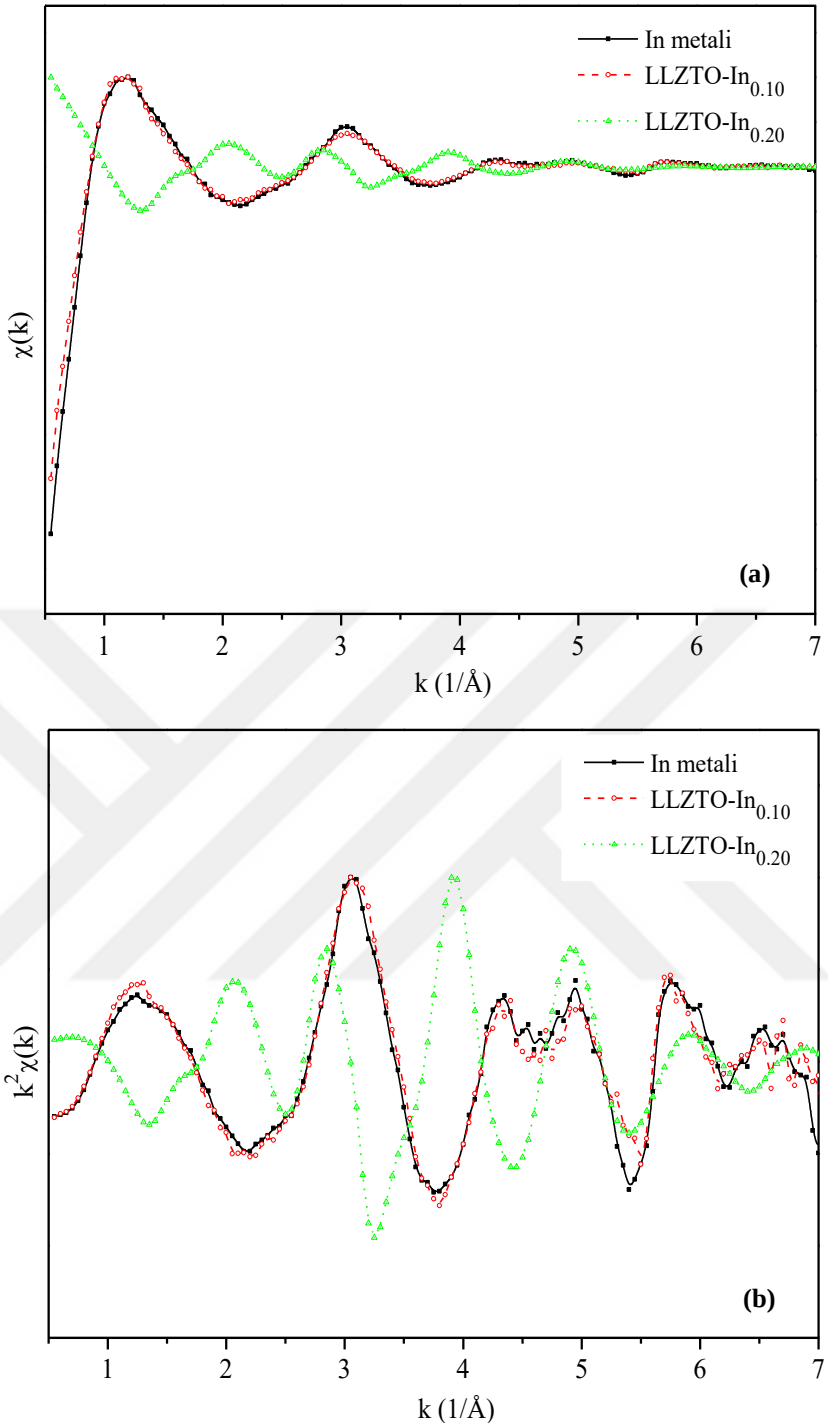
Referans α-Ga_2O_3 yapısından farklı olarak LLZTO kristaline eklenen her Ga atom miktarıyla O atomlarının yerleşimleri merkezde oturan Ga atomlarına daha yakın bölgelere doğru kaymaktadır. Diğer taraftan var olan RDF pik sayısının artması ve diğer numunelerde zayıf olan pik şiddetlerinin artması oksijen atomlarının bağ açılarının değişimine vurgu yapmaktadır.

Şekil 7.4.4.' de farklı In katkılı malzemelere ait In L_3 soğurma kenarı spektrumları, indiyum metalinden alınan referans data ile kıyaslanarak verilmiştir. Referans In metali ile diğer indiyum katkılı örnekler elektronik yapılarında benzerlikler göstermektedir. Piklerin şiddetlerindeki azalma değişen miktardaki indiyum atomlarının çevreleriyle olan etkileşimler sonucu oksidasyon durumlarındaki dağılımın değişimini işaret etmektedir. In metalinin daha düzgün spektral yapıya sahip olması, malzeme bünyesinde var olan düzgün dağılımlı ve tek atomlu kristal yapıyı işaret etmektedir. L_3 soğurma spektrumu *2p* seviyesindeki elektronların boş *5s* seviyesine geçiş yapmaları seçim kuralları gereğincedir. Ne var ki, bu seviyenin altında yer alan ve tamamen boş olan *5p* seviyelerine geçiş seçim kurallarınca yasaktır. Bu durum enerjileri yakın *p-s* seviyelerinin örtüşmesiyle, zayıfta olsa düşük enerjili bu seviyelere geçişi mümkün kılmıştır. Bu nedenle ana soğurma kenarının altında 3731 *eV* enerji değerinde ön kenar bölgesinde iki tepeli (düşük enerjili (t_{2g}) ve yüksek enerjili (eg)) pik yapısı oluşumuna neden olmuştur. Ana soğurma kenarı iki ana parçaya ayrılmış olup, 3747 *eV* ve 3761 *eV* de ortaya çıkan tepe yapıları malzeme içinde ortaya çıkan farklı kristal simetrilerinin sonucudur ve *2p* seviyesindeki elektronların *5s* seviyesine geçişini ifade eder.



Şekil 7.4.4. In katkılı LLZTO numunelerine ait In L_3-kenarı XANES spektrumlarının karşılaştırılması

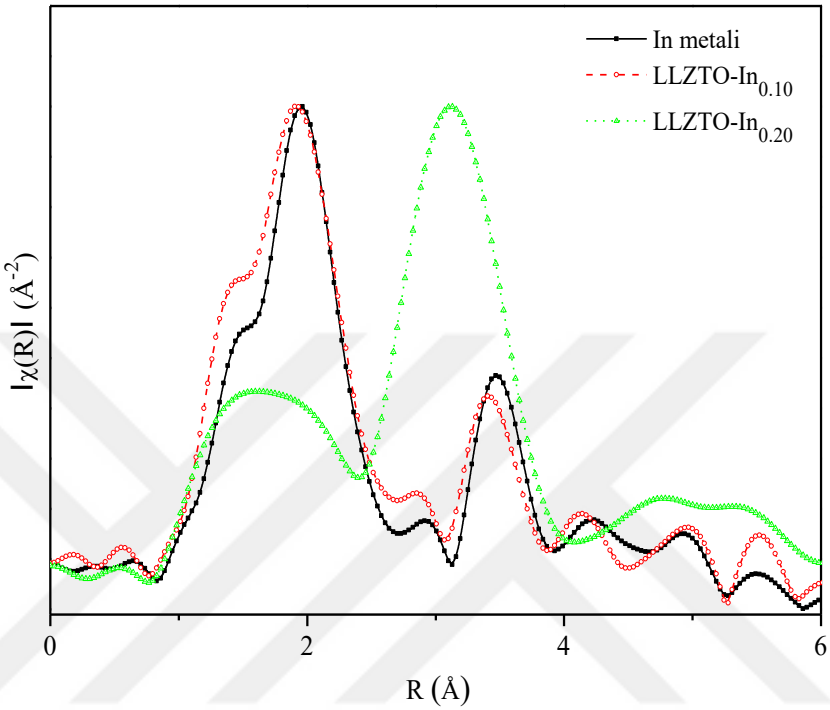
Indiyum katkılı LLZTO malzemesi içinde yer alan indiyum atomlarından alınan EXAFS spektrumlarının saf indiyum metalinin EXAFS spektrumlarıyla karşılaştırılması şekil 7.4.5.' de verilmiştir. %10 katkılı LLZTO malzemesinden alınan saçılma grafiği ile metal indiyumdan alınan saçılma spektrumları arasındaki uyum dikkat çekmektedir. Artan indiyum oranının atomlar arasındaki mesafelerde değişime neden olarak saçılma grafiğinde kaymaya neden olduğu açıkça görülmektedir. Ayrıca, yüksek *k* değerlerinde bozulma, komşu atomlar arasında seyahat eden foto elektronların kinetik enerjisinde yüksek bir düşüşe neden olan güçlü atomlar arası potansiyelini vurgular. Saçılma yoğunluğunun k^2 ile çarpıldığı grafikten (şekil 7.4.5. (b)) de In atomları çevresinde oluşan güçlü potansiyelin kaynağının La gibi büyük atomlar olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 7.4.5. (a) In katkılı LLZTO numunelerine ait In L_3-kenarı EXAFS saçılma yoğunluklarının karşılaştırılması (b) bu saçılma yoğunluklarının k^2 ile çarpılmış durumları

EXAFS saçılma yoğunluğunun Fourier dönüşümleri ile elde edilen foto elektronların yayınlandığı indiyum atomlarının çevresindeki atomların radyal dağılımı şekil 7.4.6.' da verilmiştir. Şekildeki ilk grafik (siyah) metal indiyum temel referans malzemeleri iken kırmızı ve yeşil grafikler In katkılı LLZTO malzemelerine aittir. Referans indiyum metali ile %10 katkılı malzemelere ait grafiklerin tepe sayısı uyumlu

iken %20 katkılı malzemenin üst üste çakışan daha fazla sayıda tepeye sahip olması dikkat çekmektedir. Aynı noktada biraz daha geniş pik yapısının ortaya çıkmasının temel nedeni, şu anki oksidasyon durumunun tetiklenmesiyle atomların aynı uzaklıkta fakat farklı açılarla yerleşmesi olabilir.



Şekil 7.4.6. In L_3- kenarı saçılma yoğunluklarının radyal dağılım fonksiyonları

Bu çalışmada, kristal yapı ve iletim mekanizmasında meydana gelen değişimleri araştırmak için garnet-benzeri katı elektrolitlere ikili katkı yöntemi uygulanmıştır. Tek element katkılı $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}O_{12}$ numunesi tetragonal fazda oluşurken, iki element katkılı $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ ve $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ numuneleri kübik fazda kristal yapı oluşturmaya meyilli olmuştur. EXAFS saçılma yoğunluklarındaki eş zamanlı dalgalanmalar da Ga-Ti katkılı katı elektrolitlerin tüm Ga miktarları için aynı kristal yapıda oluştuklarını desteklemektedir. Ayrıca, tüm In-Ti katı elektrolitleri için soğurma kenar yapısındaki yüksek simetri de In miktarındaki değişime rağmen, bu numunelerin kristal yapıdaki kararlılıklarını onaylamaktadır.

