

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM HAVA BATARYALARI İÇİN LİTYUM
ALÜMİNYUM TİTANYUM FOSFAT ESASLI CAM
SERAMİK MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mine KIRKBINAR

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA

Temmuz 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**LİTYUM HAVA BATARYALARI İÇİN LİTYUM
ALÜMİNYUM TİTANYUM FOSFAT ESASLI CAM
SERAMİK MEMBRANLARIN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mine KIRKBINAR

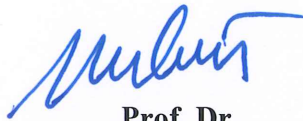
Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 04.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**



**Doç. Dr.
Tuğrul ÇETİNKAYA
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.
Hatem AKBULUT
Üye**



**Doç. Dr.
Mustafa CAN
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Mine KIRKBINAR

03.07.2019

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bana her türlü imkânı sağlayan, çalışma sürecim boyunca yanında çalışmaktan onur duyduğum tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Tuğrul ÇETİNKAYA'ya teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Her sorumu sabırla cevaplayıp, tüm bilgisini ve birikimini benimle paylaşan, yol gösteren Arş. Gör. Abdülkadir KIZILASLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans çalışmalarına ilk başladığım günden bugüne tüm bilgisiyle yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Yüksek Müh. İbrahim Fatih KEKİK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım sırasında bana destek olan arkadaşım Elektrik ve Elektronik Mühendisi Selim İLHAN'a teşekkürü borç bilirim.

Bu tez çalışmalarını 315M461 numaralı "Elektrokimyasal Enerji Depolamada Yeni Bir Yaklaşım: Çok Hücreli Lityum Hava Akış Pillerinin Geliştirilmesi" proje kapsamında destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim. Tez çalışmalarım sırasında üretim, karakterizasyon ve testlerin gerçekleştirildiği Sakarya Araştırma, Geliştirme ve Uygulama Merkezi'ne (SARGEM) teşekkür ederim.

Tüm zorluklarda arkamda duran, desteğini esirgemeyen babam Ahmet KIRKBINAR'a, her daim beni seven, bana güvenen, yoluma ışık tutarak destekçim olan canım annem Fadime KIRKBINAR'a, ihtiyaç duyduğum zaman yanımda olan, yol gösteren, desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen ablam Hasret DEMİREL'e, ve bana kocaman yüreğiyle abilik yapan, yol gösteren abim sayın Erkut DEMİREL'e ve ailemizin en sevimli üyesi yeğenim Ömer Kayra DEMİREL'e verdiği motivasyon için teşekkür eder, tüm aileme sonsuz saygı ve hürmetlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
PİL TEKNOLOJİSİ VE LİTYUM PİLLERİN GELİŞİMİ	6
2.1. Giriş	6
2.2. Pil Teknolojisi	7
BÖLÜM 3.	
LİTYUM HAVA PİLLERİ.....	10
3.1. Giriş	10
3.2. Lityum Hava Pillerinin Enerji Yoğunluğu	11
3.3. Lityum Hava Pillerinin Tarihçesi	14
3.4. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi.....	14
3.5. Lityum Hava Pillerinde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri.....	16
BÖLÜM 4.	
ELEKTROLİTLER.....	18

4.1. Giriş.....	18
4.2. Katı Elektrolitlerin Avantajları.....	20
4.3. Sülfür Bazlı Elektrolitler	21
4.3.1 Sülfür elektrolitlerin gelişimi	22
4.4. Oksit Bazlı Elektrolitler	25

BÖLÜM 5.

LATP SERAMİK ELEKTROLİT	27
5.1. Giriş.....	27
5.2. LATP'nin Kristal yapısı ve Lityum Difüzyon Mekanizması.....	28
5.3. LATP'nin Üretim Yöntemleri	31
5.3.1. Ergitme döküm yöntemi.....	31
5.3.2. Mekanik aktivasyon yöntemi	32
5.3.3. Sol-jel yöntemi	32
5.3.4. LATP üretim yöntemlerinin karşılaştırılması	34
5.3.5. LATP'nin iyonik iletkenliği için anahtar faktörler	35
5.3.6. LATP katı elektrolitinin uygulamaları	39

BÖLÜM 6.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİZASYON	43
6.1. Sol jel yöntemi ile LATP katı elektrolit üretimi	43
6.2. Döküm Üretim Yöntemi ile LATP katı elektrolit üretimi.....	45
6.3. Sol jel yöntemi ile sülfür katkılı LATP katı elektrolit üretimi	46
6.4. LATP Tozlarının Peletlenmesi.....	51
6.5. LATP Katı Elektrolitinin Fiziksel Karakterizasyonu	51
6.5.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskopu (FESEM) ve enerji dağılımı spektroskopisi (EDS).....	51
6.5.2. X-ışın kırınımı (XRD) analizi çalışmaları.....	52
6.5.3. Raman spektroskopisi	53
6.5.4. Termal analiz.....	54
6.6. LATP Katı Elektrolitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	55

BÖLÜM 7.

DENEYSEL SONUÇLAR	58
7.1. Sol Jel Üretim Yöntemiyle LATP Katı Elektrolitin Fiziksel Karakterizasyonu	58
7.2. Döküm Üretim Yöntemiyle LATP Katı Elektrolitin Fiziksel Karakterizasyonu	66
7.3. Sol Jel Üretim Yöntemiyle Sülfür Katkılı LATP Katı Elektrolitin Fiziksel Karakterizasyonu	72

BÖLÜM 8.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	81
8.1. Sonuçlar	81
8.2. Öneriler	82
KAYNAKÇA	83
ÖZGEÇMİŞ	94

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Θ	: Bragg açısı
2θ	: Saçılım açısı
Λ	: Dalga Boyu
AIST	: Bilim ve Teknoloji Ajansı
Al	: Alüminyum
CO ₂	: Karbondioksit
EV	: Elektrikli Araçlar
Ga	: Galyum
I	: Akım
La	: Lantan
Li	: Lityum
LiF	: Lityum florür
LISICON	: Lityum süper iyonik iletken malzeme
M	: Kütle
MITI	: Japonya Uluslararası Endüstri ve Ticaret Bakanlığı
μm	: Mikrometre
mA	: Miliamper
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
NASICON	: Lityum süper iyonik iletken malzeme
OCV	: Açık devre potansiyeli
OER	: Oksijen yükseltgenme reaksiyonu
ORR	: Oksijen indirgenme reaksiyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
Sc	: Skandiyum
Sr	: Stronsiyum

Ti	: Titanyum
V	: Voltaj
Wh/kg	: Watt.saat/kilogram
Wh	: Watt.saat
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
Zr	: Zirkonyum



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Dünyadaki petrol rezervleri tahminleri.....	1
Şekil 1.2.	Bir pilin deşarj-şarj durumlarında elektrokimyasal çalışma prensibi.....	3
Şekil 2.1.	Bir pilin elektrokimyasal çalışma prensibi.....	8
Şekil 3.1.	Enerji uygulamalarında regon haritası.....	10
Şekil 3.2.	Pil çeşitlerinin gravemetrik enerji yoğunluğu kıyaslaması.....	13
Şekil 3.3.	Lityum hava pillerinin çalışma prensibi.....	15
Şekil 3.4.	Lityum hava bataryalarının mimari çeşitleri.....	17
Şekil 4.1.	Katı elektrolit sistemlerinde meydana gelen tarihsel gelişimler.....	19
Şekil 4.2.	Katı elektrolit türleri ve özelliklerinin karşılaştırılması.....	19
Şekil 4.3.	Yıllara göre elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin gelişimi.....	20
Şekil 4.4.	Sülfür elektrolitlerin farklı kristal yapıları a)küp, b)dörtgen.....	21
Şekil 4.5.	Şematik çizim a)katot elektrolit ara yüzeyi olmayan, b)oksit ara yüzeyi olan.....	24
Şekil 4.6.	Yüksek iletken katı elektrolitlerin kristal yapısı a) NASICON b) Persvktive c) Garnet tipi.....	25
Şekil 5.1.	LTP kristal yapısı.....	29
Şekil 5.2.	LATP'nin kristal yapısı.....	30
Şekil 5.3.	Sol jel üretim şeması.....	34
Şekil 5.4.	Pil hücresinin sistematik yapısı.....	40
Şekil 5.5.	Lityum hava pillerinde katı elektrolit kullanımı.....	42
Şekil 6.1.	Sol jel yöntemiyle LATP elektrolit üretim şeması.....	45
Şekil 6.2.	Döküm yöntemiyle LATP katı elektrolit üretimi.....	46

Şekil 6.3.	a) $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ kristal yapısı (b) TiO_6 oktahedra ve PO_4 tetrahedra yapıları (c) TiO_6 oktahedra ve PO_4 tetrahedra yapılarının ortak bir oksijen atomu ile oluşturdukları atomik lokal çevre ve yakındaki lityum iyonu.....	47
Şekil 6.4.	Sol jel yöntemi ile LATP katı elektrolit üretim aşamaları.....	50
Şekil 6.5.	Sülfür ekleme sonrası solüsyonda meydana gelen değişiklikler.....	50
Şekil 6.6.	LATP membran üretimi.....	51
Şekil 6.7.	Fei quanta feg 450 FESEM analiz cihazı.....	52
Şekil 6.8.	Rigaku d/max 2000 marka x-ışınları difraktometresi.....	53
Şekil 6.9.	Kaiser RAMAN rxn1 markalı raman spektrum cihazı.....	53
Şekil 6.10.	Netzsch sta 449 f1 jupiter DTA-TG analiz cihazı.....	55
Şekil 6.11.	Gamry interface 1000e potentiostat.....	56
Şekil 6.12.	LATP katı elektrolitinin empedans ölçümü şematik gösterim.....	56
Şekil 6.13.	LATP katı elektrolitinin empedans ölçümü.....	57
Şekil 7.1.	150 °C kurutulmuş LATP jelin DTA-TG analizi.....	58
Şekil 7.2.	500°C kristallendirme sonrası LATP XRD analiz sonucu.....	59
Şekil 7.3.	800, 900 ve 1000 °C'de kristallendirilmiş LATP XRD analiz sonucu.....	60
Şekil 7.4.	LATP katı elektrolitlerinin 800 °C'de farklı sürelerde kristallendirilmesine ait XRD analiz sonuçları.....	61
Şekil 7.5.	(a) Kristallenme öncesi jel form (b) kristallenme sonrası (c) sinterleme sonrası LATP katı elektrolitinin SEM görüntüleri....	62
Şekil 7.6.	800°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	63
Şekil 7.7.	900°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	63
Şekil 7.8.	1000°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	64
Şekil 7.9.	Üretilen LATP elektrolitinin RAMAN analizi.....	65
Şekil 7.10.	Üretilen LATP elektrolitin 1M H_2SO_4 ve 6M KOH sulu çözeltileri içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.....	66
Şekil 7.11.	Döküm yöntemiyle üretilen elektrolite ait DTA-TG sonucu.....	67

Şekil 7.12.	Ergitme yöntemiyle üretilen LATP 'nin 500°C kristallendirme sonrası XRD analiz sonucu.....	68
Şekil 7.13.	600, 700 ve 800 °C'de kristallendirilmiş LATP elektrolitinin XRD analiz sonucu.....	69
Şekil 7.14.	600 °C'de LATP elektrolitine ait süre çalışmalarının XRD analiz sonucu.....	69
Şekil 7.15.	(a) Döküm öncesi amorf faz (b) kristallendirme sonrası (c)sinterleme sonrası LATP elektrolitinin SEM görüntüleri.....	70
Şekil 7.16.	Döküm yöntemiyle üretilmiş ve 800oC'de sinterlenmiş LATP katı elektrolitinin farklı büyütmelede SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	71
Şekil 7.17.	Ergitme yöntemiyle üretilen LATP cam seramik elektrolitin empedans eğrileri.....	72
Şekil 7.18.	a) 800 °C'de sülfür katkılı LATP XRD sonucu b)800 °C'de sülfür katkılı numunelerin XRD sonucu c) 24°-25,5° aralığında numunelerin XRD sonucu.....	74
Şekil 7.19.	a) 800 °C'de sülfür katkılı numunelerin RAMAN sonucu b)800 °C'de sülfür katkılı numunelerin RAMAN sonucu c) 720°-780° aralığında numunelerin RAMAN sonucu.....	75
Şekil 7.20.	(a) Kristallenme öncesi (b) kristallenme sonrası(c)sinterleme sonrası LATP elektrolitinin SEM görüntüleri.....	76
Şekil 7.21.	800°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelede SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	77
Şekil 7.22.	800°C'de sinterlenmiş 0.1 sülfür katkılı LATP elektrolitinin farklı büyütmelede sem resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	78
Şekil 7.23.	800°C'de sinterlenmiş, 0.2 sülfür katkılı LATP elektrolitinin farklı büyütmelede SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).....	78
Şekil 7.24.	Sülfür katkılı LATP elektrolitlerin empedans eğrileri.....	79
Şekil 7.25.	Farklı sıcaklıklarda LATP cam seramik elektrolitin empedans sonuçları a)LATP b)0,2 S LATP.....	80

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Çeşitli pil çeşitlerinde hücre reaksiyonu ve enerji yoğunlukları.....	11
Tablo 3.2.	Lityum iyon ve Lityum hava pillerinin karşılaştırılması.....	13
Tablo 4.1.	Bazı sülfür elektrolitlerin özellikleri.....	22
Tablo 4.2.	Bazı oksit tipi katı elektrolit türleri.....	26
Tablo 5.1.	LTP kafes parametreleri.....	29
Tablo 5.2.	LATP ve bileşenlerinin kristal özellikleri.....	30
Tablo 5.3.	LATP üretim yöntemlerinin ve iyonik iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	35
Tablo 5.4.	Farklı katkılı LATP katı elektrolitlerin latis özellikleri.....	36
Tablo 5.5.	Farklı sinterleme sıcaklığında LATP katı elektrolitinin iletkenlik karşılaştırması.....	38
Tablo 7.1.	LATP cam seramik elektrolitlerin sıcaklık ve süreye bağlı kalınlık değişimi.....	61
Tablo 7.2.	LATP katı elektrolitinin korozyon testi sonuçları.....	66
Tablo 7.3.	Sülfür katkılı LATP cam seramik katı elektrolitlerin iyonik iletkenlik ve aktivasyon enerjisi değerleri.....	79

ÖZET

Anahtar kelimeler: Lityum-Hava, Piller, LATP Membran, Aktivasyon Enerjisi, İyonik İletkenlik

Yaklaşık 11 kWh.kg^{-1} spesifik enerji yoğunluğu ile benzine çok yakın spesifik enerji yoğunluğuna sahip olan lityum hava pilleri tüm dünyada ilgi çekmektedir. Lityum hava pillerinin geliştirilmesinde karşılaşılan problemlerden birisi kullanılan elektrolitlerin kimyasının anlaşılması ve yüksek iyonik iletkenlik değerlerine sahip katı elektrolitlerin geliştirilmesidir.

Bu çalışmada lityum hava pillerinde kullanılabilen yüksek iyonik iletkenliği sahip Lityum Alüminyum Titanyum Fosfat esaslı (LATP) lityum iyon iletken cam seramik membran üretimi hedeflenmiştir. Bu tez çalışmasında LATP katı elektrolitler sol-jel ve ergitme döküm yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak toz halinde sentezlenmiş ve farklı sıcaklıklarda kristallendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Üretilen LATP tozlarının yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu, faz analizi X-ışınları kırınımı ve Raman spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiştir. Diferansiyel termal analiz yöntemi ile kristallendirme sıcaklıkları belirlenerek parametreler optimize edilmiştir. Pelet haline getirilen LATP tozları farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş ve farklı sıcaklıklarda empedans ölçümleri gerçekleştirilerek aktivasyon enerjisi değerleri ve iyonik iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca Sol-jel yöntemi ile üretilen LATP elektrolitlerine sülfür katkısı yapılarak iyonik iletkenlik değerleri geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında yaklaşık 200 μm kalınlığında 16 mm çapında LATP katı elektrolit membranlar hazırlanmıştır. Sol-Jel yöntemi ve döküm yöntemi ile üretilen LATP membranlar sırayla $3,2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ ve $2,7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik değeri gösterirken, sülfür katkılı LATP membranlar $1,34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ iyonik iletkenlik değeri göstermiştir.