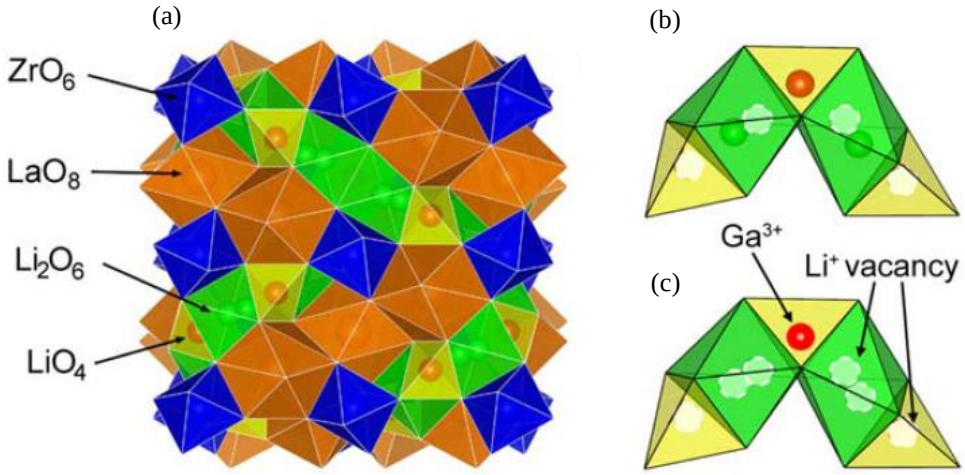
EIS ölçümleri $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ katı elektrolitinin iyonik iletkenliğinin $3.06x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$, $Li_{6.85}In_{0.05}La_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ katı elektrolitin iletkenliğinden 118 kat daha fazla olduğunu göstermiştir. RDF çalışmalarından LLZTO kristaline katkılanan Ga ve In atomlarının etrafında bol miktarda O atomlarının varlığı görülmüştür. Bu durumda In ve Ga katkılayarak kristal içerisinde atom konumlarından etkilenen atomlar arası

potansiyeli değiştirdiğimizi söyleyebiliriz. Buradan yola çıkılarak LLZTO kristalinde In atomu yerine Ga atomunun varlığında, iyonik iletimde önemli bir rolü olan atomlar arası potansiyel ve sonuç olarak iyonlar arasındaki Coulomb çekimi olumlu yönde etkilenmiştir.

8. GARNET BENZERİ KATI ELEKTROLİTLERDE LİTYUM KONUMLARINDA İKİ FARKLI ATOMUN VARLIĞININ LİTYUM İYON MOBİLİTESİNE ETKİSİ

Lityum iyonlarının LLZO yapısı içerisindeki dağılımı kristal yapıyı dolayısı ile iletkenliği etkileyen anahtar faktördür. Tetragonal LLZO tamamen düzenli bir lityum iyon dağılımı gösterir ve *I41/acd* uzay grubunda kristalleşir. Kübik LLZO ise yapıdaki lityum eksikliğinden dolayı düzensiz lityum iyon dağılımına sahiptir ve katkılanan elementin etkisine göre iki farklı uzay grubunda kristalleşebilir (*Ia-3d* ve *I-43d*). Tetragonal LLZO iskeletinde Li iyonları, dört yüzlü *8a* ve sekiz yüzlü *16f* ve *32g* konumları olmak üzere 3 farklı konumu işgal eder. Diğer taraftan kübik LLZO yapısı on iki yüzlü LaO_8 (*24c*) ve sekiz yüzlü ZrO_6 (*16a*) yapı iskeletinden oluşur. Kübik yapıda Li iyonları, ara konumlar olarak adlandırılan dört yüzlü (*24d*) ve sekiz yüzlü (*48g* ve *96h*) konumlarını işgal eder (Jalem et al. 2015). Yapılan birçok deneysel ve teorik çalışma Li^+ konumlarına katkılanan farklı katyonların farklı Li^+ konumlarını tercih ettiğini ortaya koymuştur. Daha önce yapılan bir çalışmada Li^+ konumlarına katkılanan Al^{+3} atomlarının dört yüzlü *24d* ve sekiz yüzlü *96h* konumlarını işgal ettiği gösterilmiştir (Rettenwander et al. 2014a). Diğer taraftan Ga^{+3} ise tek bir konumu (*96h*) işgal etmektedir (Rettenwander et al. 2014b). Konum tercihinden ve Ga^{+3} atomunun Al^{+3} atomuna göre daha büyük olmasından dolayı Ga-katkılı LLZO, Al-katkılı LLZO' ya göre daha yüksek bir iyonik hareketliliğe ve iletkenliğe sahip olduğu literatürde belirtilmiştir (Wolfenstine et al. 2012b). Diğer taraftan katkılanan atom miktarının ve sentez yöntemlerinin de atomların hangi konumları işgal edeceği üzerinde bir etkisi vardır. Bu durumu açıklamak için Al ve Ta atomlarının beraber katkılandığı çalışma örnek olarak verilebilir. Ta atomlarının beraber katkılanması, Al^{+3} iyonlarını *96h* konumlarına kaydırmış ve sonuç olarak hareketsiz Al^{+3} iyonları tarafından kapatılmış Li^+ iyon difüzyon yolları azaltılarak Li^+ iyon dinamiği artırılmıştır (Shin et al. 2015).

Şekil 8.1.' de kübik LLZO kristal yapısı, katkılanmamış ve Ga katkılanmış LLZO kristalindeki Li^+ boşluk dağılımının yerel yapısı gösterilmektedir. Bu yapıda Li^+ iyonları dört yüzlü LiO_4 ve sekiz yüzlü Li_2O_6 konumlarında rastgele dağılım göstermektedir. Yapıya Ga katkılandığında Ga dört yüzlü LiO_4 konumlarında yer almayı tercih ederek çevresinde iki tane daha Li^+ iyon boşluğu oluşturmaktadır (Xiang et al. 2019).



Şekil 8.1. (a) Kübik LLZO' nun kristal yapısı, (b) katkılanmamış LLZO' deki Li^+ boşluk dağılımının yerel yapısı (c) Ga katkılanmamış LLZO' deki Li^+ boşluk dağılımının yerel yapısı

Katkılamanın Li^+ iyon dinamiğinde çok önemli katkısı olsa da numuneyi hazırlama şartları ve farklı katkıların birbirleri ile etkileşimleri son ürünün özellikleri üzerinde çok büyük etkileri vardır. Ga katkısı yüksek bir iletkenlik sağladığı için, bu çalışmada Ga tercih edilmiş ve Li^+ konumlarına aynı anda Ga ve In atomu katkılanmıştır. Burada Li^+ iyon miktarı dolayısı ile Li^+ iyon boşlukları sabit tutularak Ga atomlarının In atomları ile kısmi yer değiştirmesinde yapıda ne gibi değişikliklerin olacağı araştırılmıştır.

LLZO kristalinin Li iyon iletkenliği (σ) aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir.

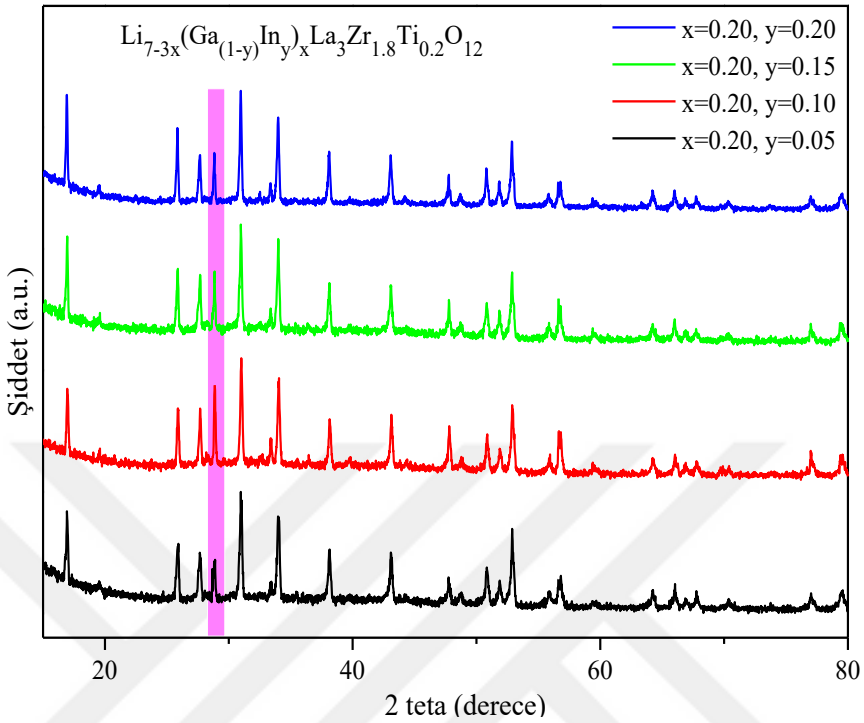
$$\sigma = en_c\mu \tag{8.1.}$$

Burada, e temel yük, n_c hareketli Li^+ iyonların konsantrasyonu ve μ ise Li iyon hareketliliğidir (Wu et al. 2017). Sonuç olarak, temel yük sabit olduğu için iletkenlik Li^+ iyonların konsantrasyonuna ve hareketliliğine bağlıdır. Bu çalışmada Li^+ iyon konsantrasyonu da sabit tutulduğu için Ga atomları yerine kısmi olarak katkılanan In atomlarının Li iyonların hareketliliğini nasıl etkilediği incelenmiştir.

8.1. Yapısal Analiz

Aşağıdaki şekil 8.1.1.' de $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerine ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tüm XRD desenleri kübik LLZO kristaline

ait iken, yapıda 2θ' nın 28.8^{o} olduğu açıda renkli sütun ile belirtilen ve kübik LLZO kristaline ait olmayan pik yer almaktadır.



Şekil 8.1.1. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ (x=0.20, y=0.05, 0.10, 0.15, 0.20) numuneleri için XRD desenlerinin karşılaştırılması, ikinci fazdan kaynaklanan desen katkısı renkli sütun ile belirtilmiştir

MAUD yazılımı ile yapılan ayrıntılı kristal yapı analizinden (tablo 8.1.1.) 28.8^{o}' deki pikin yapıda ikinci bir faz olarak oluşan $La_2Zr_2O_7$ kristaline ait olduğu anlaşılmıştır. Bu ikinci fazın literatürde genellikle sinterleme sırasında Li atomlarının yapıyı terk etmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Aktas et al. 2019). Normalize edilmiş XRD desenlerine bakıldığında ikinci kristale ait pik şiddetinin önce artıp sonra azaldığı görülmektedir. Pik şiddeti o düzlemi temsil eden atomlardan yansıyan X-ışınlarının niceliğini temsil ettiği için buradan katkılama ile birlikte yapıda oluşan ikinci kristal miktarının önce artıp sonra azaldığını söyleyebiliriz. Yapılan ayrıntılı kristal yapı analizi, Ga miktarını azaltıp In miktarını artırdıkça sistem içerisinde oluşan $La_2Zr_2O_7$ kristalinin sırası ile %5.04, %8.02, %7.07 ve %4.55 oranında oluştuğunu göstererek yukarıdaki yorumu doğrulamaktadır. Altıncı bölümde yer alan sadece Ga katkısının yapıldığı çalışma ile karşılaştırıldığında, Li konumlarında In atomlarının Ga atomları ile beraber bulunması kübik yapıyı korumakla birlikte ikinci istenmeyen faz oluşturmuştur. Sadece Ga atomlarının katkılandığı numunelerde örgü parametresi (a= 12.93-12.97 *Å*), In varlığında azalarak a= 12.90-12.93 *Å* aralığında değişmektedir. Diğer taraftan ikinci

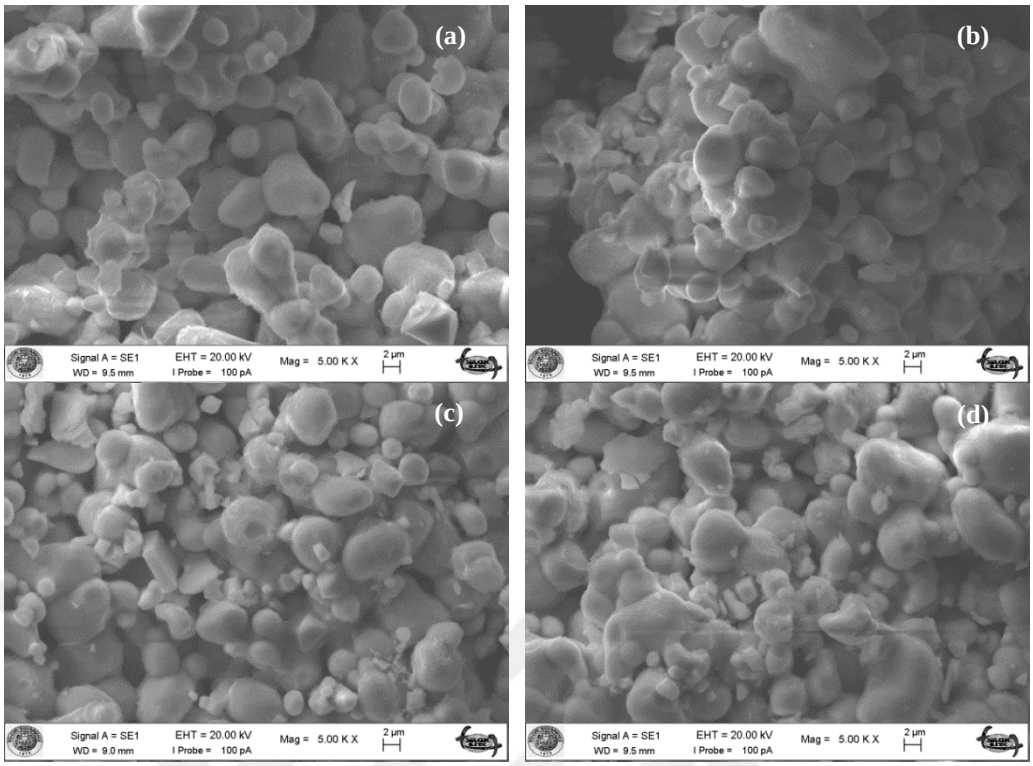
oluşan faz, $La_2Zr_2O_7$, *Fd-3m:1* uzay grubunda kübik geometride oluşmuş ve örgü parametresi katkı miktarından bağımsız olarak sabit kalmıştır, a=10.79 *Å*.

Tablo 8.1.1. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerinin kristal yapı analiz sonuçları

Katkı $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_y)_xLa_3Zr_2O_{12}$	Kristal Yapı	a (*Å*)	Geometri	Uzay Grubu	%(Ağırlık)
x=0.2, y=0.05	$Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$	12.92	Kübik	I-43d	94.96
	$La_2Zr_2O_7$	10.79	Kübik	Fd-3m:1	5.04
x=0.2, y=0.10	$Li_{6.64}Ga_{0.18}In_{0.02}La_3Zr_2O_{12}$	12.90	Kübik	I-43d	91.98
	$La_2Zr_2O_7$	10.79	Kübik	Fd-3m:1	8.02
x=0.2, y=0.15	$Li_{6.64}Ga_{0.17}In_{0.03}La_3Zr_2O_{12}$	12.92	Kübik	I-43d	92.93
	$La_2Zr_2O_7$	10.79	Kübik	Fd-3m:1	7.07
x=0.2, y=0.20	$Li_{6.64}Ga_{0.16}In_{0.04}La_3Zr_2O_{12}$	12.93	Kübik	I-43d	95.45
	$La_2Zr_2O_7$	10.79	Kübik	Fd-3m:1	4.55

8.2. Morfoloji Çalışmaları

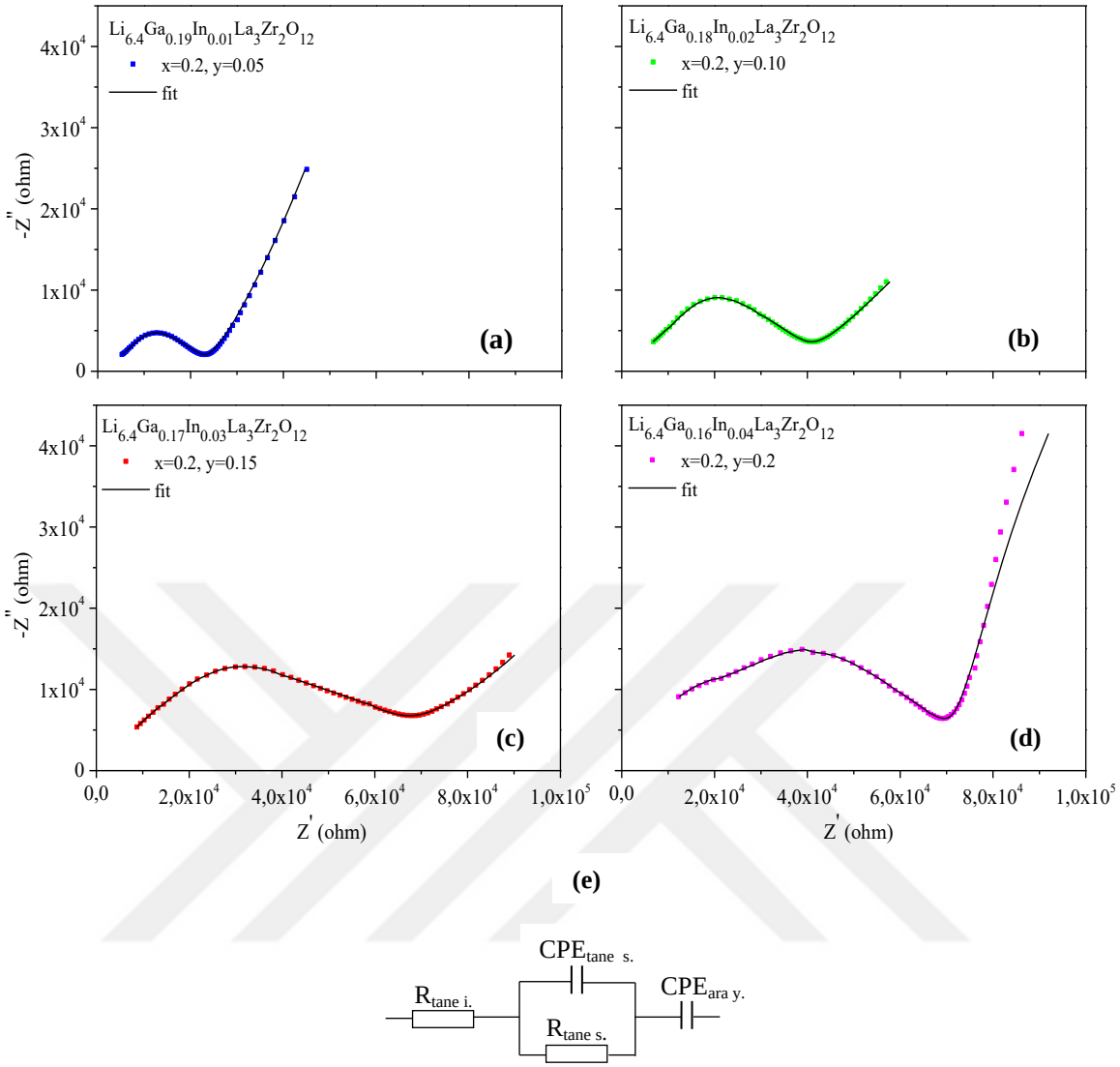
Şekil 8.2.1.' de $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerine ait mikro grafikler verilmektedir. Dördüncü bölümde yer alan sadece Ga katkılı numunelerin görüntüleri ile karşılaştırıldığında aynı görünümdeki parçacıkların aralarına daha küçük ve keskin kenarlı parçacıklar yerleştiği görülmektedir. Sistemde yer almaya başlayan bu küçük parçacıklar kristal yapı analizini doğrular niteliktedir ve bu parçacıklar oluşan ikinci faz olan $La_2Zr_2O_7$ kristaline aittir.



Şekil 8.2.1. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerine ait mikro grafikler (a) x=0.20, y=0.05, (b) x=0.20, y=0.10, (c) x=0.20, y=0.15 ve (d) x=0.20, y=0.20.