DEVELOPMENT OF LITHIUM ALUMINUM TITANIUM PHOSPHATE BASED GLASS CERAMIC MEMBRANES FOR LITHIUM AIR BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Lithium-Air, Battery, LATP membrane, Activation Energy, Ionic conductivity

Lithium air cells with a specific energy density of approximately 11 kWhkg^{-1} and energy density very close to gasoline are of interest all over the world. One of the problems encountered in the development of lithium air cells is the understanding of the chemistry of the electrolytes used and the development of solid electrolytes with high ionic conductivity values.

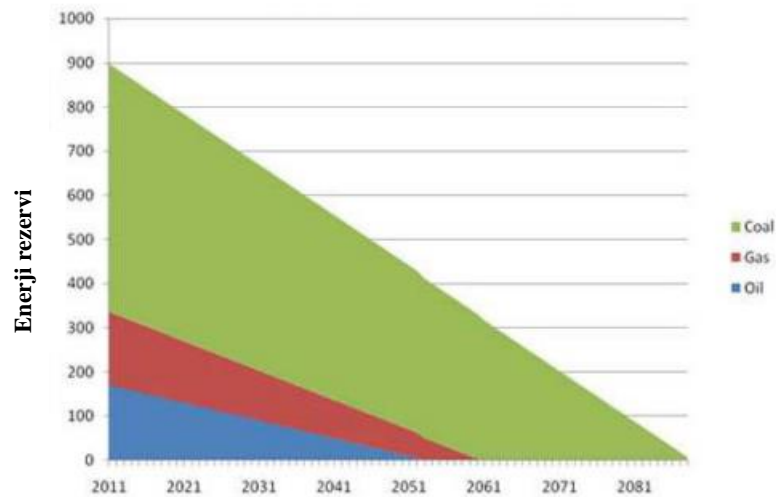
In this study, it is aimed to produce Lithium Aluminum Titanium Phosphate based (LATP) lithium ion conductive glass ceramic membrane with high ionic conductivity which can be used in lithium air cells. In this thesis, LATP solid electrolytes were synthesized in powder form by using two different methods as sol-gel and melt-quenching methods and crystallization processes were carried out at different temperatures. The surface morphology of the produced LATP powders were characterized by scanning electron microscopy and phase analysis were implemented using X-ray diffraction and Raman spectroscopy analyzes. Crystallization temperatures were determined by differential thermal analysis method and parameters were optimized. Pelleted LATP powders were sintered at different temperatures and impedance measurements were performed at different temperatures and activation energy values and ionic conductivity values were calculated. In addition, ionic conductivity values were improved by adding sulfur to the LATP electrolytes

produced by sol-gel method. In the light of the results obtained, LATP solid electrolyte membranes with a diameter of 16 mm and 200 μm in thickness were produced. LATP membranes produced by Sol-gel and melt-quenching methods showed $3,2 \times 10^{-4}$ and $2,7 \times 10^{-6} \text{ S/cm}^{-1}$ ionic conductivity, respectively while the sulfur doped LATP membranes shown $1,34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ ionic conductivity.



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yenilenebilir enerjiye olan ihtiyaç insanoğlunun tüm yaşamında hâkim olmuştur. 18. ve 19. yüzyıllarda gerçekleşen sanayi devrimiyle birlikte insan gücünden makine gücüne geçiş sağlanmıştır. Gerçekleşen sanayi devriminde makine gücünün yaygınlaşmasıyla enerjiye olan ihtiyaç artmıştır. Ayrıca artan nüfus patlaması da daha fazla enerji ihtiyacını beraberinde getirmektedir. Tüm bu gerçekleşen artışların beraberinde getirdiği artan enerji ihtiyacı bir süre sonra sınırlı fosil yakıtların bitmesine sebep olacaktır. Sanayileşmenin beraberinde getirdiği sınırlı fosil yakıt kaynakları, artan çevre kirliliği, küresel ısınma gibi nedenlerden dolayı petrol ürünlerinin yerine kullanılacak güneş ya da rüzgâr gibi temiz ve yenilenebilir enerjiye talep artmıştır. Petrol ürünleri sonucunda oluşan CO₂ emisyonu ve bunun sonucu olarak oluşan hava kirliliği elektrikli araçlar (EV) sayesinde azaltılabilir. Dünyada geçmiş ve gelecek yıllarda beklenen petrol rezervleri Şekil 1.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Dünyadaki petrol rezervleri tahminleri [1].

Bütün Dünyada enerji talebinin yıllık %2,5 artış göstermesi sebebiyle yüksek kapasiteli enerji kaynaklarına olan ihtiyacı arttırmaktadır. Günümüzde ticari olarak kullanılan yüksek performansa sahip piller gelecekte kullanılacak olan yeni nesil teknolojiler için yeterli enerjiyi sağlamakta zorlanacaktır. Bunun sonucu olarak günümüzde kullanılan pil performanslarının artırılması için araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Yakın geçmişte taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir piller içerisinde en çok kullanılan pil türlerinden olan lityum iyon pil teknolojisi, şimdiye kadar ki en güçlü teknoloji olduğunu ispatlamış ve hemen hemen teorik kapasitesine ulaşmıştır. Günümüzde özel sektör ve devlet kurumları lityum iyon piller üzerine çeşitli araştırma çalışmalarını sürdürmektedir. Ticari olarak kullanılan lityum iyon piller hala yenilenebilir enerji arasında umut verici sistemler olmasına rağmen spesifik enerji depolama kapasitesi fosil yakıtlara oranla düşük kalmaktadır.

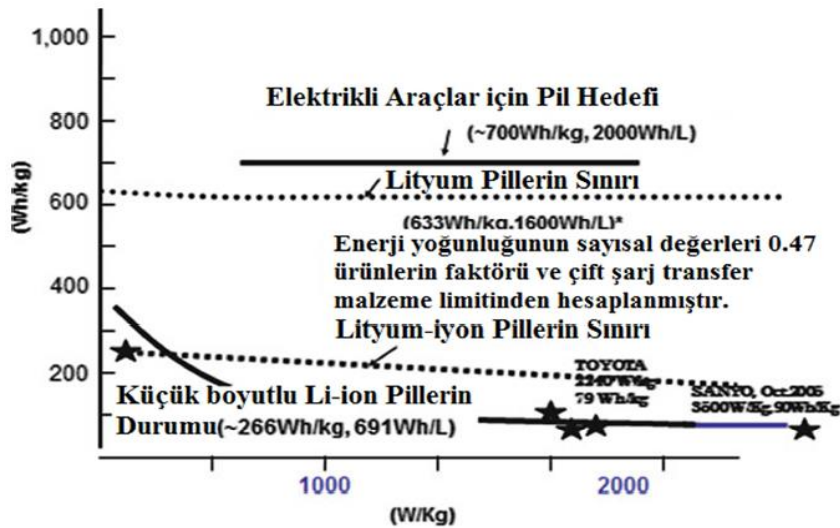
Yeni nesil yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan şarj edilebilir pil elde etme çabası metal-hava pilleri üzerine büyük ilgi uyandırmıştır. Fosil yakıtların enerji kapasitesine çok yakın olan yüksek teorik enerji kapasiteleri sebebiyle lityum hava pilleri 2030'lu yıllarda elektrikli ve hibrit araçlarda enerji depolama bataryaları olarak kullanılması öngörülmektedir. Lityum hava pilleri teorik olarak kilogram başına 10.000 Watt-saatten çok daha fazla miktarda enerji depolayabilmektedir. Lityum hava pillerinin depolayabildiği teorik enerji kapasitesi günümüzde ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerinin 10 katından daha fazladır. Ayrıca sadece lityum iyon pillerden değil, hidrojen yakıt hücresi gibi diğer enerji depolayan cihazlarından bile daha fazla enerji kapasitesine sahiptir.

İlk lityum hava sistemleri 1976 yılında bulunmasından sonra 1990'lı yılların sonunda susuz lityum-hava hücresi oluşturulmuş ve enerji depolama sistemleri adına gelecek vadeden sistemin geliştirilmesi ve kullanılmasına olan talep artmıştır. Katot reaksiyonunun oksijenin indirgenmesiyle oluşan lityum-hava pilleri; katot aktif malzemesi kullanımı gerektirmediği ve pilde depolanmayarak hava atmosferinden sağlandığı için yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil türüdür. Lityum hava pillerinin

teorik enerji kapasitesi fosil yakıtlar da elde edilen enerji yoğunluğuna çok yakın bir seviyedir ve bu durum enerji depolama aygıtları için gelecek vaat etmektedir.

Elektrikli araçlarla birlikte günümüzde revaçta olan çevreci ulaşım, mevcut lityum, nikel piller tarafından sağlanmasına rağmen, araçların daha hızlı ve uzun menzilde kullanılmasını sağlayacak olan bir pil arayışı devam etmektedir. Pil teknolojisinde gerçekleştirilen araştırmalar, ticari lityum iyon pillere kıyasla enerji kapasitesini üç katı oranına çıkaracak yeni nesil lityum-hava pillerini oluşturmada önemli aşama kat etmiştir [2].

Ayrıca lityum hava pilleri ikinci bir reaktant içermez ve bu nedenle onları hafif ve kompakt yapan ve ihtiyaç halinde kullanılabilen havada ki oksijen ile tepkimeye girerler. Lityum hava pilleri kullanılan daha hafif katot ile oksijenin ortamda serbest bir şekilde bulunması ve pilde depolanmasına gerek kalmaması sebepleriyle yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu oluşan teknoloji ticari lityum iyon pillerden 5-10 kattan fazla enerji depolama kapasitesi sağlamaktadır. Bu durum sayesinde lityum hava pili ile çalışan elektrikli araçlarda şarj gerek kalmadan çok daha fazla yol gitmesine olanak sağlaması beklenmektedir [3]. Bir pilin çalışma prensibi Şekil 1.2.'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Bir pilin deşarj-şarj durumlarında elektrokimyasal çalışma prensibi [3].

Lityum-hava pilleri çok fazla umut vadetmesine rağmen hala optimize edilmesi ve geliştirilmesi gereken birçok probleme sahiptir. Bu problemler; uzun süreçte pil hücrelerinin kararlılığını koruması, yüksek çevrim kararlılığı, hava ortamından nemin uzaklaştırılarak hücre içine girmesi, düşük maliyettir.

Karşılaşılan tüm bu problemler arasında lityum-hava pillerinin ticarileşmesinin en önemli engel oksijenin karakteristik agresif olması sebebiyle meydana gelen çevrimsel kararsızlıktır. Lityum hava pillerinin ticari olarak kullanımı isteniyor ise öncelikli olarak bu problemin yok edilmesi gerekmektedir.

Karşılaşılan en büyük problemlerden birisi oksijene duyarlı ve çoğunlukla düşük kararlılığa sahip elektrolitten meydana gelmektedir. Lityum-hava pilleri yeni bir teknoloji olması ve gelişime ihtiyaç duyması sebebiyle lityum iyon teknolojisinde ki gelişmelerden faydalanılmıştır. Ancak bu durum çoğunlukla olumlu sonuçlar oluşturmasına karşın mekanizmalardaki farklılıklar sebebiyle elektrolitlerin performansları açısından ciddi farklılıklar meydana gelmiştir. Son yıllarda katı elektrolitler ilgi odağı olmuştur. Susuz elektrolitlerden organik katotlar çalışılmış fakat uygun olmadığı gözlemlenmiştir. Pil ömrünü uzatmak için düşük yanıcılık ve düşük buhar basıncı gibi özelliklere sahip iyonik sıvılar denenmiş fakat düşük Li^+ transfer sayısı ve lityum tuzu çözünürlüğü, nem duyarlılığı nedenleriyle kullanımı uygun görülmemiştir. Sıvı elektrolitlere alternatif olarak cam seramik ya da polimer elektrolitler kullanılmıştır. Ancak iyonik iletkenliklerinin sıvılara kıyasla düşük olması sebebiyle problem oluşturmaktadır.

Tüm bu durumlar göz önüne alınarak lityum hava sistemleri elektrolit kullanımı açısından 4 farklı şekilde dizayn edilmiştir. Bu dizaynlardan 3 tanesi sıvı elektrolit içermektedir diğeri ise katı hal pilleridir. Sıvı elektrolit içeren sistemler; tamamen aprotik sistem, sulu elektrolitli sistem, aprotik elektrolit ve sıvı elektrolitin bir arada bulunduğu karışık (hibrit) sistemdir. Hibrit sistemlerde kullanılan katı elektrolitler membran olarak kullanılmaktadır. Kullanılan membranların temel görevi Li^+ akışını sağlamak ve sıvı elektrolit sızıntısını önlemektir. Kullanılan katı elektrolitin iyonik

iletkenlik değerlerinin yüksek olması gereklidir. İyonik iletkenlik değerleri yüksek olduğu takdirde lityum akışı daha fazla olacaktır.

Bu çalışmada oldukça yüksek iyonik iletkenlik değerlerine sahip, oksijene kararlılığı yüksek olan LATP cam seramik elektrolitler iki farklı üretim yöntemiyle üretilmiş ve en iyi olan üretim yöntemi bulunduktan sonra iyonik iletkenlik değerlerinin artışıını sağlamak amacıyla sülfür katkısı yapılmıştır. Sol jel ve döküm üretim yöntemleriyle üretilmiş olan LATP katı elektrolitlerin en iyi iyonik iletkenlik değerleri sol jel de elde edilmiştir. Ancak elde edilen iyonik değerinin arttırılması amacıyla sol jel üretim yöntemiyle sülfür katkısı yapılmıştır. Bu sayede LATP cam seramik elektrolitin iyonik iletkenlik değerlerinin arttırılması hedef.

BÖLÜM 2. PİL TEKNOLOJİSİ VE LİTYUM PİLLERİN GELİŞİMİ

2.1. Giriş

Günlük hayatta kullandığımız tüm araçlar ve aletler elektrik enerjisi ile çalışır hale gelmiştir. Sanayileşme süreciyle birlikte artan elektrik ihtiyacı artışı beraberinde insanların pile olan ilgisinin arttırmasına neden olmuştur. Tüm bu durumların sonucunda insanoğlu içten yanmalı motorlu araçlar, telefonlar, kameralar, cep telefonları, saatler ve hatta askeri alanlar gibi kritik alanlarda dahi kullanmaya başlamıştır. Bütün bu aletler taşınırken kolaylık sağlaması amacıyla mümkün olduğunca küçük ve uzun süre kullanılabilir pillerin geliştirilmesi çalışılmıştır. Ayrıca tüm bu ihtiyaçlar artarken insanoğlunun kullandığı fosil yakıtların sonlu olması ve aynı zamanda çevresel etkileri de pillere olan ilgiye artışta bir miktar katkı sağlamıştır. Fakat insanların enerji depolama sistemlerine olan ilgi artarken bu ilgiyi maliyet ve pil performans değerleri azaltıcı etki göstermiştir. Tüm bu durumlar nedeniyle pillerin gelişimi tahmin edilemeyen bir süreçtir [4].

1859 yılında ticari olarak kullanılabilen kurşun asit pillerin keşfi bir çok tipteki pil sistemlerinin temelini oluşturmuştur [5]. İlk ticari olarak kullanılan kurşun asit pillerin hücre performansları mümkün olduğunca ilerletilmiş olmasına karşın günümüz taşınabilir elektrikli cihazlar ve elektrikli araçlar için yeterli olmamıştır. Kurşun asit pil kullanılan araç bataryalarının tam dolu bataryası ile gidebileceği mesafe 100 km'den az olduğu tecrübe edilmiştir.