8.3. Elektriksel Özellikler

Şekil 8.3.1. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$, numunelerine ait 10^{-1} *Hz*–100 *kHz* frekans aralığında gerçekleştirilen elektrokimyasal empedans spektroskopilerinin Nyquist gösterimidir. Tüm numunelere ait grafikler tek bir yarım çember ve düşük frekans değerlerinde uzanan bir koldan oluşmaktadır. Çemberin x eksenini kestiği nokta reel direnci verdiği için numune içerisindeki toplam iyonik direncin In miktarının artışı ile arttığı anlaşılmaktadır. Numunelerin tane içi ve tane sınırındaki dirençlerini ayrıntılı çalışmak adına şekil 8.3.1. (e)' deki eş değer devre deneysel verileri fit etmek için kullanılmıştır. Grafiklerde siyah çizgi ile verilen data bu eş değer devre ile elde edilen grafiğe aittir. Şekil 8.3.1. (d)' deki fit ile elde edilen datanın gerçek datadan sapması bu numune için gümüş elektrotun diğerlerine göre daha kötü hazırlanmış olmasından veya çok düşük frekans değerlerinde sağlıklı ölçüm almanın zorlaşmasından kaynaklanabilir.



Şekil 8.3.1. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numuneleri için oda sıcaklığında ölçülen empedans verileri ve fit sonuçları. (a) x=0.20, y=0.05, (b) x=0.20, y=0.10, (c) x=0.20 y=0.15, (d) x=0.20, y=0.20, (e) Deneysel verileri fit etmek için kullanılan eşdeğer devrenin şematik gösterimi

$R_{tane\ i.}$, $R_{tane\ s.}$, $Q_{tane\ s.}$, $n_{tane\ s.}$ için fit sonuçları ve aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanan tane sınırı kapasitansı, $C_{tane\ s.}(F)$ tablo 8.3.1' de özetlenmiştir.

$$C = R^{(1-n)/n} CPE^{(1/n)} \qquad (8.3.1.)$$

Tablo 8.3.1. Şekil 8.3.1. (e)' de verilen eş değer devre kullanılarak elde edilen empedans verilerinin fit analiz sonuçları, χ^2, standart sapmanın karesidir

Numune	$R_{tane\ i.}$ (Ω)	$R_{tane\ s.}$ (Ω)	$Q_{tane\ s.}$ ($S.s^n$)	$n_{tane\ s.}$	$C_{tane\ s.}$ (F)	χ^2
$Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}\ La_3Zr_2O_{12}$	$3.29x10^{3}$	$1.98x10^{4}$	$1.94x10^{-7}$	$5.61x10^{-1}$	$2.82x10^{-9}$	$3.96x10^{-4}$
$Li_{6.64}Ga_{0.18}In_{0.02}\ La_3Zr_2O_{12}$	$3.55x10^{3}$	$3.34x10^{4}$	$9.15x10^{-8}$	$5.83x10^{-1}$	$1.56x10^{-9}$	$2.27x10^{-4}$
$Li_{6.64}Ga_{0.17}In_{0.03}\ La_3Zr_2O_{12}$	$1.67x10^{3}$	$5.33\ x10^{4}$	$1.38x10^{-7}$	$5.11x10^{-1}$	$1.29x10^{-9}$	$9.31x10^{-5}$
$Li_{6.64}Ga_{0.16}In_{0.04}\ La_3Zr_2O_{12}$	$1.87x10^{-2}$	$7.32\ x10^{4}$	$1.37x10^{-7}$	$4.51x10^{-1}$	$5.05x10^{-10}$	$1.17x10^{-3}$

Tablo 8.3.1.' de yer alan $R_{tane\ i.}$ ve $R_{tane\ s.}$ değerlerine baktığımızda, numune içerisinde eş zamanlı olarak Ga azalması ve In artması ile tane içerisindeki direnç değerinin düştüğü ve tane sınırları arasındaki direnç değerinin arttığı görülmektedir. $Li_{6.64}Ga_{0.16}In_{0.04}La_3Zr_2O_{12}$ numunesine baktığımızda tane içerisindeki direncin sıfıra gittiği ve numunenin toplam direncinin tane sınırları arasındaki direnç ile temsil edildiği anlaşılmaktadır. Bu aslında tane içerisindeki direncin sıfır olması değil tane içi ve tane sınırlarındaki direncin birbirinden ayırt edilememesi ve numunenin gerçekte tek bir direnç ile ifade edilmesi anlamına gelmektedir. In artışı ile birlikte tane sınırları arasındaki direncin artışı, farklı katkı miktarlarından dolayı numunenin yoğunluğundaki bir azalıştan meydana geldiği düşünülmektedir (Posch et al. 2019).

Literatürde tipik tane sınırı kapasitans değerleri 10^{-11}-10^{-8} F aralığında verilmektedir (Irvine et al. 1990). Bu çalışmada elde edilen tane sınırı kapasitans değerlerinin literatür ile uyumlu olması mikro yapının da homojen dağıldığını göstermektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda daha yüksek kapasitans değerleri ile iyi sinterlenmiş numunelerde karşılaşılırken daha düşük kapasitans değerleri ile kötü sinterlenmiş numunelerde karşılaşılmaktadır (Irvine et al. 1990). Bu çalışmadaki numunelerin tane sınırı kapasitans değerlerine baktığımızda In miktarının artması ile kapasitans değerleri azalmaktadır. Yukarıda belirtildiği üzere bu azalmanın nedeni In miktarı ile numunelerin daha düşük yoğunluklarda oluşması ve sonuç olarak sinterlenme kalitesini kötü yönde etkilemesidir.

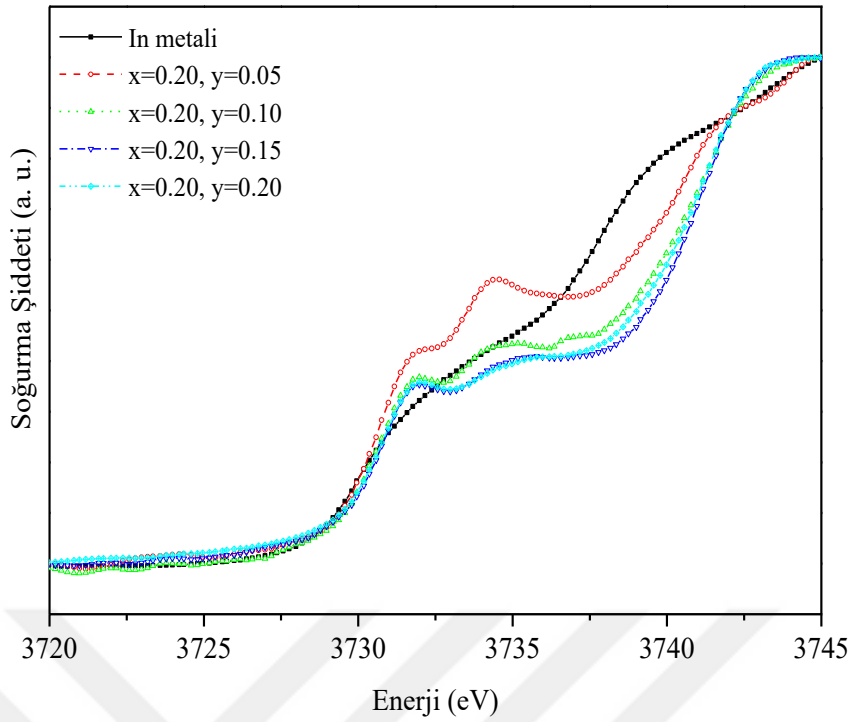
$Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{6.64}Ga_{0.18}In_{0.02}La_3Zr_2O_{12}$, $Li_{6.64}Ga_{0.17}In_{0.03}La_3Zr_2O_{12}$ ve $Li_{6.64}Ga_{0.16}In_{0.04}La_3Zr_2O_{12}$ numunelerinin toplam iyonik iletkenlikleri denklem 6.4.1. kullanılarak sırası ile $4.39x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$, $2.74x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$, $1.93x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ ve $1.37x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ şeklinde hesaplanmıştır.

Burada In katkısı yoğunluğu düşürmekle birlikte, Li iyon boşluk dağılım düzenini de etkileyerek, bu iyonların geçiş yollarını kapatmış da olabilir. Fakat bu

çalışmada Li iyonları sabit tutularak Li konumlarına yerleşen Ga atomları ile kısmi yer değiştiren In atomları daha çok tane sınırı dirençlerini etkilediği için burada Li iyon boşluk dağılımından ziyade kapasitans değerlerinden de anlaşıldığı üzere numunelerin yoğunluklarını etkilediği düşünülebilir.

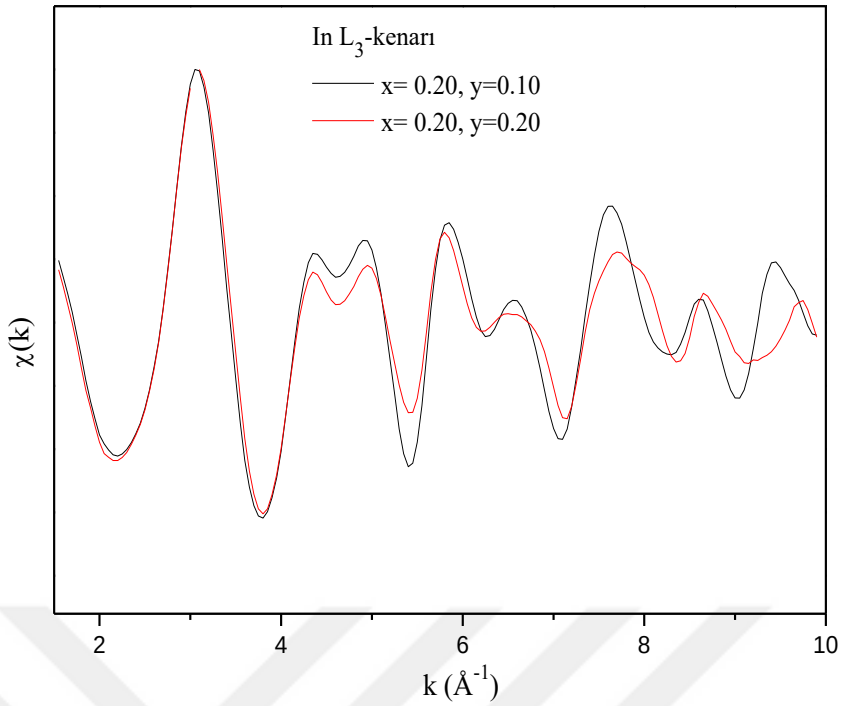
8.4. XAFS ile Kristal Yapı ve Yerel Yapı İncelemeleri

Şekil 8.4.1.' de, normalize edilmiş L_3-kenarı XANES spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. L_3-kenar soğurma spektrumları, uyarılmış $2p_{3/2}$ elektronların boş *5s* seviyelerine geçişlerinin mekanizmasıdır. Şekilde, ince In metal tabakası referans malzemesi olarak kullanılmış ve galyum koordinasyonuna ikame edilen indiyum atomlarının elektronik cevabını gözlemlemek için verilmiştir. Molekül içinde farklı iki atomun değerlilik yörüngelerinin oluşturduğu bant enerji seviyesi, düşük enerjili (t_{2g}) ve yüksek enerjili (eg) olmak üzere ikiye ayrılır. Bu durum dikkate alındığında, düzgün kenar özelliğine sahip olan indiyum folyo soğurma spektrumu 3727 *eV'* de artmaya başlamaktadır ve 3733 *eV'* de *s* seviyelerinin düşük enerjili seviyesine (t_{2g}) geçiş yapmaktadır. Bununla birlikte, In atomunun ikame edildiği LLZO malzemeleri, metalik indiyumdan daha zengin ortam nedeniyle çoklu tepe özelliklerine sahiptir. Bu durum, kaynak atomun *s*-seviyeleri ile komşu atomların değerlik yörüngelerinin hibritleşmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Soğurma kenarındaki bu çoklu tepe konumu, ortamındaki indiyumun oksidasyon durumları ile ilgilidir. 3732 *eV'* deki çoklu tepe noktası, *5s* seviyelerinin düşük enerjili moleküler seviyelerin varlığını teyit ederken, 3734.3 *eV* civarındaki tepe noktası yüksek enerjili moleküler seviyelerin var olduğunu ortaya koymaktadır.



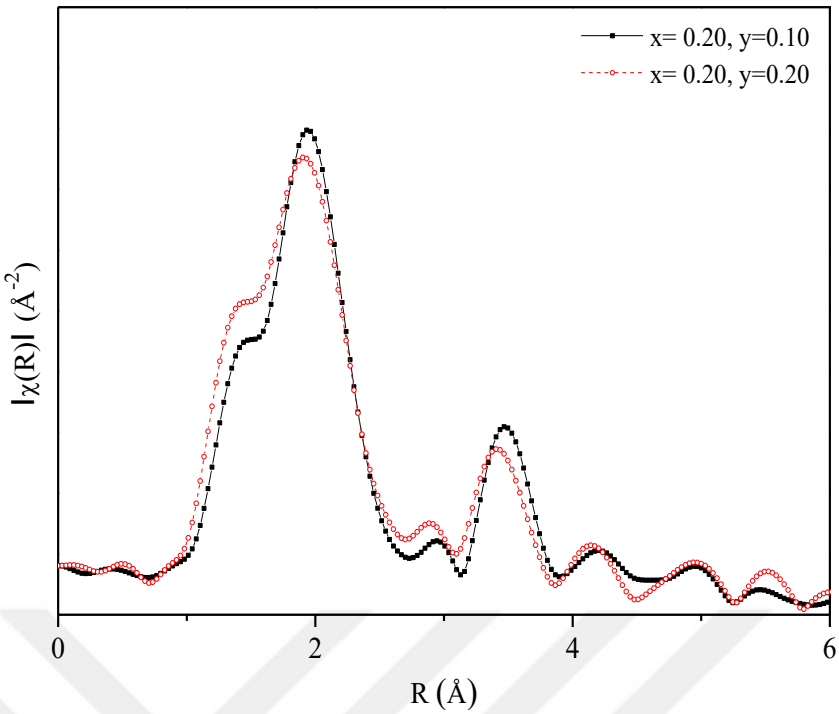
Şekil 8.4.1. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerine ait In L_3-kenarı XANES spektrumlarının karşılaştırılması

Galyum koordinasyonlarına %10 ve %20 indiyum ikame edilmiş LLZO malzemelerinden elde edilen EXAFS spektrumlarından elde edilen saçılma yoğunluklarının karşılaştırılması aşağıdaki şekil 8.4.2.' de verilmiştir. İkame edilmiş LLZO malzemesinde %10' luk saçılma yoğunluğu verileri ile %20' lik saçılma yoğunluğu verileri arasındaki uyum dikkat çekicidir. Artan indiyum içeriğinin saçılma veri grafiğinde bir kaymaya neden olmaması, eklenen indiyum atomların az sayıda olup yapısal bir etki edecek güce sahip olamamasıyla açıklanabilir. Şekildeki datanın paralel ilerlemesi, yapısal olarak uyuma işaret etmektedir. Ayrıca, yüksek *k* değerlerindeki bozulma, komşu atomlar arasında seyahat eden foto elektronların kinetik enerjisinde yüksek bir düşüşe neden olan güçlü atomlar arası potansiyeli vurgular. Ağır indiyum atomların, ortamın potansiyeline katkısının yüksek olacağı açıktır. Bu noktadan, indiyum atomlarının saldığı foto elektronların henüz kinetik enerjileri yüksek iken çevresini kuşatan ağır atomlardan saçılması ve yüksek potansiyel ortamında hareket etmeleri yüksek şiddetle enerjilerindeki sönümün nedenidir.



Şekil 8.4.2. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunelerine ait In L_3-kenarı EXAFS saçılma yoğunluklarının karşılaştırılması

Bu numunelere ait tek boyutlu bir eksen üzerindeki atomların radyal dağılımına ait saçılma şiddetlerinin yansıması şekil 8.4.3' de verilmiştir. Şekildeki grafikte, galyum koordinasyonlarına %10 ve %20 indiyum ikame edilmiş LLZO malzemelerinden elde edilen radyal dağılım spektrumlarının yüksek uyumu, her iki malzemenin kristal yapısında, dolayısıyla atomik yerleşimlerinde herhangi bir değişimin olmadığını göstermektedir. Elektronik yapısındaki yüksek değişkenliğe rağmen bu durum, indiyum atomların yeni yerleşimlerinde zayıf etkileri nedeniyle yapısal bir bozulmaya yol açmayıp uyumunu ortaya koymaktadır.



Şekil 8.4.3. $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numuneleri için In L_3- kenarı saçılma yoğunluklarının radyal dağılım fonksiyonları

Bu bölümde Li atomları konumunda farklı iki atomun yer aldığı LLZO katı elektrolitleri ele alınmıştır. Kristal yapı analizinden anlaşıldığı üzere numuneler kübik yapıya ulaşmakla birlikte az miktarda farklı bir kristal yapı da oluşturmuşlardır. Empedans verilerinin analizi, In miktarının artışının numunelerin yoğunluğunu azaltmış olabileceğini ortaya koyarak en yüksek iletkenliğin In miktarına en az sahip olan numunede elde edildiğini göstermiştir. 6. ve 7. bölümlerde çalışılan numunelere göre bu bölümde yer alan numunelerin Li konumlarında Ga ve In atomları aynı anda bulunduğundan In atomları yapı içerisinde çok az miktarda yer almaktadır. In atomları yapı içerisinde çok az miktarda olduğu için yapısal bir etki yaratmamıştır ve bundan dolayı saçılma grafiklerinde herhangi bir güçlü değişim görülmemektedir. Diğer taraftan RDF grafiklerinin de simetrik olması numunelerin In miktarından bağımsız olarak aynı kristal yapıda oluştuğu anlaşılmaktadır.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında gelecekte büyük oranda yüksek güvenlikli ve kapasiteli Li-iyon pil teknolojisinin gelişimine çok büyük katkılar sağlayacağı düşünülen garnet-benzeri katı elektrolitler sentezlenmiş ve kristal, elektronik ve elektriksel özellikleri karakterize edilmiştir. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ ve $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ olmak üzere beş seri katı elektrolit katı hal tepkime yöntemi kullanılarak başarı ile sentezlenmiştir. Ayrıntılı kristal yapı analizi ve XAFS çalışmaları $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunesinin kübik fazda stabil kalabilmesi için minimum Ga katkısının %10 olması gerektiğini ortaya koymuştur. Diğer taraftan Ga yerine tamamen In katkılandığında $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_2O_{12}$, numunesi hiçbir şekilde kübik fazı yakalayamamış ve tetragonal fazda *I41/acd:2* uzay grubunda oluşmuştur. Ga katkılandığında sistemde herhangi bir ikinci faz gözlemlenmezken In katkılandığında sistemde ikinci bir faz olarak $La_2Zr_2O_7$ kristali oluşmuştur. $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$, $Li_{7-3x}In_xLa_3Zr_{1.8}Ti_{0.2}O_{12}$ numuneleri ise %100 *I-43d* uzay grubunda kübik fazda oluşmuştur. Son olarak, $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_2O_{12}$ numunesi kübik fazda oluşmakla birlikte genel olarak ısıl işlem sürecinde 1000^oC' yi aşan sıcaklıklarda lityumun buharlaşarak sistemi terk etmesinden kaynaklanan ikincil faz, $La_2Zr_2O_7$ oluşmuştur. Diğer taraftan X-ışını soğurma ince yapı spektroskopisi de yukarıda bahsedilen kristal yapı oluşumlarını desteklemiştir.

Elektrokimyasal empedans analiz sonuçları $Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$ numunesinin (içeriğinde ikincil faz içermesine rağmen) en yüksek iyonik iletkenliğe, $4.39x10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ sahip olduğunu göstermiştir. Kristal yapı analiz çalışmaları, sistemde Li iyon boşluğu oluşturmanın kübik yapıyı elde etmede ne kadar önemli olduğunu gösterse de 6. bölümde yer alan tetragonal yapıda oluşan (Li^+ boşluğu oluşturulmasına rağmen) $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ numunesinin de hemen hemen yukarıda verilen değere yakın bir iletkenliğe sahip olması katkılanan atomların hangi Li konumlarına oturduğunun büyük oranda önemli olduğunu ortaya koymaktadır. Çünkü kristal yapı içerisinde Li^+ boşlukları artırıldıkça iletkenlik tüm seriler için düşmüştür. Burada Li^+ boşluklarının artması iletime katkı sağlayan Li iyon sayısının da azalması anlamına gelmektedir. Daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olan $Li_{6.64}Ga_{0.19}In_{0.01}La_3Zr_2O_{12}$ numunesinde $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ numunesine göre Li^+ konumlarında In atomları da yer almaktadır. Burada In atomlarının varlığı Li atomları konumlarında oturan Ga atomlarının dağılımını değiştirerek iletkenliğe olumlu etki yapmış olabilir. Bu nedenle

bu numune için gelecekte yapılabilecek çalışmalardan birisi sistemde ikincil kristal yapı oluşumunu engellemek olabilir. İkincil oluşan yapı, ısıl işlem süreci 1000^oC' nin üzerine çıkıldığında sistemde Li kaybından meydana gelmektedir. Ayrıca $Li_{6.85}Ga_{0.05}La_3Zr_2O_{12}$ numunesinde ikincil bir fazın meydana gelmemesinin nedeni, sistemde In yokken Li kaybına izin vermeden kristal yapının 1000^oC' nin altında oluşmaya başlamış olması düşünülebilir. Bu nedenle Li konumlarında aynı anda Ga ve In atomları bulunan numunelerin Li kaybına izin vermeden daha dikkatli sentezlenmesi önem arz etmektedir. Bunun için ısıl işlem sürecinden önce toz numunenin konulduğu kabın tamamen hava almayacak şekilde hazırlanması gerekir. Bu numune için yapılabilecek çalışmalardan bir diğeri ise Li iyonları iletimde önemli bir role sahip olduğu için katkılama yapılırken Li atom miktarının olabildiğince az azaltılmasıdır. Diğer taraftan Li konumlarına yerleşen atomların iletkenlikteki etkilerini ayrıntılı bir şekilde ortaya koymak için katkılanan atomların hangi Li konumlarına oturmayı tercih ettiğini ayrıntılı analiz etmek gelecekte yapılabilecek diğer çalışmalardan birisidir.