Nikel metal hibrit piller 1989 yılında ticarileşmeye başlamıştır. Hacimsel enerji yoğunluk değerleri kurşun asit pillerden çok daha yüksektir ve çok iyi bir çevrim ömrü göstermiştir. Bu pil sistemi Toyota Motor tarafından elektrikli araç

bataryasında kullanılmıştır. Ancak ağırlıklarının yüksek olması (araç ağırlığının %30'u) olması nedeniyle kullanılamamaktadır.

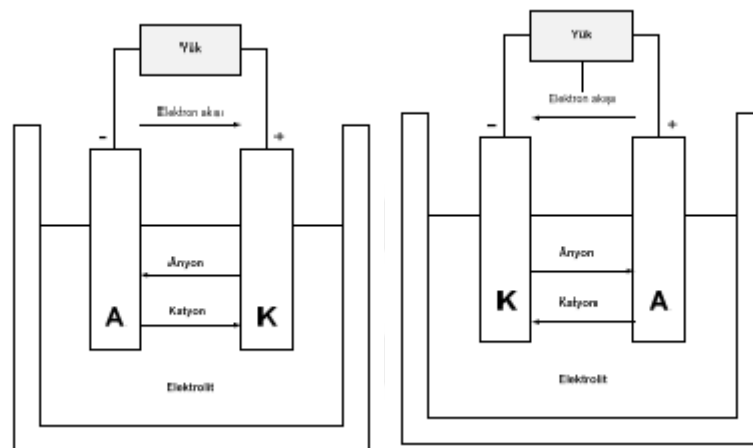
1991 yılında Sony firması lityum teknolojisine ilk adımı atmıştır. Lityum iyon piller Sony firması tarafından ticarileştirilmiştir. Bu pil çeşidi lityum interkalasyon bileşenlerinin anot ve katot olarak kullanılmasından dolayı mükemmel yakın sistemlerdir. Kullanılan lityum iyon bataryaların voltametrik ve gravimetrik enerji yoğunluklarının o döneme kullanılan tüm piller içerisinde en yüksek olması sebebiyle elektrikli cihazlarda kullanılmıştır. Ayrıca yüksek enerji yoğunluklarının olması, geniş bir çalışma sıcaklığına sahip olmaları ve voltaj değerlerinin yüksek olması sebebiyle elektrikli araçlarda da kullanılmaktadır. 1990 yıllarında Amerika ve Japonya devletleri yüksek enerji kapasiteli EV araçların geliştirilmesi için çeşitli projeler başlatmıştır. Başlatılan projeler kapsamında lityum demir sülfür, nikel metal hibrit, lityum sülfür, lityum polimer ve lityum iyon piller gibi bir çok pil çeşidine odaklanılmış fakat bu piller arasında enerji kapasitesi en iyi olan pillerin lityum iyon piller olduğu gözlemlenmiştir [6]. Ancak tüm bu pil çeşitleri incelendiğinde EV araçlar için çok daha yüksek enerji depolama kapasitesine sahip, hafif ve maliyeti daha uygun olan depolama sistemleri vardır. Bu piller lityum iyon pillerin 3 katı enerji depolama kapasitesine sahip olan lityum hava pilleridir.

2.2. Pil Teknolojisi

Bir pil oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıyla elektrik enerjisinin oluşumunu sağlamaktadır. Bir pil içerisinde bulunan elektrotlardaki aktif malzemeler kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürmektedirler. Elektronlar negatif elektrottan pozitif elektrot yönünde hareket gerçekleştirmektedir. Bu hareket dış devre üzerinde meydana gelir ve iyonların elektrot içinden akışıyla deşarj reaksiyonu tamamlanır. Pil hücreleri 4 kısımdan oluşmaktadır [7]. Kullanılan bu bileşenler ile pilin çalışma prensibi Şekil 2.1.'de verilmiştir. Bunlar;

- Anot (Negatif Elektrot): Deşarj sırasında elektron vermektedir (Ya da oksidasyonu reaksiyonu meydana gelir).

- Katot (Pozitif Elektrot): Deşarj sırasında elektron vermektedir (veya redüksiyon reaksiyonuna meydana gelir).
- Elektrolit: Elektrotlar arasındaki iyonların akışını sağlar ve reaksiyon kinetiğini kontrol eder.
- Seperatör: Elektrotların birbirine değerek oluşturduğu kısa devrenin oluşmaması için gerekli yalıtımı sağlar.



Şekil 2.1. Bir pilin elektrokimyasal çalışma prensibi [7].

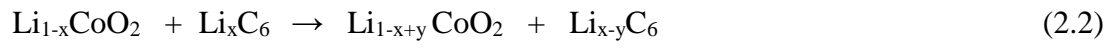
Pil teknolojisinin tüm elementler içerisinde lityuma yönelmesinin temel sebebi; lityumun en yüksek negatif potansiyel gösteren element olmasıdır. Günümüz ve gelecek araştırmalarına göre lityum elementler içerisinde en hafif element ve yüksek elektropozitif olan elementtir. Bu sebepten dolayı pil teknolojisinin lityuma ilgisi son derece yüksektir. Li pilleri en yüksek gravemetrik yoğunluğa sahip pil türüdür [8] .

Japon Sony firması tarafından 1991 yılında yüksek enerji yoğunluğu ve yüksek boşalma voltajına (3.70V) sahip ilk ticari lityum-iyon pil piyasaya sunulmuştur [9]. İlk silindirik boyutlu olarak kullanılan piller cep telefonlarıyla birlikte prizmatik ve kare şekillerde üretilmeye başlanmıştır [10]. Lityum iyon pillerin üretimi yüksek maliyet gerektirmektedir. Bu pillerde gerilim ve sıcaklık artışı yaşandığından kontrol altında tutmak için ısı sensörleri ve devre kesiciler gibi koruma düzenekleri gerektirir ve bu durum üretim maliyetini artırmaktadır [11]. Lityum iyon pillerde meydana gelen reaksiyonlar denklem (2.1) ve (2.2)'de verilmiştir [11]. Lityum iyon pil hücresi Şekil 2.1.'de gösterilmiştir [12].

Şarj reaksiyonu;



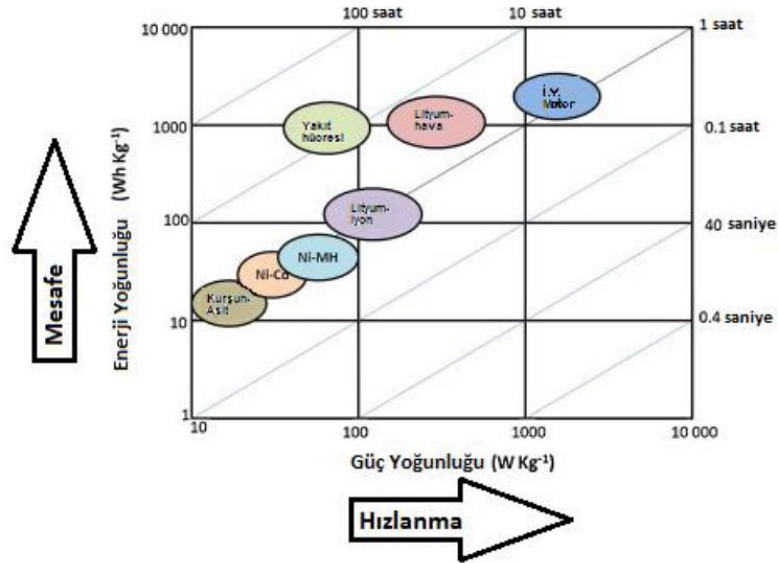
Deşarj reaksiyonu;



BÖLÜM 3. LİTYUM HAVA PİLLERİ

3.1. Giriş

Küresel ısınma ve sonlu petrol rezervleri ticari araç endüstrisinde hâkim olan iki konudur. Benzinle çalışan araçlardan farklı olan yeniden şarj edilebilir pillerle çalıştırılan araçlar yalnızca bu konulara çözüm getirmekle kalmaz aynı zamanda egzozlardan çıkan hava kirliliğine çözüm olmaktadır. Şimdiye kadar bu EV araçlar en uygun şarj edilebilir pil çeşitleri lityum iyon pilleridir [12,13] Lityum iyon piller kurşun asit pillerden çok daha yüksek olan bir enerji yoğunluğuna sahiptir (teorik değer: $\sim 400 \text{ W h kg}^{-1}$ geleneksel kurşun asit piller ($30\text{--}40 \text{ W saat kg}^{-1}$) ve nikel-kadmiyum piller ($40\text{--}60 \text{ W saat kg}^{-1}$)[15]. Fakat lityum iyon pillerin maksimum kapasitede ki enerji depolama kapasitesi dahi günümüzde istenilen EV araçlar için yeterli değildir. Bu nedenle EV araçlar için yeni enerji depolama sistemlerine ihtiyaç vardır. İhtiyaç duyulan enerji için Regon haritası Şekil 3.1.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Enerji uygulamalarında Regon Haritası [16].

Enerji yoğunluğunu arttırmak için metal-hava pillerin, özellikle de lityum-hava, çinko-hava, alüminyum-hava pillerine olan ilgi artmıştır. Teorik olarak metal hava pillerinin enerji kapasitesi sadece metal elektrotlarla ilgilidir ve bu nedenle istenilen kadar artırılabilir. Tüm bu enerji depolama sistemleri içerisinde lityumun en hafif element olması sebebiyle lityum hava pilleri daha fazla dikkat çekmiştir. En hafif element olması aynı zamanda teorik kapasiteye sahip olduğunu göstermektedir.

3.2. Lityum Hava Pillerinin Enerji Yoğunluğu

Lityum hava pilleri lityum iyon pillerden çok daha yüksek enerji kapasitesine sahiptir. Lityum hava bataryaları geleneksel batarya sistemleri arasında en yüksek enerji depolama kapasitesine sahiptir. Lityum hava bataryalarının oksijen dahil hesaplanan enerji yoğunluğu $11,480 \text{ Wh kg}^{-1}$ dür. EV araçlar için lityum arge çalışmaları lityum hava bataryaları üzerine odaklanmıştır. Bunlardan birisi oksijenin ağırlığının dahil edilmesidir. Geçmişten günümüze kullanılan ve kullanımı devam eden pil türlerinin karşılaştırılması Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Çeşitli pil çeşitlerinde hücre reaksiyonu ve enerji yoğunlukları [16].

Pil Türü	Hücre Reaksiyonu	Teorik Enerji Yoğunluğu (Wh/Kg)	Spesifik Enerji Yoğunluğu (Wh/Kg)
Kurşun asit	$\text{Pd} + \text{PdO}_2 + 2\text{HSO}_4 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{PdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	170	30-50
Ni-Cd	$2\text{NiO}(\text{OH}) + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	245	45-80
Lityum iyon	$\text{LiCoO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$	400	110-120
Lityum Sülfür	$x\text{Li}^+ + \text{S}_8 + e^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_x$	2600	~400
Lityum Hava	$2\text{Li}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	11,680	~2000

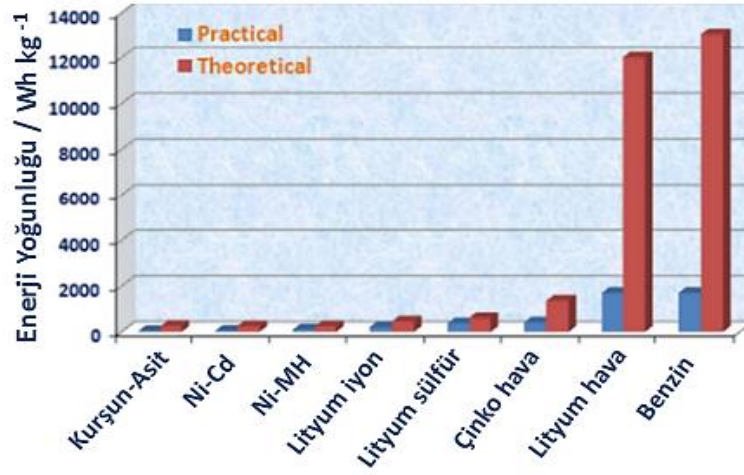
1859 yılında Plante tarafından keşfedilen kurşun asit bataryalardan günümüzde kadar birçok çeşit batarya sistemi geliştirilmiştir. Kurşun asit bataryaların hesaplanmış aktif kütle miktarı ve açık devre voltajı (OCV: 2.05 V) 171 Wh kg^{-1} dür [17]. Üretilen ilk bataryalar yarım yüzyıl içerisinde geliştirilmiştir ancak EV araçlar için yeterli bir kapasite elde edilememiştir. Japonya Uluslararası Endüstri ve Ticaret Bakanlığı'nın

yetkisi altında (MITI) altında Bilim ve teknoloji ajansı (AIST), 1971 yılında kurşun asit bataryalar için bir program başlatmıştır. Bu program kapsamında kurşun-asit, demir-hava, sodyum-sülfür bataryalar konusunda 6 yıl çalışılmıştır. Çalışılan kurşun asit bataryanın özgül enerji yoğunluğu $64,5 \text{ Wh kg}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. $0,2C$ 'de %55 kapasite kaybı oluşumuna kadar 200 döngü gerçekleşmiştir [18]. Daha sonrasında çinko-hava sistemleri geliştirilmiş ve onun enerji yoğunluğu $131,5 \text{ kW kg}^{-1}$ 'dir. Çinko hava sistemlerinin enerji yoğunluğu kurşun asit bataryaların iki katıdır ancak şarj ve deşarj kapasitesi %37 daha düşüktür. Ancak tüm bu geliştirilen batarya türleri EV araçlar için yeterli kapasite değerlerini sağlayamamıştır.

1989 yılında nikel metal hibrit bataryalar ticarileştirilmiştir. Geliştirilen bu batarya türünün enerji yoğunluğu kurşun asit bataryalardan daha yüksektir. Bu batarya türü Toyota motor tarafından EV araçlarda kullanılmıştır. 1991 yılında Sony firması lityum iyon bataryaları ticarileştirmiştir. Lityumun interkalasyon bileşikler pozitif ve negatif elektrot olarak kullanıldığından dolayı bu sistemler tüm sistemler içerisinde en iyisi olarak görülmüştür. İlk küçük boyutlu lityum iyon bataryanın enerji yoğunluğu 100 kW kg^{-1} günümüzde kullanılan küçük boyutlu lityum iyon bataryaların ise 200 kW kg^{-1} değerindedir.

Bataryalarda enerji yoğunluğu elektrot malzemeleri tarafından kontrol edilmektedir. Lityum iyon hücreleri için pek çok elektrot çifti vardır. Yüksek kapasiteli ve düşük potansiyelli anot ve yüksek kapasiteli ve yüksek potansiyelli katot olmak üzere elektrot çifti seçilmelidir. Böylece lityum iyon bataryaların kapasiteleri katot tarafından sınırlandırılmaktadır ve lityum iyon bataryaların enerji yoğunluğu 250 Wh kg^{-1} olarak kabul edilmektedir. Yüksek enerji kapasiteli lityum iyon pillerin elde edilmesi için katot materyallerinin geliştirilmesi gereklidir. Günümüzde cep telefonlarında kullanılan lityum iyon pillerin enerji yoğunluğu 266 kW kg^{-1} 'dir. Aktif madde ağırlığına göre hesaplanan spesifik enerji yaklaşık 400 kW kg^{-1} 'dir. Spesifik enerji yoğunluğu spesifik güç yoğunluğuna bağlıdır. Lityum iyon pillerin enerji kapasitesi diğer pil çeşitlerine oranla yüksek olmasına rağmen EV araçlardan beklentilerini karşılayamamaktadır. Örneğin; bir EV 800 km yol gitmesi için gerekli enerji yoğunluğu 1 KWh kg^{-1} 'dan daha fazla olmalıdır. Bu nedenle yüksek enerji

yoğunluğuna ve spesifik kapasiteye sahip piller otomobil dünyası tarafından istenen pillerdir. Pil çeşitlerinin enerji yoğunluk karşılaştırılması Şekil 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Pil çeşitlerinin gravimetrik enerji yoğunluğu karşılaştırması [18].

Hesaplanan enerji yoğunluğu tüm anot ve katot çiftleri arasında en yüksek lityum hava bataryalarında olduğu için lityum hava bataryaları en yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahiptir. Lityum hava bataryaları 1996 yılında Abraham and Jang tarafından ortaya atılmıştır. Pratik enerji yoğunluğu lityum hava pilleri için >0,13 olarak hesaplanabilmektedir. Lityum hava bataryalarının spesifik enerji yoğunluğu şarj durumunda oksijene bağlı olarak 11,430 kW kg⁻¹ olarak elde edilmektedir. Deşarj sırasında oksijen miktarının da değişim gözlemlendiği için spesifik enerji yoğunluğu hesaplanırken oksijen de dahil edilmektedir. Lityum hava ve iyon pillerinin karşılaştırılması Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Lityum iyon ve Lityum hava pillerinin karşılaştırılması [19].

Pil Türü	Ağırlık	Maliyet	Spesifik Enerji Yoğunluğu	Emniyet (Diğer Ticari Pillere Göre)
Lityum İyon	Ağır	Pahalı	100-200	Yüksek
Lityum Hava	Hafif	Ucuz	>2000	Daha Yüksek

Benzine yakın gravimetrik enerji yoğunluğuna sahip olan lityum hava pilleri üzerine günümüzde araştırma çalışmaları devam ettirilerek ticarileştirilmesi sağlanacaktır.

3.3. Lityum Hava Pillerinin Tarihçesi

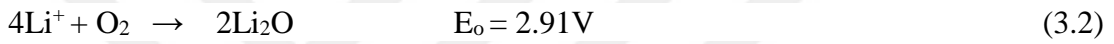
Lityum hava bataryaları ilk olarak 1974 yılında sulu alkalın elektrolit kullanılarak Littauer ve Tsai tarafından ortaya konulmuştur. Kullanılan ilk pilin lityumun su ile verdiği reaksiyondan dolayı ortaya çıkan güvenlik problemlerinden dolayı kullanımına son verilmiştir. Bu duruma karşın alternatif olarak Abraham ve Jiang susuz elektrolit kullanarak bir pil üretmiş ve piyasaya sürmüştür. Abraham ve Jiang tarafından sunulan pilde Li_2O_2 ve Li_2O elektrolitte çözünmez ve katotta birikerek tabaka oluşumuna neden olmaktadır. Sonuç olarak katotta bulunan boşluklar deşarj ürünleri tarafından tıkanmış olmaktadır. Bu duruma çözüm olması amacıyla Kowalck ve arkadaşları katot tarafından sulu elektrolit, anot tarafında susuz elektrolitin kullanıldığı bir sistem önerisinde bulundular. Bu Kowalck ve arkadaşları tarafından önerilen bu pil de ilk defa ikili elektrolit kullanımına başlanmış oldu. Bu önerilen pil türü çevrim ömrü çok iyi olmasına rağmen sulu elektrolit kullanılan sisteme kıyasla düşük kapasite elde edilmesi sorunlarıyla yüzleşmiştir. Yaşanan bu sorun sulu elektrolit kullanılan pil sistemlerinde elektrolitin oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarında olması bu nedenle pilin deşarj esnasında tüketilmesinden dolayı olmaktadır. Susuz elektrolit kullanılan sistemlerle kıyaslandığında ise elektrolitlerin ağırlığının artmasından kaynaklı olarak daha fazla elektrolit kullanılmasına neden olmaktadır. Bu problemlerden kaynaklı olarak lityum hava pillerinin spesifik kapasitesinde düşüş meydana gelmektedir. Fakat susuz elektrolit sistemlerinde de istenmeyen ürünlerin oluşumu gözlemlenmiştir. Oluşan bu yan ürün reaksiyonlarının sulu sistemde oluşma oranı daha azdır. Ancak avantaj ve dezavantajları göze alındığında hala susuz sistemler lityum hava pillerinde tercih sebebidir.

3.4. Lityum Hava Pillerinin Çalışma Prensibi

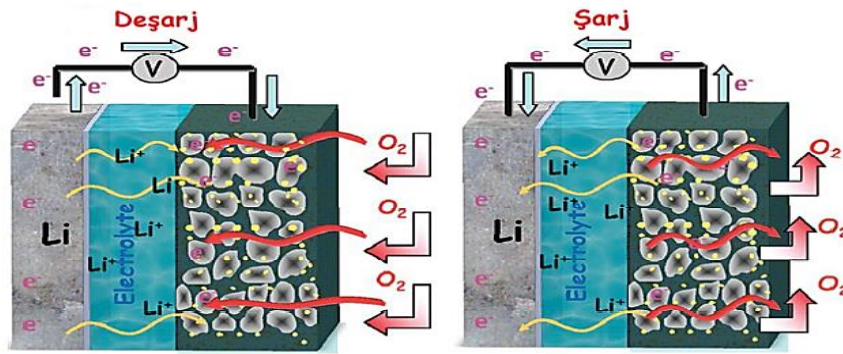
Lityum hava pillerinde ticari olarak kullanılan lityum iyon pillerin ağır bileşenleri yerine lityum anottan ve oksijeni taşıyan karbon temelli bir katottan meydana gelen bir elektrokimyasal olay vardır. Hafif olan katot içerisinde oksijenin rahatça dolaşabilmesi nedeniyle daha yüksek enerji kapasitelerine ulaşılmaktadır. Diğer önemli özelliği ise lityum hava pillerinde hücre yapısından kaynaklı olarak katot

havadan yeterli oksijeni alabilmektedir. Lityum hava pillerinin verimi birçok değişkene bağlıdır. Örneğin katalizör seçimleri, elektrotların mikroyapısı, elektrolit bileşenleridir [20]. Tüm bu faktörler geliştirilerek lityum hava pillerinin çevrim ömrü uzatılmaya çalışılmıştır.

Lityum hava pilleri ilk olarak sulu elektrolitlerle ortaya çıkmış sonrasında yaşanan problemlerden kaynaklı olarak susuz elektrolitlerle üretilmiştir. Susuz elektrolit sisteminde 2,9-3,2 V çalışma voltaj aralığı elde edilmiştir [21]. Fakat deşarj ürünleri katot yüzeyini tıkayarak çevrim ömrünü düşürmektedir. Lityum hava pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde verilmiştir [22].



Lityum hava pilleri anot, katot ve elektrolitten oluşmaktadır. Katot aktif malzemesi oksijendir. Deşarj esnasında Li^+ iyonları dış devredeki elektronlar ve havadaki oksijenle birleşerek Li_2O oluşturmaktadır [23]. Şarj esnasında ise deşarj ürünü Li_2O_2 ayrışarak Li^+ ve O_2 olarak ayrılmaktadır [23]. Deşarj sonunda poroz yapıda olan oksijen katodunda deşarj ürünleri oluşmaktadır [24]. Karşılaşılan bu durumdan dolayı deşarj ürünlerinin birikmesine izin veren katot elde edilmelidir. Ancak karbon esaslı malzemeler kullanıldığından dolayı lityum hava pillerinde katot geliştirilmesi önemli bir durumdur. Lityum hava pillerinin çalışma prensibi Şekil 3.3.'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Lityum hava pillerinin çalışma prensibi [13].

Lityum hava pilleri günümüzde ticari olarak kullanılmasa dahi geleceğin umut vaad edici sistemlerindedir. Pahalı kimyasallar kullanılmadığı için lityum hava pillerinin maliyeti daha düşük olacaktır.

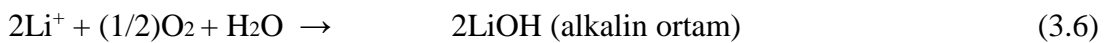
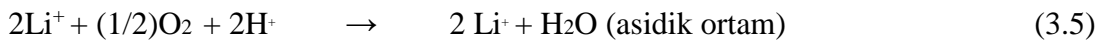
3.5. Lityum Hava Pillerinde Kullanılan Elektrolit Çeşitleri

Günümüzde lityum hava pilleri 4 ayrı mimariyle kullanılmaktadır. Kullanılan bu mimarilerden 3 tanesinde sıvı elektrolit vardır. İlki tamamen aprotik, ikincisi katı elektrolit, üçüncüsü sıvı elektrolit ve sonuncusu katot tarafında sulu elektrolit anot tarafında ise aprotik elektrolit bulunduran karışık sistemlerdir. Dördüncü lityum hava pili ise katı elektrolit kullanılan pillerdir. Tüm pillerde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar katot ve elektrolit arasında meydana gelen reaksiyonlar tarafından oluşturulmaktadır.

Aprotik sistemde katot deşarj reaksiyonları aşağıdaki denklemlerde (Denklem 3.3 ve Denklem 3.4 verilmiştir [13].

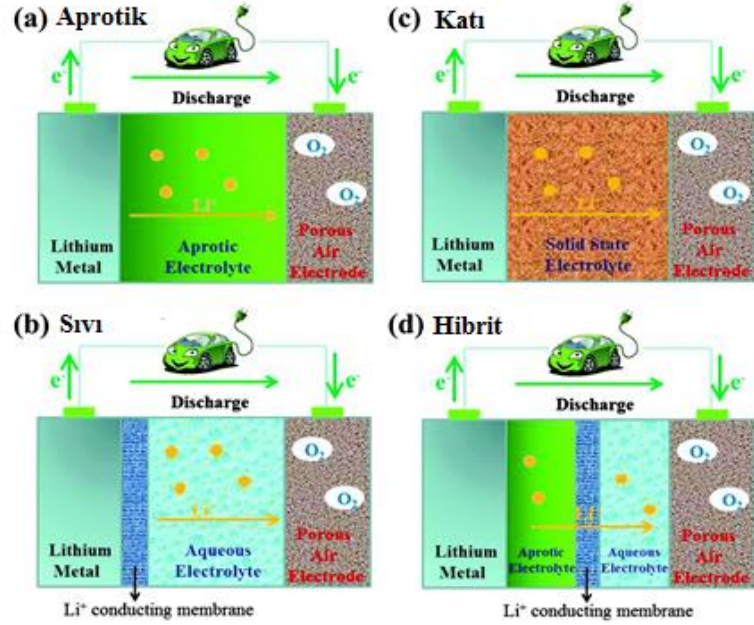


Sıvı elektrolitlerde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki eşitlikte (Denklem 3.5 ve Denklem 3.6) verilmiştir;



Bu sistemler arasında susuz sistem potansiyel olarak daha yüksek yoğunluğu ve şarj edilebilirliği nedeniyle daha fazla dikkat çekmiştir. Son zamanlarda katı sistemler umut verici sistemler olmasına rağmen iletkenlik değerlerinin artırılması hedefiyle karışık sistemler araştırılmaya başlanmıştır. Karışık sistemlerde hem iletkenlik değerlerinin yüksek olması hem de şarj edilebilme durumunun yüksek olması

nedeniyle araştırma aşamasındadır. Lityum hava pillerinde kullanılan elektrolite göre modelleme görselleri Şekil 3.4.'de paylaşılmıştır.



Şekil 3.4. Lityum hava bataryalarının mimari çeşitleri [13].

Aprotik sistemler ilk olarak Abraham tarafından geliştirilmiş sonrasında bu sistem daha fazla ilerletilmiştir. Sulu lityum hava pilleri Polyplus tarafından geliştirilmiştir. Aynı zamanda karışık sistemlerde Polyplus ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir. Oluşturulan tüm bu sistemler içerisinde hepsinin ayrı ayrı avantaj ve dezavantajları mevcuttur.

BÖLÜM 4. ELEKTROLİTLER

4.1. Giriş

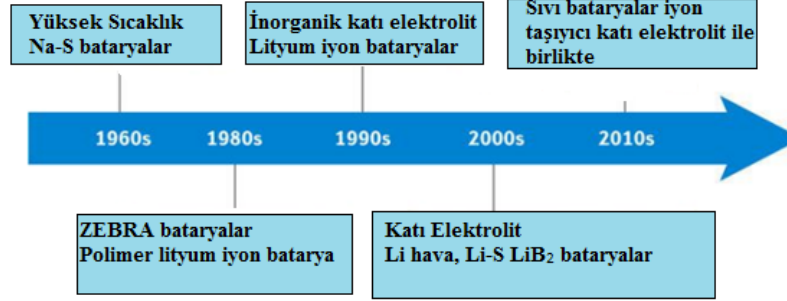
Geçmiş 200 yıl boyunca pek çok batarya araştırmaları sıvı elektrolitler üzerine olmuştur. Sıvı elektrolitler yüksek iletkenlik sağlaması ve mükemmel bir şekilde elektrot yüzeyini ıslatmasına rağmen yetersiz elektrokimyasal ve termal özelliklere, güvenlik problemlerine sahiptir. Geliştirilen katı elektrolit sistemler sadece sıvı elektrolitlerden kaynaklanan problemlere çözüm olmakla kalmayacak aynı zamanda yeni bataryaların geliştirilmesine yardımcı olacaktır. Bu sebepten dolayı batarya araştırmalarının da katı elektrolitler üzerine olan araştırma ve geliştirme çalışmaları ortaya çıkmıştır. Yeni gelişmeler göz önüne alındığında sıvı elektrolitlerle kıyaslandığı zaman katı elektrolitler şu anki durumu ve gelecekteki durumları göz önüne alınırsa batarya dünyası tarafından kullanılabilir.

Katı elektrolitlerin çok fazla tercih edilmesinin temel sebepleri şunlar olabilir [25];

- Güvenlik önlemleri; yanıcı organik sıvı yoktur.
- Yüksek enerji yoğunluğu; yüksek kapasite, yüksek voltaj
- Daha geniş uyumlu elektrot seçim şansı; anotta lityum kullanılabilmesi
- Uzun çevrim ömrü
- Geniş çalışma sıcaklığı aralığı

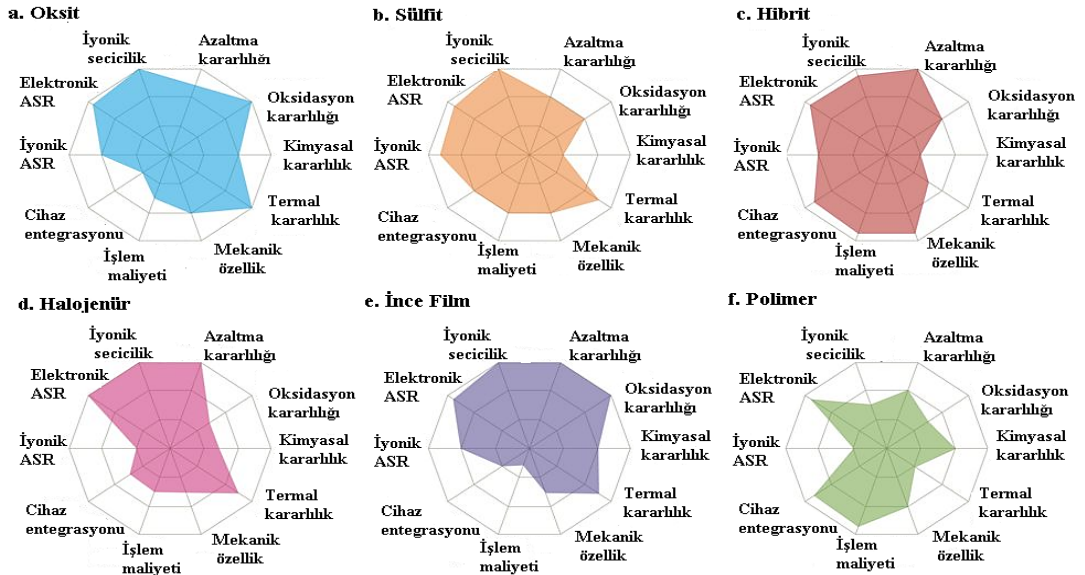
Katı elektrolitlerin tarihi 1830 yılında Faraday ısıttığı zaman iletken olan Ag_2S ve PbF_2 keşfettiği zamana kadar dayanmaktadır [26]. Fakat 1960 yılları katı elektrolit sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilmektedir. Katı elektrolitleri bataryalarda kullanmak fikri 1960 yıllarında meydana gelmiştir [27]. 1960 yılında β -alumina'nın hızlı 2D sodyum iyon taşıdığı gözlemlenmiş ve yüksek sıcaklıkta sodyum sülfür bataryalarda kullanılmıştır. Bu elde edilen başarılar gözlemlendikten

sonra 1960 yılından sonra katı elektrolitlerin pratik uygulamaları artmıştır [27]. Katı elektrolitlerin tarihsel gelişimi Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Katı elektrolit sistemlerinde meydana gelen tarihsel gelişimler [27].