8. bölümde yer alan numuneler için farklı miktarda katkılanan atomların numunelerin yoğunluğunu etkilediği ortaya konulmuştur. Hazırlanan peletlerin yoğunluğunu etkileyen en önemli faktörlerden birisi de presleme yöntemidir. Bu tez çalışması için hazırlanan numuneler manuel pres ile hazırlanmıştır. Diğer taraftan izostatik veya sıcak pres kullanılarak peletlerin teorik yoğunluklarına ulaşması mümkündür. İletimde çok büyük etkisi olan tane yapısı numunenin sentez yönteminden etkilenmektedir. Bu nedenle sol-jel gibi farklı sentez yöntemleri de denenebilir.

Son olarak üretilen bu numunelerin laboratuvar düzeyinde pil üretimi gerçekleştirilerek performans testleri yapılabilir.

KAYNAKLAR

Abbate, M., J. Goedkoop, F. De Groot, M. Grioni, J. Fuggle, S. Hofmann, H. Petersen, and M. Sacchi. 1992. Probing depth of soft x-ray absorption spectroscopy measured in total-electron-yield mode. *Surface and Interface Analysis* 18 (1):65-69.

Abbattista, F., M. Vallino, and D. Mazza. 1987. Remarks on the Binary-Systems Li_2O-Nb_2O_5, Li_2O-Ta_2O_5. *Materials Research Bulletin* 22 (8):1019-1027.

Afyon, S., F. Krumeich, and J. L. M. Rupp. 2015. A shortcut to garnet-type fast Li-ion conductors for all-solid state batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 3 (36):18636-18648.

Aktas, S., O. M. Ozkendir, Y. R. Eker, S. Ates, U. Atav, G. Celik, and W. Klysubun. 2019. Study of the local structure and electrical properties of gallium substituted LLZO electrolyte materials. *Journal of Alloys and Compounds* 792:279-285.

Allen, J. L., J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto. 2012. Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Journal of Power Sources* 206:315-319.

Ankudinov, A. L., B. Ravel, J. J. Rehr, and S. D. Conradson. 1998. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B* 58 (12):7565-7576.

Armand, M. B. 1980. Intercalation Electrodes. *Materials for advanced batteries*:145-161.

Armand, M. B., J. M. Chabagno, and M. Duclot. 1978. Extended Abstract. In *The Second International Meeting on Solid Electrolytes*. St Andrews, Scotland.

Armand, M. B., J. M. Chabagno, and M. Duclot. 1979. *Fast ion transport in solids: electrodes and electrolytes*: Elsevier North Holland.

Auborn, J. J., and Y. L. Barberio. 1987. Lithium intercalation cells without metallic lithium MoO_2/$LiCoO_2$ and WO_2/$LiCoO_2$. *Electrochemical Society* 134:638-641.

Awaka, J., N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto. 2009. Synthesis and structure analysis of tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (8):2046-2052.

Barsoukov, E., and J. R. Macdonald. 2005. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*: John Wiley &Sons, Inc.

Basu, S. 1981. edited by 4. US 304–825.

Bernstein, N., M. D. Johannes, and K. Hoang. 2012. Origin of the Structural Phase Transition in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Physical Review Letters* 109 (20).

Bernuy-Lopez, C., W. Manalastas, J. M. L. del Amo, A. Aguadero, F. Aguesse, and J. A. Kilner. 2014. Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics. *Chemistry of Materials* 26 (12):3610-3617.

Buannic, L., B. Orayech, J. M. L. Del Amo, J. Carrasco, N. A. Katcho, F. Aguesse, W. Manalastas, W. Zhang, J. Kilner, and A. Llordes. 2017. Dual Substitution Strategy to Enhance Li+ Ionic Conductivity in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte. *Chemistry of Materials* 29 (4):1769-1778.

Bucheli, W., T. Duran, R. Jimenez, J. Sanz, and A. Varez. 2012. On the Influence of the Vacancy Distribution on the Structure and Ionic Conductivity of A-Site-Deficient $Li_xSr_xLa_{2/3-x}TiO_3$ Perovskites. *Inorganic Chemistry* 51 (10):5831-5838.

Buschmann, H., J. Dolle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, and J. Janek. 2011. Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor "$Li_7La_3Zr_2O_{12}$" *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (48):21658-21659.

Cheng, L., W. Chen, M. Kunz, K. Persson, N. Tamura, G. Chen, and M. Doeff. 2015. Effect of Surface Microstructure on Electrochemical Performance of Garnet Solid Electrolytes. *Acs Applied Materials & Interfaces* 3 (7):2073-2081.

Cheng, L., E. J. Crumlin, W. Chen, R. M. Qiao, H. M. Hou, S. F. Lux, V. Zorba, R. Russo, R. Kostecki, Z. Liu, K. Persson, W. L. Yang, J. Cabana, T. Richardson, G. Y. Chen, and M. Doeff. 2014. The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (34):18294-18300.

Cheng, L., H. M. Hou, S. Lux, R. Kostecki, R. Davis, V. Zorba, A. Mehta, and M. Doeff. 2017. Enhanced lithium ion transport in garnet-type solid state electrolytes. *Journal of Electroceramics* 38 (2-4):168-175.

Cussen, E. J. 2010. Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *Journal of Materials Chemistry* 20 (25):5167-5173.

de Groot, F., G. Vanko, and P. Glatzel. 2009. The 1s x-ray absorption pre-edge structures in transition metal oxides. *Journal of Physics Condensed Matter* 21 (10):104207.

El Shinawi, H., and J. Janek. 2013. Stabilization-of cubic lithium-stuffed garnets of the type "$Li_7La_3Zr_2O_{12}$" by addition of gallium. *Journal of Power Sources* 225:13-19.

Erbil, A., G. Cargill, R. Frahm, and R. Boehme. 1988. Total-electron-yield current measurements for near-surface extended x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B* 37 (5):2450.

Etacheri, V., R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach. 2011. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science* 4 (9):3243-3262.

Frazer, B. H., B. Gilbert, B. R. Sonderegger, and G. De Stasio. 2003. The probing depth of total electron yield in the sub-keV range: TEY-XAS and X-PEEM. *Surface Science* 537 (1-3):161-167.

Geiger, C. A., E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, and W. Weppner. 2011. Crystal Chemistry and Stability of "$Li_7La_3Zr_2O_{12}$" Garnet: A Fast Lithium-Ion Conductor. *Inorganic Chemistry* 50 (3):1089-1097.

Glaser, T., B. Hedman, K. O. Hodgson, and E. I. Solomon. 2000. Ligand K-edge X-ray absorption spectroscopy: A direct probe of ligand-metal covalency. *Accounts of Chemical Research* 33 (12):859-868.

Gupta, A., R. Murugan, M. P. Paranthaman, Z. H. Bi, C. A. Bridges, M. Nakanishi, A. P. Sokolov, K. S. Han, E. W. Hagaman, H. Xie, C. B. Mullins, and J. B. Goodenough. 2012. Optimum lithium-ion conductivity in cubic $Li_{7-x}La_3Hf_{2-x}Ta_xO_{12}$. *Journal of Power Sources* 209:184-188.

Haile, S. M., D. L. West, and J. Campbell. 1998. The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate. *Journal of Materials Research* 13 (6):1576-1595.

Hyooma, H., and K. Hayashi. 1988. Crystal-Structures of $La_3Li_5Nb_2O_{12}$, $La_3Li_5Ta_2O_{12}$. *Materials Research Bulletin* 23 (10):1399-1407.

Irvine, J. T. S., D. C. Sinclair, and A. R. West. 1990. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials* 2 (3):132-138.

Ishiguro, K., H. Nemori, S. Sunahiro, Y. Nakata, R. Sudo, M. Matsui, Y. Takeda, O. Yamamoto, and N. Imanishi. 2014. Ta-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ for Water-Stable Lithium Electrode of Lithium-Air Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 161 (5):A668-A674.

Jalem, R., M. J. D. Rushton, W. Manalastas, M. Nakayama, T. Kasuga, J. A. Kilner, and R. W. Grimes. 2015. Effects of Gallium Doping in Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolytes. *Chemistry of Materials* 27 (8):2821-2831.

Jin, Y., and P. McGinn. 2011. Al-doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ synthesized by a polymerized complex method. *Journal of Power Sources* 196 (20):8683-8687.

Kawai, J., H. Adachi, S. Hayakawa, S. Y. Zhen, K. Kobayashi, Y. Gohshi, K. Maeda, and Y. Kitajima. 1994. Depth selective X-ray absorption fine structure spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 49 (7):739-743.

Koerver, R., I. Aygun, T. Leichtweiss, C. Dietrich, W. B. Zhang, J. O. Binder, P. Hartmann, W. G. Zeier, and J. Janek. 2017. Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chemistry of Materials* 29 (13):5574-5582.

Kokal, I., M. Somer, P. H. L. Notten, and H. T. Hintzen. 2011. Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ with garnet-related type structure. *Solid State Ionics* 185 (1):42-46.

Kotobuki, M., K. Kanamura, Y. Sato, K. Yamamoto, and T. Yoshida. 2012. Electrochemical properties of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte prepared in argon atmosphere. *Journal of Power Sources* 199:346-349.

Kotobuki, M., H. Munakata, K. Kanamura, Y. Sato, and T. Yoshida. 2010. Compatibility of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte to All-Solid-State Battery Using Li Metal Anode. *Journal of the Electrochemical Society* 157 (10):A1076-A1079.

Kuhn, A., S. Narayanan, L. Spencer, G. Goward, V. Thangadurai, and M. Wilkening. 2011. Li self-diffusion in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ as probed directly by diffusion-induced Li-7 spin-lattice relaxation NMR spectroscopy. *Physical Review B* 83 (9).

Lazzari, M., and B. Scrosati. 1980. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *The Journal of Electrochemical Society* 127 (3):773-774.

Lazzari, M., and B. Scrosati. 1984. edited by 4. US, 464–447.

Leclanché, G. L. 1866. *Comptes Rendus* 83:54.