Katı elektrolit sistemleri üzerinde çalışmalar sülfür esaslı ve oksit esaslı katı elektrolitler üzerinde yoğunlaşmıştır. Bunun temel sebebi sülfür esaslı katı elektrolitlerin yüksek iyonik iletkenlikleri, oksit esaslı katı elektrolitlerin ise iyonik iletkenliklerinin yüksek olması ve kimyasal stabilitesinin yüksek olması sebebiyle tercih edilmektedir. Çeşitli katı elektrolit türleri ve özellikleri Şekil 4.2.'de verilmiştir.

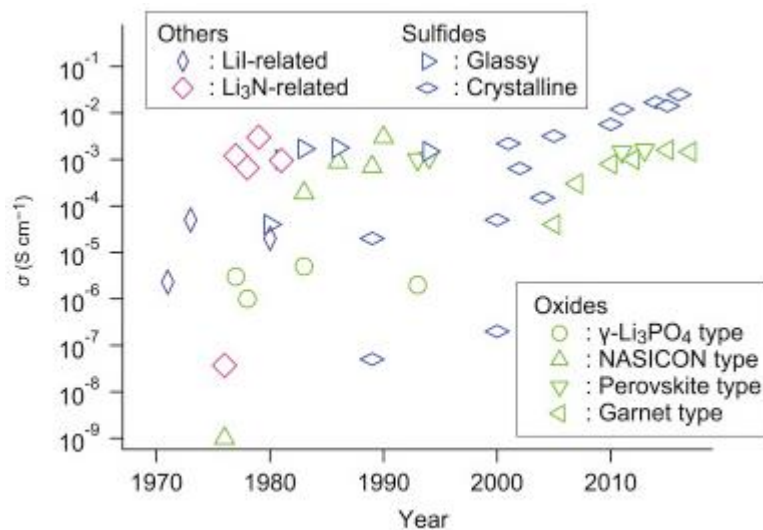


Şekil 4.2. Katı elektrolit türleri ve özelliklerinin karşılaştırılması.

4.2. Katı Elektrolitlerin Avantajları

Pil sistemleri gelişimleri devam ettikçe artan pil büyüklüğünün artması aynı zamanda yanıcı elektrolit miktarının artmasına sebep olmaktaydı. Katı elektrolitler ortaya çıkan yanıcılık problemlerine çözüm olmaktadır. Günlük hayatta kullanılan telefon bataryaları, bilgisayar bataryalarında kullanım ömrü boyunca oluşan dayanıklılık tüketici kullanımları için yeterli olmasına rağmen EV araçların kullanım ömrü için yeterli değildir.

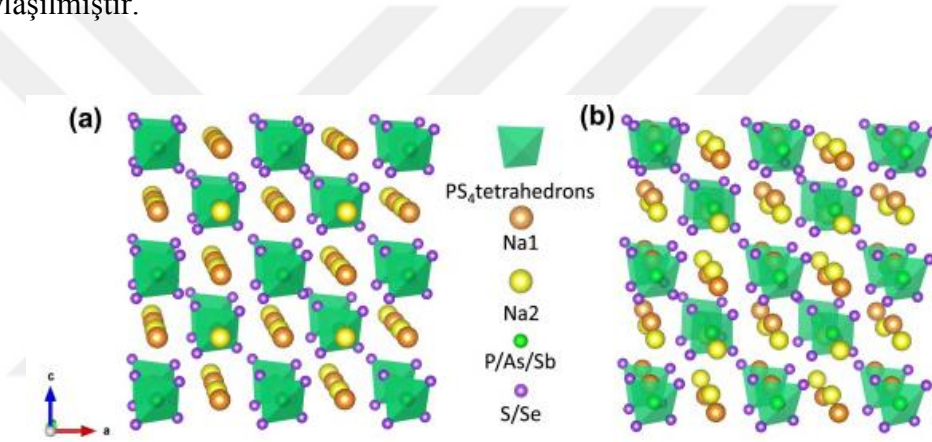
Katı elektrolitler teorik kapasitenin artırılmasına sebep olan elektrot kullanımına izin vermektedir. Sıvı elektrolitlerde oluşan yan reaksiyon oranı katı elektrolitler de düşüktür [28]. Katı elektrolit sistemlerinde elektrolit ayrışması sürekli olarak oluşmamaktadır. Yani katı elektrolitler kinetik olarak geniş bir potansiyel aralığında kararlı olduklarından, katı elektrolitlerde yüksek voltajlı katotlar elde edilebilir [29]. Sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerleri 10^{-2} civarındadır ancak katı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerleri 10^{-3} civarındadır [30]. Katı elektrolitlerin iletkenlik değerleri geliştirilmelidir. Elektrolitlerin iletkenlik zamanla değişimini gösteren grafik Şekil 4.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Yıllara göre elektrolitlerin iletkenlik değerlerinin gelişimi [31].

4.3. Sülfür Bazlı Elektrolitler

Lityum pillerde en umut verici elektrolit çeşitlerinden birisi sülfür elektrolitler olarak kabul edilmektedir [32,33]. Bunun temel sebeplerinden birisi oksit bazlı elektrolitlere oranla iyonik iletkenliklerinin yüksek olmasıdır [34]. Çünkü sülfür iyonları oksit iyonlarından daha büyüktür ve yapıda iletken yörünge olarak hareket eden daha geniş kanallar bırakırlar. Ayrıca sülfür iyonlarının polarizitesi oksit elektrolitlerden daha yüksektir. Çünkü lityum iyonları yüksek polarizite sebebiyle sülfürden oluşan yapıda oksitten oluşan yapıdan daha zayıf çekilmektedir ve sülfür bazlı yapıda daha fazla hareketli olmaya meyillidirler [35]. Sülfür elektrolitlerin kristal yapısı Şekil 4.4.'de paylaşılmıştır.



Şekil 4.4. Sülfür elektrolitlerin farklı kristal yapıları a)küp, b)dörtgen [35].

Sülfürün elektronegatifliğinin oksijene oranla düşük olması sebebiyle iletkenliği daha yüksektir. Aynı zamanda yüksek mekanik özellikleri elektrot ve elektrolit arasında yakın temas nedenleriyle dikkat çekmektedir. Gerçekte en yüksek iyonik iletkenlik değerlerine 1980 yıllarında 10^{-3} olarak ulaşılmıştır ve bu değer günümüzde 10^{-2} 'dir [36]. Çeşitli sülfür elektrolitlerinin iyonik iletkenlik ve aktivasyon enerji Tablo 4.1.'de paylaşılmıştır.

Tablo 4.1. Bazı sülfür elektrolitlerin özellikleri [35-37].

Kompozisyon	İyonik iletkenlik S cm ⁻¹	Aktivasyon enerjisi
0.50Li ₂ S – 0.50GeS ₂	4 × 10 ⁻⁵	0.51 eV
0.67Li ₂ S - 0.33P ₂ S ₅	10 ⁻⁴	8.4 kcal mol ⁻¹
0.45LiI-0.37Li ₂ S0.18P ₂ S ₅	10 ⁻³	7.2 kcal mol ⁻¹
Li _{3.25} Ge _{0.25} P _{0.75} S ₄	2,2 × 10 ⁻³	20 kJ mol ⁻¹
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	1,2 × 10 ⁻²	24 kJ mol ⁻¹
Li ₆ PS ₅ Br	10 ⁻²	0.20 eV

Sülfür bazlı elektrolitlerin diğer bir avantajı nispeten yumuşak ve deforme edilebilir olmasıdır [37]. Sülfür bazlı elektrolitler deforme edilir ve sadece soğuk presle paketlenir ve elektrolit partikülleri soğuk presleme formlarında bile tane sınır dirençlerini çok düşük yapmak için sıkıca bağlanmaktadır. Bu yüzden tane sınır direncini azaltmak için sinterleme işlemi kaçınılmaz değildir ve bu durum oksit bazlı elektrolitlerin tam tersidir [38]. Sülfür elektrolitler henüz kırılğan olsalar da düşük kırılğanlık özelliği çatlak oluşturabilmektedir. Ve bu özellik katı hal pillerinin oluşturulması için büyük bir avantajdır.

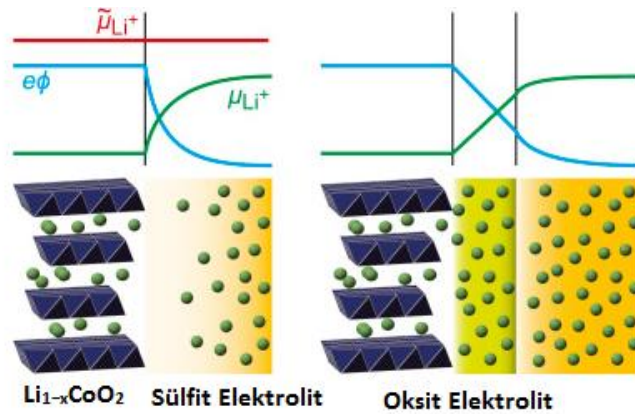
4.3.1. Sülfür elektrolitlerin gelişimi

1981 yılında LiI–Li₂S–P₂S₅ yapısında 10⁻³ değerinde iyonik iletkenlik elde edilmiştir ve ilk kez 2011 yılında Li₁₀GeP₂S₅ yapısıyla 10⁻² iletkenlik değerine ulaşılmıştır [35-39]. Li₁₀GeP₂S₅'in ortaya çıkmasıyla iletkenlik değeri 1x10⁻³ değerine ulaşmış olsa da bu süreçte sülfürlü elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin gelişimi adım adım devam ettirilmiştir [39]. Bu gelişim süreci boyunca hedef C/LiCoO₂ oluşumunu sağlamaktı çünkü lityum bataryalarda yüksek enerji yoğunluğu sunmaktadır.

LiI içeren ilk sülfür cam elektrolitlerin iyonik iletkenlik değeri 10⁻³'dür. Ancak 1991 yılında lityum iyon bataryaların ortaya çıkışı sülfür bazlı elektrolitlerin zayıf yönlerini açığa çıkarmıştır [40]. Lityum iyon pillerde pil kimyası interkalasyon kimyasına bağlıdır. 1976 yılında ortaya çıkan bu kavram pillere yüksek oran kabiliyeti ve yüksek geri dönüşüm kabiliyeti sağlamaktadır. Bu durum katı pillerde elektrot reaksiyonları katı-katı ara yüzeyinde meydana geldiği için katı hal pilleri için oldukça yararlıdır.

İyon iletkenliđi olan elektrolitler cam ađ oluřturucu ve deđiřtiricilerden oluřmaktadır. İlk olarak çapraz bađ oluřturur ve daha sonrakiler iyonik iletkenlik sađlamaktadır [40]. İkili sistemler (GeS_2 vb.) ve Li_2S cama iyonik iletkenlik sađlamaktadır. Li_2S içeriđinin arttırılması artan mobil iyon konsantrasyonu nedeniyle elektrolitlerin iletkenliklerini arttırmaktadır ancak elektrolitin kristalizasyona karřı stabilitesini azaltmaktadır [41]. Kristalleřme iletkenliđi dūřurdūđu için cam oluřum bōlgesinde Li_2S içeriđinin en yōksek olduđu bōlgede en yōksek iletkenlik elde edilmektedir. İkili sistemlerde en iyi iletkenli 10^{-4} 'dūr. Artan LiI iyonik iletkenliđi 10^{-3} deđerlerine çekmesine rađmen iyon oksidasyonları nedeniyle 4V katotların kullanılmasını kısıtlamaktadır. Li_3PO_4 malzemesinin LiI 'ya oranla iyonik iletkenlik deđerlerini 10^{-3} 'çektiđi gōzlemlenmiřtir. Sonrasında çeřitli arařtırmalar yapılarak sıvı elektrolitlerin iyonik iletkenlik deđerlerine ulařılmak istenmiř ancak pratikte yakalanamamıřtır. C/LiCoO_2 sōlfūr batarya sistemleri arasında sıvı iletkenliđine en yakın sistemdir ancak pratikte enerji yođunluđunu deđiřtirememiřtir. Gō yođunluklarını dūřuk iyonik iletkenliklerine rađmen yōkselten oksit elektrolit tūrūdūr.

İyonik iletkenlikler pratik gō yođunluklarını ūretecek kadar yōksek olduđu için hız belirleme iřlemi batarya kōtlesinden deđil ara yōzeylerinden gerçekleřtirilmektedir. Sōlfūr elektrolitli katı hal sistemlerinde C/LiCoO_2 'de hız belirleme iřlemi katot ara yōzeyinde meydana gelmektedir. Ayrıca sōlfūr elektrolit sistemlerinde ara yōzeyde yōksek elektrot potansiyeli lityumları tōketer. Bu durumda bir problem oluřturmaktadır [42]. Oksit ve sōlfūr sistemlerde meydana gelen olaylar Őekil 4.5.'de gōsterilmiřtir.



Şekil 4.5. Şematik çizim a: katot elektrolit ara yüzeyi olmayan, b: oksit ara yüzeyi olan [43].

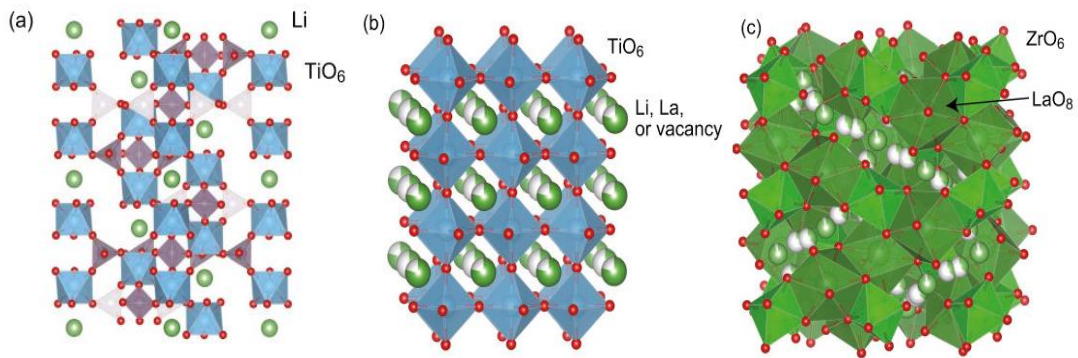
Yüksek elektrot potansiyeli ara yüzeyi dirençli hale getirmek için lityum iyonlarını tükettiği için, katı elektrolitler ara yüzey direncini azaltmak için yüksek elektrot potansiyelinden korunmalıdır. Bunu sağlamanın bir yolu elektronik olarak yalıtkan bir malzemeyi araya eklemektir ve pilin çalışması için eklenecek malzemenin lityum iyonlarının içerisinden geçmesini sağlayan iyonik olarak da iletken bir malzeme olmalıdır [44]. Ayrıca araya yerleştirilen tabakanın lityum iyonlarını çekmesi gerekmektedir yoksa katotta meydana gelen yüksek elektrot potansiyeli araya giren katmandaki lityumları tüketir. Tüm bu gereksinimleri oksit elektrolitler karşılamaktadır. Yani ara yüzeye oksit bazlı ince bir film yerleştirildiği zaman ara yüzey direnci düşecek ve lityumun tükenmesine tampon görevi görecektir [43]. Yapılan bu kaplama elektrot elektrolit ara yüzeyine yerleştirilmektedir.

Katı hal sistemlerinde sıvı elektrolitlerin iletkenlik değerlerini yakalamak için sülfür bazlı elektrolitler sürekli olarak geliştirilmiştir. Li₁₀GeP₂S₁₂ katı elektroliti 10⁻² değerinde iyonik iletkenliğe ulaşan ilk elektrolittir [35]. Li₂S-P₂S₅ elektrolitinin iyonik iletkenliği 2005 yılında 3.2 × 10⁻³ S cm⁻¹ olarak elde edilmiştir [39]. İyonik iletkenlik değeri 10⁻³ olsa dahi aktivasyon enerjisi açısından LGPS ile neredeyse aynı iyonik iletkenliğe sahiptir [39]. Yüksek iyonik iletkenliklerine sahip katı elektrolitlerin geliştirilmesi ticari lityum iyon pillerin enerji yoğunluk kapasitelerinden daha yüksek piller üretilebilir.

4.4. Oksit Bazlı Elektrolitler

Katı hal pillerinde kullanılan sülfür bazlı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerlerinin artırılması beklenmektedir. Bunun yanı sıra sülfür elektrolitler atmosferdeki neme dahi kimyasal olarak kararsızdırlar [45]. Bu nedenle sülfür içeren katı elektrolit sistemlerin kontrollü ve inert bir ortamda üretilmesi gereklidir. Ancak oksit bazlı katı elektrolitlerin kimyasal stabilitesi çok daha yüksektir. Hava ortamında üretim ve kullanımı sağlanabilmektedir. Sülfür elektrolitlerin kullanımı gerçekleşirken aynı zamanda stabiliteye çözüm olması açısından oksit elektrolitler araştırılmaya başlanmıştır. 1970 yıllarında lityum iletkenliğe sahip çok fazla çeşit katı elektrolit bulunmuştur. Ayrıca katı elektrolitlerin diğer bir avantajı ise sıvı elektrolit sistemlerinde kullanımı mümkün olmayan elektrotların kullanılmasına imkan sağlamaktadır.

20. yüzyılda çeşitli ince filmler önerilmiş ve katı hal pillerinin potansiyelini ortaya çıkarmıştır. 20. yüzyılda öne sürülen katı hal bataryaları günümüzdeki EV araçlarda ve akıllı cihazlarda gerekli olan kapasiteyi karşılamamaktadır. Katı hal bataryalarının bu gereksinimleri karşılaması için daha yüksek enerji depolamasına ihtiyaç vardır ve bu iç direncini düşüren yüksek iletkenliğe sahip katı elektrolitler ile sağlanabilir. Gerekli enerji kapasitesini 10^{-3} değerlerine sahip elektrolitler ile sağlanmaktadır. Bu değerlere tüm katı oksit sistemleri içerisinde NASICON yapısında olan $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_2$, bir perovskite tipi $\text{Li}_{3x}\text{La}_2$ 'de elde edilmiştir. Bazı katı elektrolit türleri Şekil 4.6.'da verilmiştir.



Şekil 4.6. Yüksek iletken katı elektrolitlerin kristal yapısı a) NASICON b) Perovskite c) Garnet tipi [46,47].

Tablo 4.2. Bazı oksit tipi katı elektrolit türleri[47].

Tür	İyonik İletkenlik	Aktivasyon enerjisi	Referans
NASICON Tipi			
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	$7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	0,20-0,35 eV	[48]
Perovskite türü			
$\text{Li}_{0,34}\text{La}_{0,51}\text{TiO}_3$	$1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	0,40 eV	[49]
$\text{Li}_{0,29}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$	$1,6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	0,45 eV	[50]
Garnet türü			
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	$5,1 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$	0,32 eV	[51]
$\text{Li}_{6,4}\text{La}_3\text{Zr}_{1,4}\text{Ta}_{0,6}\text{O}_{12}$	$1,0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$	0,35 eV	[52]

1976 yılında sodyum iyonik iletkenliğe sahip NASICON ($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$) geliştirilmiştir [53]. NASICON yapı üç boyutlu bir iskelete sahiptir. NASICON yapısında iyon taşıma özellikleri kafes hacmiyle ilişkilidir. Lityum iyonları Li_3PO_4 yapısında olduğu kadar hızlı difüze olmaz. Yapıdaki Zr ile Ti yer değiştirildiğinde 10^{-3} gibi yüksek bir iyonik iletkenlik değerlerine ulaşılmaktadır. Bazı oksit tipi elektrolit ve özellikleri Tablo 4.2.' de verilmiştir.

Kafes hacmi ve iyonik iletkenlik ilişkisi perspektif tipi katı elektrolitlerde bulunabilmektedir. NASICON yapı gibi 10^{-3} değerinde iletkenliği bulunmuştur. La'yı Sr elementi ile değiştirilerek kısmen kafes hacmi değiştirilir ve iyonik iletkenlik değeri artırılabilir. Ancak yapısal özelliklerinden kaynaklı olarak bu tür katı elektrolitler elementlerin değiştirilmesine çok mümkün yapılar değildir. NASICON ve perspektif elektrolit arasında ortak bir dezavantaj yapıda Ti bulunmasıdır.

Garnet tipi elektrolitler erimiş lityuma bile dayanıklı elektrolitler olarak ortaya çıkmıştır. İyonik iletkenlik değerleri 10^{-5} 'dir. Ancak La, Zr_2 gibi elementlerde yer değiştirildiğinde 10^{-5} 'den 10^{-3} değerlerine yükselmektedir. Ancak tüm bu üç sistemin ortak bir dezavantajı yüksek tane sınır direncidir. Yüksek sıcaklıkta sinterlenmesine rağmen katı elektrolitlerin tane sınır direnci yüksektir. Sinterleme sıcaklığının mümkün olduğunca azaltılması tane sınır direncini düşürmektedir [50]. Ancak yüksek sıcaklıkta sinterleme sonucunda aktif madde ve elektrolit arasında reaksiyon artar ve kirlilik oluşmaktadır [54].

BÖLÜM 5. LATP SERAMİK ELEKTROLİT

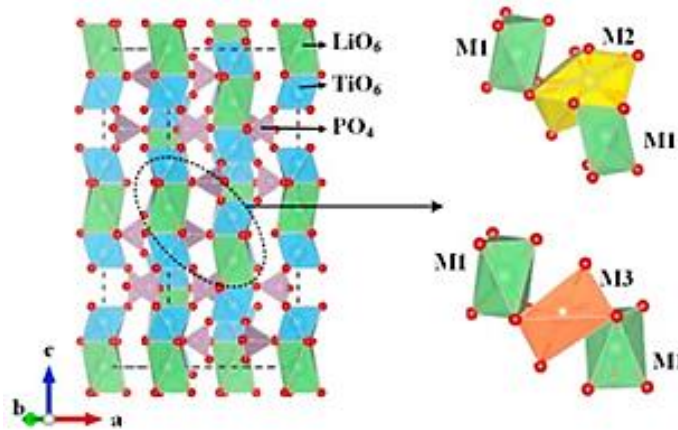
5.1. Giriş

Sıvı elektrolitlerin alev alma, patlama gibi problemleri nedeniyle katı elektrolitler sıvı elektrolitlerin yerini almaya başlamıştır. Katı elektrolitler ilk olarak 1830 yılında Faraday tarafından ortaya çıkarılmıştır [35]. Daha sonrasında sürekli olarak geliştirilmiştir. Katı elektrolitler organik, inorganik ve kompozit olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Lityum iyon piller için inorganik katı elektrolitlerden ilk olarak LİPON kullanılmıştır [55]. Sonrasında NASICON, Garnet, Sülfür, Perovskite katı elektrolitleri geliştirilmiştir [56]. Katı elektrolitler sadece anot yüzeyinde meydana gelen dentritik büyümeyi önlemekle kalmaz aynı zamanda güvenlik sorunlarını ortadan kaldırmaktadır. Sonuç olarak yüksek enerji yoğunluklu ve yüksek çevrim ömrüne sahip piller elde edilmektedir. Katı elektrolitlerin; sıvı elektrolitlere yakın iyonik iletkenlik değerlerinin olması, benzersiz iyonik seçicilik, bir büyük elektriksel alan spesifik direnci, zayıf iyonik alan spesifik direnci, düşük voltaj anoduna ve yüksek voltaj katoduna karşı yüksek stabilite, şarj ve deşarj sırasında mükemmel termal stabilite, mekanik esneklik gibi özelliklere sahip olmalıdır [57]. Organik katı elektrolitler işlenebilirlik ve esneklik, inorganik elektrolitler elektrokimyasal stabilite ve yüksek iyonik iletkenlik sağlamaktadır [58]. Katı elektrolitlerin bazı türlerinin kimyasal kararsızlığı nedeniyle inert ortamda üretilmesi seri üretim şartları için uygun değildir [59]. Son zamanlarda $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) yüksek kimyasal ve termal kararlılığı, düşük hammadde maliyeti, yüksek iyonik iletkenlik sebebiyle ortaya çıkmıştır. LTP oda sıcaklığında 10^{-8} - 10^{-6} arasında bir iyonik iletkenlik değeri göstermektedir. Spesifik olarak LTP kristalinin üç değerlikli atomlara heteroatom (karbon ve hidrojene sahip olmayan atomlar) dop edilmesiyle yapısal olarak yoğun seramikler elde edilmektedir. Yapıya Al, Ga, Sc gibi elementler dop edilebilmektedir. Al^{+3} dop edilmesi Ti-O bağlarını kuvvetlendirirken mikro yapıda

Li-O bağlarını azaltarak iyonik iletkenlik artışına sebep olmaktadır [60]. Bir grup araştırmacı $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) türleri arasında $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ ($x = 0.3$)'ün en yüksek iyonik iletkenlik değerine sahip olduğunu belirlemiştir. Diğer tüm katı elektrolit türleri ile kıyaslandığı zaman LATP'nin düşük hammadde maliyeti sebebiyle ticarileşmesi daha kolaydır. Bunların dışında LATP'nin H_2-O_2 direnci olması, üretimlerinin hava ortamında gerçekleştirilmesi de tercih edilmesine neden olmaktadır. LATP katı elektrolitlerin 10^{-3} değerinde iyonik iletkenlikleri vardır ancak Li ile temasında yan reaksiyonlar başlayarak iyonik iletkenliğinde azalma meydana gelerek pratik uygulamalarını engellemektedir [61]. Sonrasında LATP katı elektrolitleri önerilmiş ancak Li metaliyle temasında germanyumun azalması ve nispeten alüminyuma oranla daha pahalı olması ticarileşmesinin önünde engel olmuştur. Bu nedenle mükemmel ara yüzey kararlılığı, düşük maliyetiyle LATP umut verici bir sistemdir.

5.2. LATP'nin Kristal yapısı ve Lityum Difüzyon Mekanizması

LTP'den türetilen NASICON yapılı LATP ilk olarak $NaM_2(PO_4)_3$ yapısında ($M = Ge, Ti, Zr$) keşfedildi. Üst oksijen atomları iki oktahedra MO_6 ve üç PO_4 tetrahedraller tarafından paylaşılarak üç boyutlu bir kristal yapı oluşturmaktadır [57]. M bölgeleri ve sodyum atomları Ti ve Li ile yer karşılıklı olarak yer değiştirdiğinde Nasicon yapılı LTP iyi bir Li iletken malzeme olmaktadır. Genel olarak NASICON yapısı M1, M2 ve M3 bölgesi olmak üzere üç bölgeye ayrıldığı düşünülmektedir. Tüm bu bölgeler Li iletken kanal boyunca düzenlenmiştir. Al dop edilmemiş olan LTP'ye ait kristal yapı Şekil 5.1.'de verilmiştir.



Şekil 5.1. LTP kristal yapısı [57].

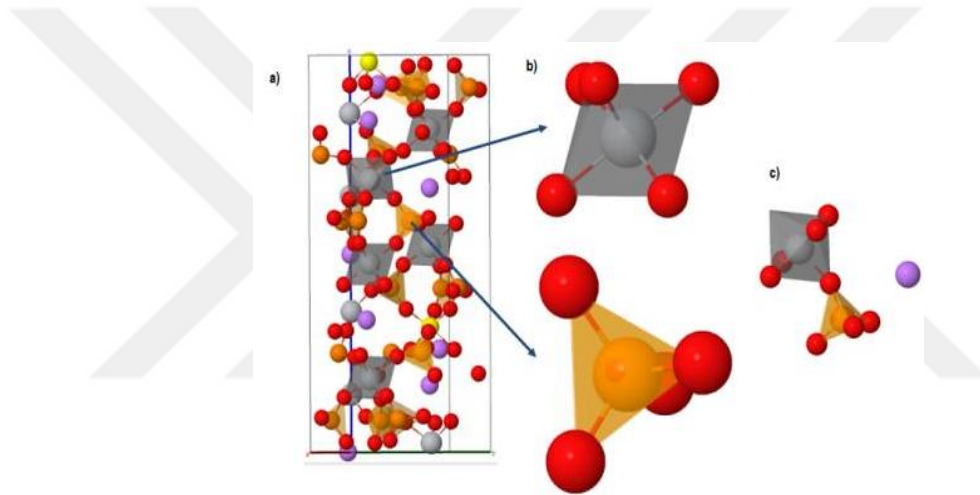
LTP oda sıcaklığında düşük iyonik iletkenlik göstermektedir ancak yapıya eklenen Al ilavesi ile iyonik iletkenlik değerinde artış gözlemlenmektedir. LTP ve LATP’de lityum dağılımları Fourier haritası ile incelenmiştir. Lityum iyonları LTP’de M1 bölgesinde, LATP de ise M1 ve M3 bölgesinde olmaya eğilimli olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca LATP’ de lityum içeriğinin artması M3 alanının oluşturur ve Li1 ve Li3 iyonları arasındaki elektrostatik çekimi azaltır ve M1 pozisyonunda ki boşlukları arttırarak lityum iletkenliğinin artmasını sağlamaktadır. Bazı araştırmacılar LATP’ de iki lityum alanı bulmuş ve Al artışı ile Li azalışının meydana geldiğini gözlemlemiştir. Ayrıca sıcaklık arttıkça LATP ‘de (x=0,3) M1 bölgesinde lityum içeriği azalır ve M3 bölgesinde Li₃ içeriği artmaktadır. LTP’ye ait kafes parametreleri Tablo 5.1.’de verilmiştir.

Tablo 5.1. LTP kafes parametreleri [62].

Kimyasal Formül	Kristal Yapı	Kafes Sabiti	CA	Hücre Hacmi	Teorik Yoğunluk
LiTi ₂ (PO ₄) ₃	Rombohedral	a=b=8,5129 c = 20,878	2,4525	1.310,30	2,948

Nuspl ve Lang moleküler dinamik ve yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak LTP ve LATP’nin lityum difüzyonları incelenmiştir [63]. Al katkısı LTP’de aktivasyon enerjisinde herhangi bir değişim olmadan bulk difüzyonun belirgin şekilde değiştiğini gözlemlediler. LATP’nin yüksek lityum iletkenliğini şu sebeplerden kaynaklanabilir;

1. Ti^{4+} 'nın Al^{3+} ile yer değiştirmesi sonucu oluşan yapısal değişikliklerin tane sınır enerjisini azaltması [64],
2. Al ilavesi aktivasyon enerjisini dūřürerek farklı yüzeylerde Li difüzyon kabiliyetini etkiler. Aono ve arkadaşları tarafından Al ilavesinin yoğunluğu arttırdığı ve aynı şartlar altında üretimde tane sınır direncini azalttığı bu sayede iletkenliğinin yüksek olduğu gözlemlenmiştir. LATP'nin aktivasyon enerjisi 0,15-0,30 V aralığındadır [65]. Lang ve arkadaşları tarafından ikinci varsayım Li atomlarının Al atomlarına kolayca tutunabileceğini bulmuştur.
3. Senshyn ve arkadaşları LATP' de bulunan difüzyon yollarını buldular. LATP'ye ait kristal yapı şekil 5.2.'de verilmiştir.



şekil 5.2. LATP'nin kristal yapısı [65].