Loho, C., R. Djenadic, M. Bruns, O. Clemens, and H. Hahn. 2017. Garnet-Type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Solid Electrolyte Thin Films Grown by CO_2-Laser Assisted CVD for All-Solid-State Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 164 (1):A6131-A6139.

Lutterotti, L. 2010. Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (3-4):334-340.

Miara, L., A. Windmuller, C. L. Tsai, W. D. Richards, Q. L. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, and G. Ceder. 2016. About the Compatibility between High Voltage Spinel Cathode Materials and Solid Oxide Electrolytes as a Function of Temperature. *Acs Applied Materials & Interfaces* 8 (40):26842-26850.

Miara, L. J., S. P. Ong, Y. F. Mo, W. D. Richards, Y. Park, J. M. Lee, H. S. Lee, and G. Ceder. 2013. Effect of Rb and Ta Doping on the Ionic Conductivity and Stability of the Garnet $Li_{7+2x-y}(La_{3-x}Rb_x)(Zr_{2-y}Ta_y)O_{12}$ ($0 <= x <= 0.375$, $0 <= y <= 1$)

Superionic Conductor: A First Principles Investigation. *Chemistry of Materials* 25 (15):3048-3055.

Mizushima, K., P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. 1981. Li_xCoO_2 (O Less-Than X Less-Than-or-Equal-to 1) - a New Cathode Material for Batteries of High-Energy Density. *Solid State Ionics* 3-4 (Aug):171-174.

Murphy, D. W., and J. N. Carides. 1979. Low Voltage Behavior of Lithium/Metal Dichalcogenide Topochemical Cells. *The Journal of Electrochemical Society* 126 (3):349-351.

Murugan, R., V. Thangadurai, and W. Weppner. 2007a. Fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Angewandte Chemie-International Edition* 46 (41):7778-7781.

Murugan, R., W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, and V. Thangadurai. 2007b. Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets $Li_5La_3Bi_2O_{12}$ and $Li_6SrLa_2Bi_2O_{12}$. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* 143 (1-3):14-20.

Nagaura, T., and K. Tazawa. 1990. *Progress in Batteries and Solar Cells*. Vol. 9: JEC Press.

Nakayama, M., S. Wada, S. Kuroki, and M. Nogami. 2010. Factors affecting cyclic durability of all-solid-state lithium polymer batteries using poly(ethylene oxide)-based solid polymer electrolytes. *Energy & Environmental Science* 3 (12):1995-2002.

Narayanan, S., and V. Thangadurai. 2011. Effect of Y substitution for Nb in $Li_5La_3Nb_2O_{12}$ on Li ion conductivity of garnet-type solid electrolytes. *Journal of Power Sources* 196 (19):8085-8090.

Newville, M. 2004. *Fundamentals of XAFS*: University of Chicago, Chicago, IL.

Newville, M. 2014. Fundamentals of XAFS. *Spectroscopic Methods in Mineralology and Materials Sciences* 78:33-74.

Ni, J. E., E. D. Case, J. S. Sakamoto, E. Rangasamy, and J. B. Wolfenstine. 2012. Room temperature elastic moduli and Vickers hardness of hot-pressed LLZO cubic garnet. *Journal of Materials Science* 47 (23):7978-7985.

Ohta, S., T. Kobayashi, and T. Asaoka. 2011. High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide Li_{7-X} $La_3(Zr_{2-X}, Nb_X)O_{12}$ (X=0-2). *Journal of Power Sources* 196 (6):3342-3345.

Ohta, S., S. Komagata, J. Seki, T. Saeki, S. Morishita, and T. Asaoka. 2013. All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li_3BO_3 solid electrolytes fabricated by screen-printing. *Journal of Power Sources* 238:53-56.

Ohta, S., J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, and T. Asaoka. 2014. Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery. *Journal of Power Sources* 265:40-44.

Peled, E., D. Golodnitsky, G. Ardel, and V. Eshkenazy. 1995. The Sei Model - Application to Lithium Polymer Electrolyte Batteries. *Electrochimica Acta* 40 (13-14):2197-2204.

Phipps, J. B., T. G. Hayes, P. M. Skarstad, and D. Untereker. 1986. In-situ formation of a solid/liquid composite electrolyte in Li/I_2 batteries. *Solid State Ionics* 18-19:1073-1077.

Piao, Y., Y. Qin, Y. Ren, S. M. Heald, C. J. Sun, D. H. Zhou, B. J. Polzin, S. E. Trask, K. Amine, Y. J. Wei, G. Chen, I. Bloom, and Z. H. Chen. 2014. A XANES study of $LiVPO_4F$: a factor analysis approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (7):3254-3260.

Plante, G. 1859. *Comptes Rendus* 49:402.

Posch, P., S. Lunghammer, S. Berendts, S. Ganschow, G. J. Redhammer, A. Wilkening, M. Lerch, B. Gadermaier, D. Rettenwander, and H. M. R. Wilkening. 2019. Ion dynamics in Al-Stabilized $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ single crystals – Macroscopic transport and the elementary steps of ion hopping: Energy Storage Materials.

Rangasamy, E., J. Wolfenstine, J. Allen, and J. Sakamoto. 2013. The effect of 24c-site (A) cation substitution on the tetragonal-cubic phase transition in $Li_{(7-x)}La_{(3-x)}A_{(x)}Zr_{(2)}O_{(12)}$ garnet-based ceramic electrolyte. *Journal of Power Sources* 230:261-266.

Rangasamy, E., J. Wolfenstine, and J. Sakamoto. 2012. The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Solid State Ionics* 206:28-32.

Ravel, B., and M. Newville. 2005. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation* 12:537-541.

Ren, Y. Y., K. Chen, R. J. Chen, T. Liu, Y. B. Zhang, and C. W. Nan. 2015. Oxide Electrolytes for Lithium Batteries. *Journal of the American Ceramic Society* 98 (12):3603-3623.

Rettenwander, D., P. Blaha, R. Laskowski, K. Schwarz, P. Bottke, M. Wilkening, C. A. Geiger, and G. Amthauer. 2014a. DFT Study of the Role of Al^{3+} in the Fast Ion-Conductor $Li_{7-3x}Al^{3+xx}La_3Zr_2O_{12}$ Garnet. *Chemistry of Materials* 26 (8):2617-2623.

Rettenwander, D., C. A. Geiger, M. Tribus, P. Tropper, and G. Amthauer. 2014b. A Synthesis and Crystal Chemical Study of the Fast Ion Conductor $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$ with x=0.08 to 0.84. *Inorganic Chemistry* 53 (12):6264-6269.

Rettenwander, D., A. Welzl, L. Cheng, J. Fleig, M. Musso, E. Suard, M. M. Doeff, G. J. Redhammer, and G. Amthauer. 2015. Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrochemical Properties of $Li_{7-2x}La_3Zr_{2-x}Mo_xO_{12}$ (x=0.1-0.4): Stabilization of the Cubic Garnet Polymorph via Substitution of Zr^{4+} by Mo^{6+}. *Inorganic Chemistry* 54 (21):10440-10449.

Scrosati, B. 2011. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (7-8):1623-1630.

Scrosati, B., J. Hassoun, and Y. K. Sun. 2011. Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science* 4 (9):3287-3295.

Shao, C. Y., Z. Y. Yu, H. X. Liu, Z. M. Zheng, N. A. Sun, and C. L. Diao. 2017. Enhanced ionic conductivity of titanium doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte. *Electrochimica Acta* 225:345-349.

Shikano, M., H. Kobayashi, S. Koike, H. Sakaebe, Y. Saito, H. Hori, H. Kageyama, and K. Tatsumi. 2011. X-ray absorption near-edge structure study on positive electrodes of degraded lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* 196 (16):6881-6883.

Shin, D. O., K. Oh, K. M. Kim, K. Y. Park, B. Lee, Y. G. Lee, and K. Kang. 2015. Synergistic multi-doping effects on the $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ solid electrolyte for fast lithium ion conduction. *Scientific Reports* 5.

Song, S. F., D. Sheptyakov, A. M. Korsunsky, H. M. Duong, and L. Lu. 2016. High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions. *Materials & Design* 93:232-237.

Song, S. F., B. G. Yan, F. Zheng, H. M. Duong, and L. Lu. 2014. Crystal structure, migration mechanism and electrochemical performance of Cr-stabilized garnet. *Solid State Ionics* 268:135-139.

Stöhr, J., C. Noguera, and T. Kendelewicz. 1984. Auger and photoelectron contributions to the electron-yield surface extended x-ray-absorption fine-structure signal. *Physical Review B* 30 (10):5571.

Tarascon, J. M., and M. Armand. 2001. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414 (6861):359-367.

Thangadurai, V., H. Kaack, and W. J. F. Weppner. 2003. Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M = Nb, Ta). *Journal of the American Ceramic Society* 86 (3):437-440.

Thangadurai, V., S. Narayanan, and D. Pinzaru. 2014. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review. *Chemical Society Reviews* 43 (13):4714-4727.

Thangadurai, V., D. Pinzaru, S. Narayanan, and A. K. Baral. 2015. Correction to "Fast Solid-State Li Ion Conducting Garnet-Type Structure Metal Oxides for Energy Storage". *Journal of Physics Chemical Letters* 6 (3):347.

Thangadurai, V., and W. Weppner. 2005a. $Li_{(6)}ALa_{(2)}Nb_{(2)}O_{(12)}$ (A = Ca, Sr, Ba): A new class of fast lithium ion conductors with garnet-like structure. *Journal of the American Ceramic Society* 88 (2):411-418.

Thangadurai, V., and W. Weppner. 2005b. $Li_{(6)}ALa_{(2)}Ta_{(2)}O_{(12)}$ (A=Sr, Ba): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction. *Advanced Functional Materials* 15 (1):107-112.

Trasatti, S. 1999. 1799-1999: Alessandro Volta's 'electric pile' - Two hundred years, but it doesn't seem like it. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 460 (1-2):1-4.

Tsai, Y. W., J. F. Lee, D. G. Liu, and B. J. Hwang. 2004. In-situ X-ray absorption spectroscopy investigations of a layered $LiNi_{0.65}Co_{0.25}Mn_{0.1}O_2$ cathode material for rechargeable lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry* 14 (6):958-965.

Wagner, R., G. J. Redhammer, D. Rettenwander, A. Senyshyn, W. Schmidt, M. Wilkening, and G. Amthauer. 2016a. Crystal Structure of Garnet-Related Li-Ion Conductor $Li_{7-3x}Ga_xLa_3Zr_2O_{12}$: Fast Li-Ion Conduction Caused by a Different Cubic Modification? *Chemistry of Materials* 28 (6):1861-1871.

Wagner, R., D. Rettenwander, G. J. Redhammer, G. Tippelt, G. Sabathi, M. E. Musso, B. Stanje, M. Wilkening, E. Suard, and G. Amthauer. 2016b. Synthesis, Crystal Structure, and Stability of Cubic $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Bi_xO_{12}$. *Inorganic Chemistry* 55 (23):12211-12219.

Wang, Y. X., and W. Lai. 2012. High Ionic Conductivity Lithium Garnet Oxides of $Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}$ Compositions. *Electrochemical and Solid State Letters* 15 (5):A68-A71.

Whittingham, M. S. 1978. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry* 12:41.

Wolfenstine, J., H. Jo, Y. H. Cho, I. N. David, P. Askeland, E. D. Case, H. Kim, H. Choe, and J. Sakamoto. 2013. A preliminary investigation of fracture toughness of $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ and its comparison to other solid Li-ion conductors. *Materials Letters* 96:117-120.

Wolfenstine, J., E. Rangasamy, J. L. Allen, and J. Sakamoto. 2012a. High conductivity of dense tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *Journal of Power Sources* 208:193-196.

Wolfenstine, J., J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto, and J. L. Allen. 2012b. Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ *Materials Chemistry and Physics* 134 (2-3):571-575.

Wu, J. F., E. Y. Chen, Y. Yu, L. Liu, Y. Wu, W. K. Pang, V. K. Peterson, and X. Guo. 2017. Gallium-Doped $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet-Type Electrolytes with High Lithium-Ion Conductivity. *Acs Applied Materials & Interfaces* 9 (2):1542-1552.

Xiang, X., F. Chen, Q. Shen, L. M. Zhang, and C. L. Chen. 2019. Effect of the lithium ion concentration on the lithium ion conductivity of Ga-doped LLZO. *Materials Research Express* 6 (8).

Xu, G. L., T. Sheng, L. N. Chong, T. Y. Ma, C. J. Sun, X. B. Zuo, D. J. Liu, Y. Ren, X. Y. Zhang, Y. Z. Liu, S. M. Heald, S. G. Sun, Z. H. Chen, and K. Amine. 2017. Insights into the Distinct Lithiation/Sodiation of Porous Cobalt Oxide by in Operando Synchrotron X-ray Techniques and Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *Nano Letters* 17 (2):953-962.

Yan, B. G., M. Kotobuki, and J. C. Liu. 2016. Ruthenium doped cubic-garnet structured solid electrolyte $Li_7La_3Zr_{2-x}Ru_xO_{12}$. *Materials Technology* 31 (11):623-627.

Yang, S. L., D. N. Wang, G. X. Liang, Y. M. Yiu, J. J. Wang, L. J. Liu, X. L. Sun, and T. K. Sham. 2012. Soft X-ray XANES studies of various phases related to $LiFePO_4$ based cathode materials. *Energy & Environmental Science* 5 (5):7007-7016.

Yano, J., and V. K. Yachandra. 2009. X-ray absorption spectroscopy. *Photosynthesis Research* 102 (2-3):241-254.

Yoon, W. S., C. P. Grey, M. Balasubramanian, X. Q. Yang, and J. McBreen. 2003. In situ X-ray absorption spectroscopic study on $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ cathode material during electrochemical cycling. *Chemistry of Materials* 15 (16):3161-3169.

Zeier, W. G. 2014. Structural limitations for optimizing garnet-type solid electrolytes: a perspective. *Dalton Transactions* 43 (43):16133-16138.

Zeier, W. G., S. L. Zhou, B. Lopez-Bermudez, K. Page, and B. C. Melot. 2014. Dependence of the Li-Ion Conductivity and Activation Energies on the Crystal Structure and Ionic Radii in $Li_6MLa_2Ta_2O_{12}$. *Acs Applied Materials & Interfaces* 6 (14):10900-10907.

Zhao, P. C., Y. H. Wen, J. Cheng, G. P. Cao, Z. Q. Jin, H. Ming, Y. Xu, and X. Y. Zhu. 2017. A novel method for preparation of high dense tetragonal $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ *Journal of Power Sources* 344:56-61.

Zu, C. X., and H. Li. 2011. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy & Environmental Science* 4 (8):2614-2624.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sevda AKTAŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul/23.03.1987
Telefon : 0(332) 223 18 34
e-mail : sevdaaktas@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Sefaköy Lisesi (YDA), Küçükçekmece, İstanbul	2005
Üniversite	:	Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Merkez, Bolu	2010
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2013
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011-	Selçuk Üniversitesi/Fen Fakültesi/Fizik Bölümü	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Katı elektrolitler, lityum-iyon piller, katı-hal piller, enerji depolama

YABANCI DİLLER

İngilizce

MAKALELER

S. Aktas, O. M. Ozkendir, Y. R. Eker, S. Ates, U. Atav, G. Celik, and W. Klysubun. 2019. Study of the local structure and electrical properties of gallium substituted LLZO electrolyte materials. *Journal of Alloys and Compounds* 792:279-285 (Doktora tezinden yapılmıştır).

G. Celik, S. Aktas, S. Ates, O. M. Ozkendir, and W. Klysubun. 2019. Crystal and electronic structure study of the $Li_2Mn_{1-x}Nd_xO_3$ battery cathode. *Progress in Natural Science: Materials International* 29(2):119-123.

O. M. Ozkendir, M. Harfouche, I. Ulfat, C. Kaya, G. Celik, S. Ates, S. Aktas, H. Baveghar, and T. Colak. 2019. Boron activity in the inactive Li_2MnO_3 cathode material. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 235:23-28.

S. Aktas, O. M. Ozkendir, U. Atav, S. Ates, G. Celik. 2018. Bilyeli Öğütme Süresinin Garnet Benzeri $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Li-iyon İletkeninin Sentezine Etkisi. *S.Ü. Fen Fakültesi Fen Dergisi* 44(1):79-86 (Doktora tezinden yapılmıştır).

ULUSLARARASI SÖZLÜ BİLDİRİLER

S. Aktas, O. M. Ozkendir, U. Atav, G. Celik, and S. Ates. 2018. Li-iyon Piller İçin $Li_{7-3x}La_3Zr_2O_{12}$ Katı Elektrolitlerinin Kristal Yapı Özellikleri. *International Erdemli Symposium* Mersin /TURKEY (Doktora tezinden yapılmıştır).

S. Aktas, O. M. Ozkendir, U. Atav, S. Ates, and G. Celik. 2017. Effect of Titanium Substitution on the Crystal Structure of the Garnet type Li-ion Conductor $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *MSNG* Sarajevo/BOSNIA (Doktora tezinden yapılmıştır).

S. Ates, O. M. Ozkendir, G. Celik, S. Aktas, and. 2017. Study of Boron Substitution on the Crystal Properties of $LiCrO_2$ Cathode Material. *MSNG* Sarajevo/BOSNIA.

G. Celik, S. Ateş, S. Aktas, and O. M. Ozkendir. 2017. Effects of Neodymium Substitution on the Crystal and Electronic Properties of Li_2MnO_3. *MSNG* Sarajevo/BOSNIA.

S. Aktaş and U. Atav. 2013. Adiabatic vs. Free One Directional Expansion of Dipolar and Non-Dipolar Bose Gases in a 2D Optical Lattice. *TFD 30* İstanbul/TURKEY (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

ULUSAL SÖZLÜ BİLDİRİLER

S. Aktas and U. Atav. 2013. Adiabatic vs. Free Expansion of a Bose Gas in a 2D Optical Lattice, *İFG 20* Kayseri/ TURKEY (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

ULUSLARARASI POSTER BİLDİRİLERİ

S. Ates, H. Baveghar, S. Aktas, G. Celik, and O. M. Ozkendir. 2019. The Effects of Boron Substitution in Lithium Manganese Oxide (Li_2MnO_3) Cathode Material for Li-ion Batteries. *International Symposium on Boron* Nevşehir/TURKEY.

S. Aktas, O. M. Ozkendir, U. Atav, S. Ates, and G. Celik. 2017. Effect of Milling Time on Particle Size and Surface Morphology of Garnet type Li-ion Conductor $Li_7La_3Zr_2O_{12}$. *MSNG* Sarajevo/BOSNIA (Doktora tezinden yapılmıştır).

G. Celik, S. Ates, S. Aktas, and O. M. Ozkendir. 2017. Analysis of Crystal and Electronic Structure of $Li_2Mn_{1-x}Zr_xO_3$. *MSNG* Sarajevo/BOSNIA.

S. Ates, G. Celik, S. Aktas, and O. M. Ozkendir. 2017. The Crystal and Electronic Properties of Li_2MnO_3 Cathode Material with Lanthanum Substitution. *MSNG* Sarajevo/BOSNIA.

S. Ates, S. Aktas, G. Celik, and O. M. Ozkendir. 2017. Crystal Structure Analysis of $Li_2Mn_{1-x}Se_xO_3$ Cathode Material for Li-ion Batteries. *ICSMD* Konya/TURKEY.

G. Celik, H. Durmus, S. Aktas, S. Ates, and O. M. Ozkendir. 2017. Boron Substitution on Electrical Properties of $LiCrO_2$ Cathode Material for Li-ion Batteries. *ICSMD* Konya/TURKEY.

S. Aktas, A. Ozen, F. Ozel, U. Atav, and S. Sonmezoglu. 2016. Synthesis of Cu_2WS_4 Nanofibers By Electrospinning Technique. *HOPV16* Swansea, Wales/UNITED KINGDOM.

S. Aktas and U. Atav. 2012. Expansion of a Dipolar Bose Gas in a 2D Optical Lattice. *TFD 29* Muğla/ TURKEY (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

ULUSAL POSTER BİLDİRİLERİ

S. Aktas and U. Atav. 2015. Genişletilmiş Bose-Hubbard Modelinin Faz Diyagramları. *Adım Fizik Günleri IV* Kütahya/TÜRKİYE (Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır).

PROJELER

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ (BAP) PROJELERİ

Lityum-iyon piller için garnet benzeri $Li_{7-3x}(Ga_{(1-y)}In_{(y)})_xLa_3Zr_{(2-z)}Ti_{(z)}O_{12}$ katı elektrolit yapılarının elektrik, elektronik ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi. 2017-2019. Proje no: 17101004 (Doktara tezinden yapılmıştır).

Lityum-iyon pillerde kullanılan alüminyum ve niobyum katkılanmış yeni Li_2MnO_3 katot malzemelerinin kristal, elektronik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. 2018-2019. Proje no:18401061.

Lityum-iyon pillerde nanomalzemeler kullanılarak katot malzemelerin üretilmesi.2017-2019. Proje no: 17401027.

AVRUPA BİRLİĞİ PROJELERİ

Study of the Influence of Boron Substitution on the Electronic Structure of $Li(M)_{1-x}B_xO_2$ (M=Cr, Mn) Battery Cathode. 2017. Project n: 20170024.