Tane sınır iletkenliğini belirlemesi şu faktörlere bağlıdır;

1. Tane sınırı ve katı elektrolit arasında ki uyumsuzluklar,
2. İletken faz yada tabaka oluşumu tane sınırlarında direnci azaltır,
3. İyon dağılımı tane sınır iletkenliğini etkilemektedir [61]. LATP elektrolitinin ve bileşenlerinin kafes özellikleri Tablo 5.2.'de verilmiştir

Tablo 5.2. LATP ve bileşenlerinin kristal özellikleri [66].

	Yapısı	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Yoğunluk	Değer (Å ³)
LATP	Rombohedral	8,48		20,85	2,94	1300
LTP	Rombohedral	8,51		20,87	2,45	1310
ALPO₄	Ortoraombik	7,08	7,09	6,99	2,30	351,5
TiO₂	Tetragonal	4,59		2,95	4,25	62,4

5.3. LATP'nin Üretim Yöntemleri

1968 yılında ilk olarak $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ keşfedilmiş, NASICON tipi $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 1976 yılında keşfedilmiştir [67]. NASICON tipi kristalin yapılarda, sodyumlar Li ile yer değiştirdiği zaman Li iletken olarak PO_4 ve MO_6 'ların köşe paylaşımıyla ortaya çıkmaktadır [68]. Li iyonları ile Na arasındaki kanallardaki boyut uyumsuzluğu Na-O bağlarından daha kovalent olan Li-O'nun hareketini kötüleştirebilir. Bu nedenle NASICON tipinde anahtar elementlerin yerini başka elementlerle ikame ettirilmesi kristal yapının boyunu ve iletkenliğini etkilemektedir. Ti elementinin Al ile yer değiştirmesi LATP'de küçük tane boyutunu sağlar ve latis boyutunu ayarlamaktadır ayrıca şarj durumunda konsantrasyon/hareketliliği ve iyonik iletkenliği sağlar [58]. Ancak Al dop edilmesi Li iletimi için iskeletin yetersiz olması ve ortaya çıkan empüritelerin varlığı nedeniyle %15 ile sınırlandırılmaktadır [69]. LATP'nin ($x=0,3$) olduğu zaman oda sıcaklığında iyonik iletkenlik değeri 3×10^{-3} 'dür [69]. LATP'nin Li anoduyla temasında Ti^{4+} 'ün Ti^{3+} 'e indirgenmesine neden olarak iyonik iletkenliği düşürmesine rağmen havada stabildir ve yüksek potansiyellerde güvenilirdir.

LATP elektrolitinin üretiminin hammaddelerinin pahalı olmaması, kolay üretilebilir olması ve büyük ölçekli üretimler için kolay olmalıdır. Ayrıca pil sistemlerinde kullanılabilmesi için yüksek bir esnekliğe ve mekanik güce sahip olmalıdır. LATP'nin üretim aşaması morfolojisini, iletkenliğini ve dayanımını etkilemektedir.

5.3.1. Ergitme döküm yöntemi

Porozitesiz yoğun seramikler elde etmek amacıyla ilk olarak ön ısıtma ve eritme sonrasında presleme ve sinterleme işlemlerini içermektedir [70]. İyonik iletkenlik değeri oda sıcaklığında $1,3 \times 10^{-3}$ değerlerine yakın değerlerdedir [71]. Bir başka grup $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ergitme flaksı kullanarak $7,02 \times 10^{-4}$ iyonik iletkenlik elde etmiştir [71]. Su verme ya da sıvı azot kullanılarak üretilen LATP küresel şekildedir ve mikro çatlak oluşmamaktadır. LATP üretimi için birkaç yöntem kullanılmıştır ancak ergitme yönteminin iyonik iletkenlik değerleri diğer yöntemlerden düşüktür.

Kullanılan hammaddelerin belli bir stokiometrik de karıştırılarak alümin yada platin potaya aktararak uçucuların uçması amacıyla ön ısıtma daha sonra ergitme işlemi yapılarak ön ısıtma yapılmış paslanmaz çelik ya da bakır levha üzerine dökülerek gerçekleştirilmektedir [71]. Sonrasında plaka üzerinde oluşan gözenek ve kusurları gidermek amacıyla bir ısıl işlem gerçekleştirilmektedir.

5.3.2. Mekanik aktivasyon yöntemi

Önemli bir katı hal üretimi olan mekanik aktivasyon yöntemi basit üretim yöntemi olması ve oda sıcaklığında üretim sağlaması açısından seri üretim için ideal yöntemlerden birisidir [72]. Mekanik aktivasyon yönteminde homojen ve ince tozlar üretilir bunun sonucunda katı elektrolitin elektrot ile ara yüzey temasını iyileştirir ve tavlama sıcaklığını düşürmektedir. Mekanik aktivasyon yöntemiyle üretilen LATP'nin aktivasyon enerjisi diğer yöntemlere kıyasla daha düşüktür. LiF ile mekanik aktivasyon yöntemiyle üretilen LTP'nin iyonik iletkenlik değeri $2,318 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$, aktivasyon enerjisi 0,28 eV bulunmuştur [73]. LATP(x=0,4) mekanik yöntemle üretilip 900°C 6 saat ısıl işlem gördükten sonra $1,09 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, aktivasyon enerjisi 0,28 eV olarak elde edilmiştir [73].

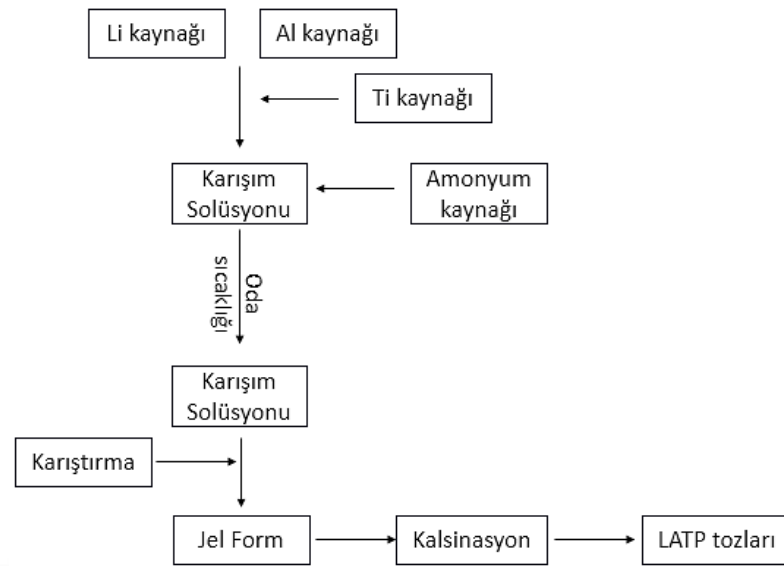
Mekanik aktivasyon yönteminde hammaddeler karıştırılarak ball milling yapılır. Uçucuların uzaklaştırılması için düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 400°C) alümina pota içerisinde ısıtılmaktadır [74]. Daha sonra tozlar hava ortamında kurutulur ve preslenerek peletler elde edilmektedir.

5.3.3. Sol-jel yöntemi

Geleneksel ısıtma yöntemlerinin zıttına gerçekleşen reaksiyonlar ve dönüşümler sol-jel yönteminde doğru stokiometrik oranda düşük sıcaklıklarda, yüksek kristalitede, ince taneli ve homojen olarak aynı zamanda da küçük boyutlarda üretilmektedir. Bu sebeplerden dolayı birçok araştırmacı katı elektrolit üretiminde sol-jel yöntemini seçmektedir. Genel olarak sol-jel yöntemi reaktif monomerlerin sıvı içerisinde

dağılması, uygun anyon ve katyon varlığında yoğunlaşması ve ısı ile birlikte belli bir sıcaklıkta jelleşmesidir [75].

Wu ve arkadaşları etilen glikol solüsyonunda pahalı hammaddelerle LATP katı elektroliti hazırlamışlardır [76]. Hazırlanan katı elektrolitin iyonik iletkenlik değeri diğer katı sentezlemelerden daha yüksek olsa bile büyük ölçekte üretimle ilgili problem oluşmaktaydı. Malanie ve arkadaşları yüksek derecede konsantre HNO₃ içeren su-etanol karışımıyla NH₄H₂PO₄'ün daha fazla çözünmesi ve Ti alkoloksit için su miktarını azaltmak için yeni bir yöntem geliştirmiştir. Masashi ve arkadaşları suda çözünen ve çözünmeyen alüminyum kaynaklarının etkilerini araştırarak bir çalışma yapmıştır [77]. Son zamanlarda birkaç grup toksik ve yanıcı olmayan sıvılar kullanılarak üretim sağlamayı denemiştir. Kunshina ve arkadaşları karışım çözeltinin etrifikasyonuna bağlı olarak yüksek yoğunlukta (86–90%) ve iyonik iletkenlikte (3–4 S cm⁻¹) başarılı bir LATP katı elektroliti sentezlemeyi başardı. Kiyoshi ve arkadaşları Pechini metodunu kullanarak dispersantın (etilen glikol ve glikoz) LATP'nin elektriksel özelliklerini incelemiştir. Glikoz kullanılarak üretilen solüsyon ilk olarak 850°C 5 saat kristallendirilen tozlar 900°C'de 3 saat sinterlendiği zaman oda sıcaklığında en yüksek iyonik iletkenlik 6×10^{-3} S cm⁻¹, aktivasyon enerjisi 0,31 eV olarak elde edilmiştir [78]. LATP katı elektroliti yüksek sıcaklıkta ısıl işlem gördükten sonra 10^{-3} S cm⁻¹ iyonik iletkenlik elde edilmiştir. Genel olarak sol jel üretim şeması Şekil 5.3.'de verilmiştir.



Şekil 5.3. Sol jel üretim şeması [79].

5.3.4. LATP üretim yöntemlerinin karşılaştırılması

Geleneksel üretim yöntemlerinin yeni metotlarla birleştirilmesi ile istenilen iyonik iletkenlik değerlerine az zamanda, düşük enerji tüketimi sağlayarak ulaşılabilir. LATP katı elektrolitlerinin iyonik iletkenlikleri $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ için 10^{-3} , LATP'nin 10^{-3} - 10^{-4} , LLZO'nun 10^{-4} , sülfür elektrolitlerin 10^{-4} - 10^{-2} , polimerlerin 10^{-4} , Lipon ince filmlerin 10^{-6} S/cm⁻¹ değerlerindedir [76-80]. Bu yüzden LATP katı elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin geliştirilmesi ve lityum pillerin elektrokimyasal performansının geliştirilmesi hala ilgi odağıdır. LATP elektrolitinin üretim yöntemlerine göre iyonik iletkenlik kıyaslaması Tablo 5.3.'de verilmiştir.

Tablo 5.3. LATP üretim yöntemlerinin ve iyonik iletkenliklerinin karşılaştırılması[80].

Formül	Üretim metodu	İyonik İletkenlik	Aktivasyon enerjisi	Referans
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Ergitme yöntemi	$1,67 \times 10^{-6}$	0,24	99
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Mekanik aktivasyon yöntemi	$6,2 \times 10^{-5}$	0,22	114
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Katı hal yöntemi	$5,06 \times 10^{-7}$	0,32	117
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Sol-jel yöntemi	$1,2 \times 10^{-4}$	0,41	123
$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	Sol-jel yöntemi	$4,5 \times 10^{-4}$	0,28	124
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$	Sol-jel yöntemi	1×10^{-3}	0,18	46
$\text{Li}_{1,4}\text{Al}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}(\text{PO}_4)_3$	Sol-jel yöntemi	$5,9 \times 10^{-4}$	0,27	128

5.3.5. LATP'nin iyonik iletkenliği için anahtar faktörler

İyi bir katı elektrolitin üretim yöntemlerinin kolay olmasının yanı sıra çeşitli elektrotlarla kullanılabilir, tersinmez yan reaksiyonlara dayanıklı, farklı sistemlerde kimyasal olarak stabil olmalıdır [81]. Katı elektrolitlerin oda sıcaklığında yüksek transfer sayısı ile iyonik iletkenliğinin yüksek olması gereklidir.

5.3.5.1 Mikro yapı

Mikro yapı malzemenin sadece kristalliğini değil aynı zamanda iyonik iletkenliğini de belirlemektedir. İkincil fazların ortadan kaldırılması amacıyla geçici heteroatom dopingi uygulanabilir. Ti^{4+} atomlarının Al^{3+} atomları ile yer değiştirmesi daha küçük iyonik boyutla daha iyi bir Li akışı sağlanmaktadır [79]. Ti^{4+} üç değerlikli atomlarla değiştirilse dahi Al ile değiştirildiğinde elde edilen iyonik iletkenlik değerlerine ulaşamamıştır [79]. LATP ($x = 0,3$) için en düşük ikincil fazlar ve en yüksek iyonik iletkenlik elde edilmiştir [82].

Dharmesh ve arkadaşları LATP'nin içerisindeki Al ile farklı üç değerlikli atomları değiştirirerek katkı oranlarının değişimiyle iyonik iletkenlik üzerine bir inceleme yapmıştır [82]. Normalde katkılı katyonla, ana katyon arasındaki boyut farklılığı iyonik iletkenliği belirlemektedir. Boyut farkı küçük olduğunda ikame edilmiş olan

kasyon yapıda serbestçe ilerleyebilir. Üç değerlikli Ga^{3+} 'nın Al ile yer değiştirilmesi yapısal parametreleri artırır ve latis hacmi Ga^{3+} 'nın yapıdaki konsantrasyonu ile ilgilidir. LATP'ye Ga^{3+} dop edilmesi Sc^{3+} dop edilmesinden daha yüksek iyonik iletkenlik değerlerine sahiptir [83]. Farklı elementler dop edilmiş LATP elektrolitinin kafes parametreleri Tablo 5.4.'de verilmiştir.

Tablo 5.4. Farklı katkı LATP katı elektrolitlerin latis özellikleri [82].

Kimyasal Formül	a,b (Å)	c (Å)	Kafes Hacmi (Å ³)
LiTi₂(PO₄)₃	8.5129	20.878	1310.3
Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.5039	20.5208	1305.23
Li_{1.3}Al_{0.29}Ga_{0.01}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.51	20.5208	1303.965
Li_{1.3}Al_{0.29}Sc_{0.01}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.5084	20.5245	1288.741
Li_{1.3}Al_{0.29}Y_{0.01}Ti_{1.7}(PO₄)₃	8.3	20.85	1243.921

LATP katı elektrolitlerinde Li akışı için empürite fazlarının rolü uzun sürelerce araştırılmıştır. Önceki çalışmalar da $AlPO_4$ ikincil fazın varlığı bulunmuş ve iyonik iletkenliği arttırmak için empürite fazı yok etmek ve LATP katı elektrolitlerin gözenek miktarının azaltılması çalışılmıştır [84,85]. Yapıda birikmiş olan ikincil faz tane sınırlarında Li^+ akışını engelleyerek tane sınır iletkenliğini etkilemektedir. Bu sebepten dolayı LATP katı elektrolitlerin bağıl yoğunluğunun dengelenmesi gerekmektedir.

Thomas ve arkadaşları $LiTiOPO_4$ ikincil fazının LATP ve LTP katı elektrolitlerinin elektriksel ve yapısal özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir [81]. Farklı miktarlarda empürite faz içeren LATP örneklerini 900°C sinterlemiştir. Numuneler 10^{-3} - 10^{-4} S/cm⁻¹ değerinde iyonik iletkenlik değerlerine sahiptir. Düşük sıcaklık sinterlemesinde iyonik iletkenlik değeri 10^{-4} S/cm⁻¹'dir. Bunun sebebi $AlPO_4$ tane sınırlarında iletkenliği düşürmüş olmasıdır. Yüksek sıcaklık sinterlemesi sonucu kademeli tane büyümesi Li difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Ağırlıkça %10 $LiTiOPO_4$ ve LATP 'nin karıştırılması sonucu şaşırtıcı bir şekilde iyonik iletkenlik değerleri düşmüştür bu $AlPO_4$ 'ün tüketilmesinden kaynaklanmaktadır [85].

5.3.5.2 Yoğunlaşma ve sinterleme

Genel olarak LATP katı elektrolitlerinde Li hareketliliği tane ve tane sınırlarında meydana gelen Li difüzyonuna bağlıdır. Bulk iletkenlik kristal yapıyla ilişkili olduğu için farklı sentez yollarıyla üretilmiş LATP elektrolitleri incelenmiştir [86]. Tüm bu inceleme de tane sınırı boyunca ara yüzey direnci düşürülmesi amaçlanmıştır. LATP katı elektrolitlerinde tane sınırında Li akışı iki farklı ara yüzey direncinden dolayı engellenmektedir; ilki tane ve aktif materyal arasındaki direnç, ikincisi taneler arası dirençtir. Taneler arasında tane sınır direncini azaltmak için porozite ve mikro çatlakları yok etmek için yüksek sıcaklık sinterlemesi yapılmıştır [87]. Uygun sinterleme sıcaklığında sinterlenmeyen katı elektrolitlerde tane sınır direnci yüksek olur ve bunun sonucu olarak iyonik iletkenlik değerleri düşmektedir. Oda sıcaklığında LATP katı elektrolitinin lityum difüzyon kapasitesi tane sınır direncine bağlıdır [88]. Sonuç olarak LATP katı elektrolitlerin uygun sinterleme koşulları ile düşük tane sınır direnci ve yüksek iyonik iletkenlik elde edilmektedir.

Paul ve arkadaşları sinterleme sıcaklığının mikro yapı ve iletkenlik üzerine etkilerini inceleyen bir çalışma yapmıştır [89]. Çalışmaya göre çatlak ve poroziteler kristal fazdan ziyade amorf fazda ortaya çıkan gaz kabarcıklarından kaynaklanmaktadır. 1100 sinterlenen numunelerin iyonik iletkenlik değeri $3.81 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca 700-800°C sinterlenen numunelerde kristal bölgelerin 900 ve 1000°C' de sinterlenen numunelerden daha az olduğu gözlemlenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre 900°C'de TiO_2 , 1000°C'de AlPO_4 fazları ortaya çıkmaktadır. 900-1000°C aralığında tane sınır direncinin artışı tane sınırlarında bulunan AlPO_4 ikincil fazına atfedilmiştir [89]. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş LATP elektrolitin iletkenlik kıyaslaması Tablo 5.5.'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Farklı sinterleme sıcaklığında sinterlenmiş LATP katı elektrolitinin iletkenlik karşılaştırması [89].

Sinterleme Sıcaklığı (°C)	İyonik iletkenlik S/cm ⁻¹
700	1.85×10^{-7}
800	1.08×10^{-6}
900	3.98×10^{-6}
1000	2.77×10^{-4}
1100	3.81×10^{-4}

Sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişen yoğunluk sonucunda iyonik iletkenlik değeri 10^{-6} - 10^{-8} aralığındadır. Çok iyi sinterlenmiş LATP katı elektrolitinin $1,13 \times 10^{-3}$ aktivasyon enerjisi 0,25 eV olarak bulunmuştur [90].

Düşük ergime noktasına sahip sinterleme yardımcıları kullanılarak LATP katı elektrolitleri düşük bağıl yoğunluk ve yüksek iyonik iletkenlikte elde edilmektedir [87]. İlk araştırmalarda Li_2O ve $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ bağıl yoğunluğu arttırmak ve tane sınırı boyunca Li difüzyonunu kolaylaştırılmıştır. Oda sıcaklığında $\text{LTP}_{-0.2}\text{Li}_3\text{BO}_3$ iyonik iletkenlik değeri $3.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 'dir. LiF varlığı ile ortalama tanecik boyutu saf LATP'den daha fazladır. LiF eklenmiş numunelerin iyonik iletkenlik değeri $2.318 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ve aktivasyon enerjisi 0,28 eV olarak elde edilmiştir [87].

LATP'nin yüksek termal genleşme anizotropisi göz önüne alındığında farklı soğuma işlemlerinde meydana gelen büzülmelemlerden kaynaklı olarak tane sınırlarında mikroçatlaklar ortaya çıkmaktadır. Empürite fazların tane sınırlarında ortaya çıkmaya meyillidir ve iyonik iletkenliği düşürürken mikroçatlakların lityum difüzyonunu engelleyerek iyonik iletkenliği düşürmektedir. Mikroçatlak oluşumlarını ve etkilerini incelemek için Spencer ve arkadaşları farklı yapısal parametrelere sahip LATP numunelerinin iletkenlik değerlerini araştırdılar. Çalışmalar sonucunda yüksek sıcaklık sinterlemeleri üzerinde kaba tanelerin yüksek porozitesi makroçatlaklara bağlanabilir [91]. İnce tanelerin düşük porozite göstermesi ve mikroçatlak olmaması sonucu tane boyut azalmasının önemini göstermektedir. İnce taneleri LATP katı elektrolitleri $6,7 \times 10^{-4}$ iyonik iletkenliğe sahipken, kaba taneli LATP numuneleri $4,9 \times 10^{-4}$ sahiptir. Bu sonuçlardan elde edilen veriler kıyaslandığı zaman iri tanelerin Li difüzyonunu engelleyerek iletkenliği düşürdüğü gözlemlenmektedir [91].

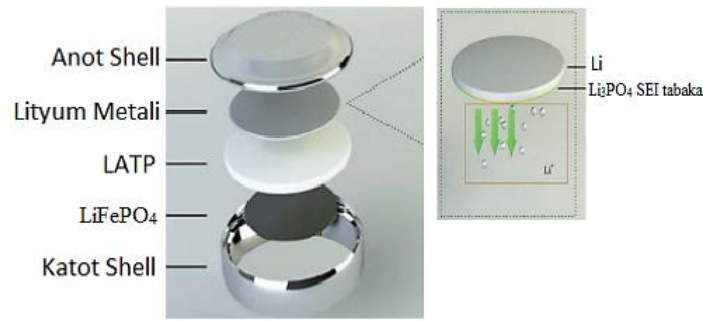
Sinterleme sıcaklığının mikroçatlak oluşumuna ve iletkenliğe etkileri ayrıca çalışılmıştır. Çalışılan sonuçlara göre düşük sıcaklık sinterlemesinde (<900°C) yoğun ve yüksek iletkenliğe sahip numune hazırlamak zordur. Ancak yüksek sıcaklık sinterlemesinde (>900 °C) düşük poroziteye sahip, yoğun ve yüksek iletkenliğe sahip katı elektrolitler üretilmektedir. 950°C’de nispeten yüksek yoğunluk elde edilmesine rağmen LATP’nin LiO₂ ile buharlaşması sonucu oluşan dekompozisyon sonucu tane sınırlarında ortaya çıkan AlPO₄ ve TiO₂ gibi empürite fazlardan dolayı iyonik iletkenlik değeri düşmüştür. Sinterleme sıcaklığı 1000°C’ye çıkarıldığı zaman tane sınırlarında AlPO₄’den kaynaklanan mikro çatlaklar artmaktadır. Sonuç olarak mikro çatlakların ortaya çıkışı LATP katı elektrolitlerinin 950°C üzerinde tane sınırlarında AlPO₄ fazının ortaya çıkması LiO₂’nin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır [92].

5.3.6. LATP katı elektrolitinin uygulamaları

Son zamanlarda uçucu ve yanıcı sıvı elektrolitlerin tehlikelerini ortadan kaldıran, Li metali ile reaksiyonlarını iyileştiren LATP katı elektrolitleri lityum iyon, lityum hava, lityum sülfür, lityum bromit gibi birçok farklı pil çeşidinde kullanılmaktadır [93].

5.3.6.1. Lityum iyon piller

Lityum iyon ticari bataryalar geleneksel tüm diğer batarya çeşitlerinden daha fazla enerji yoğunluğuna sahip ve günümüzde ticari olarak kullanılan batarya türüdür. Özellikle katı elektrolitler sadece hızlı bir lityum iletimi sağlamaz aynı zamanda etkili bir batarya seperatörüdür. Genel olarak tüm elektrotlar katı elektrolitler ile birlikte kullanılabilir [94,95]. Diğer katı elektrolitlere benzer olarak LATP katı elektrolitlerinde de elektrot ile ara yüzey problemi oluşmaktadır ve oluşan yüksek şarj transfer direnci nedeniyle ticari olarak kullanımı sınırlamaktadır [70]. Lityum iyon pillerde LATP katı elektrolit kullanımı Şekil 5.4.’de verilmiştir.



Şekil 5.4. Pil hücresinin sistematik yapısı [93].

Temel olarak bu problemi çözmek için iki çözüm önerilmiştir. İlk çözüm önerisi LATP seramik elektrolit ile polimer karışımli kompozit elektrolit üretmektir. Bunu da LATP katı elektrolitini organik jel polimer elektrolitle karıştırılarak yapılmaktadır [96]. Döküm yöntemi çözümü vasıtasıyla PVDF-HFP karıştırılarak ara yüzey kontağı ve yapısal esnekliği geliştirilebilmektedir. İyi bir film oluşturma kabiliyeti ile organik polimer elektrolitler ile yüksek iletkenliğe sahip katı elektrolitler elektrot ile mükemmel bir temas yüzeyi sağlamaktadır ve düşük bir ara yüzey direncine sebep olmaktadır. Ancak düşük termal kabiliyetleri ve yüksek üretim maliyetleri nedeniyle ticari olarak kullanımı zordur. İkinci çözüm ise katı elektrolit ile elektrotu sıvı elektrolit ya da iyonik sıvı ile ıslatmaktır. Wang ve arkadaşları LATP katı elektroliti kullanılan katı hal bataryalarına 2 ml sıvı elektrolit eklemiş ve hem ara yüzey direncini hem de katı elektrolit ile Li metali arasındaki istenmeyen reaksiyonlara çözüm olmuştur. Zhang ve arkadaşları sıvı elektrolit ve iyonik sıvının etkisini görmek için LATP katı elektroliti ile ikisini kullanarak kıyaslama yapmışlardır ve iyonik sıvı kullanımının batarya ömrünü arttırdığını bulmuşlardır [96].

5.3.6.2. Lityum sülfür piller

Geçmiş birkaç yıl içerisinde sülfürün bol miktarda bulunması ve ucuz olması sebebiyle sülfür katot malzemesi olarak, lityum materyali ise anot malzemesidir. Lityum sülfür bataryalar yüksek teorik kapasitesi ve uygun voltaj aralığıyla enerji depolama yetersizliği nedeniyle savunmaya almazlar [97]. Bu yüzden lityum sülfür bataryalar geleceğin depolama sistemi olarak düşünülmektedir [98,99]. Malzeme açısından başarılı olmasına bu batarya türü pratik uygulamalar için problemlere

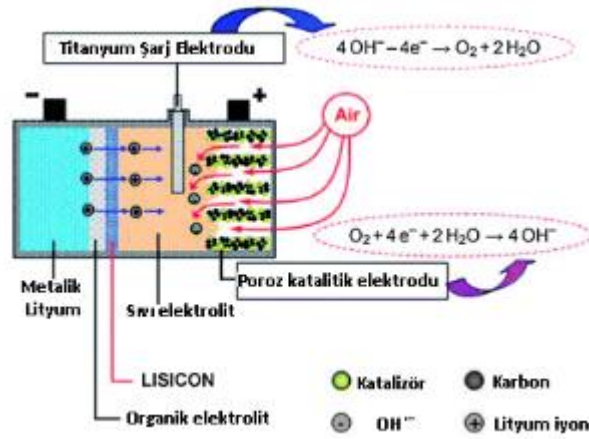
sahiptir. Şarj ve deşarj işlemlerinde oluşan ürün olan polisülfür kolayca polimer seperatöre difüze olur ve Lityum metal anoduyla reaksiyona girerek çözünmez $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}_2\text{S}_2$ maddesini oluşturur. Bu sözde polisülfür ilerleyişi aktif sülfür elektrotun varlığını düşürür, hücrenin kolombik etkisini düşürür ve çevrim boyunca hızlı bir kapasite düşüşüne sebep olur. Buna ek olarak lityum sülfür bataryalarda Li metal anot kullanımı Li dentritleri oluşuma sebep olarak iç kısa devrelerin oluşturur ve şiddetli güvenlik problemine sebep olur [100]. Bu iki konu lityum sülfür bataryalarda ortaya çıkan önemli problemlerdir.

Lityum sülfür bataryalarda LATP kullanımı bu zararlı çevrim boyunca polifür gidiş gelişini engellemekle kalmaz aynı zamanda lityum metalinin dentritik büyümesini engeller. Ayrıca LATP kullanımı elektrokimyasal tersinirliği, çevrim ömrünü ve güvenlik problemlerini iyileştirir. LATP'de bulunun Ti^{+4} Li metal anoduyla temas ettiğinde Ti^{+3} 'ya dönüşemez ve bu durumun Lityum sülfür bataryalarda deşarj voltajını düşürdüğü bunun sonucu olarak da çevrim ömrünün düştüğü gözlemlenmektedir [100]. Son zamanlarda lityum sülfür bataryalarda $\text{Li}_{1-x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LYZP) elektroliti kullanılmış ve kimyasal ve elektrokimyasal olarak daha uygun olmasına rağmen iletkenlik değerlerinin LATP'den düşük olduğu gözlemlenmiştir [101].

5.3.6.3. Lityum hava pilleri

Lityum anot ve hava katodundan oluşan lityum hava pilleri çok yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir (yaklaşık $11,680 \text{ Wh kg}^{-1}$) [102]. Ancak lityum hava pillerinde aprotik elektrolitler sıvı olmayan elektrolitin ortam atmosferinde bozunmasından ve çözünmez deşarj ürünleri ile hava katodunun gözeneklerinin bozunmasından dolayı sorun yaşanmaktadır [13]. Bu problemleri çözmek için lityum hava pillerinde çift elektrolitli sistem önerilmiştir [103]. Hibrit hücrelerde anodik organik elektrolit ve katodik elektrolit katı elektrolit tarafından ayrılmaktadır [103,104]. Hibrit lityum hava pillerinde polimer elektrolitler (PEO vb.), inorganik seramik elektrolitler (LATP) kullanılmaktadır. Bu hibrit sistemlerin ilk örneği 2010 yılında $\text{Li}/\text{PEO-LiTFSI} \parallel \text{LATP} \parallel \text{CH}_3\text{COOH-CH}_3\text{COOLi}_{(\text{sıvı})}/\text{Pt}$ ve $\text{Li}/\text{organik-elektrolit} \parallel \text{LATP} \parallel$

$\text{KOH}_{(\text{sıvı})}/\text{Mn}_3\text{O}_4$ sistemlerinde ortaya çıkmıştır [105]. Hibrit sistemlerde bir hava katodunun yapısına göre katalitik(elektrolit) nötr, asidik ve alkalın olarak sınıflandırılmaktadır. Lityum hava pillerinde kullanılan nötr ve alkalın elektrolitlerde katotta LiOH oluşumu kaçınılmazdır. Az çözünme gösteren LiOH hava katodunda bulunan gözeneklerin tıkanmasına ve katı elektrolit de bulunan Li difüzyon kanallarının tıkanmasına neden olmaktadır. Buna ek olarak havada bulunan CO_2 LiOH ile reaksiyona girerek Li_2CO_3 oluşturur ve alkalın elektrolitin etkinliğini azaltmaktadır. Ortaya çıkan bu problemler katı elektrolitin güçlü asitlerle korozyona uğramasını engellemek için zayıf asidik elektrolit kullanılarak çözülebilmektedir [106,107]. Katı elektrolitlerin lityum hava sistemlerinde kullanımı Şekil 5.5.'de verilmiştir.



Şekil 5.5. Lityum hava pillerinde katı elektrolit kullanımı [105].

BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve KARAKTERİZASYON

6.1. Sol Jel Yöntemi ile LATP Katı Elektrolit Üretimi

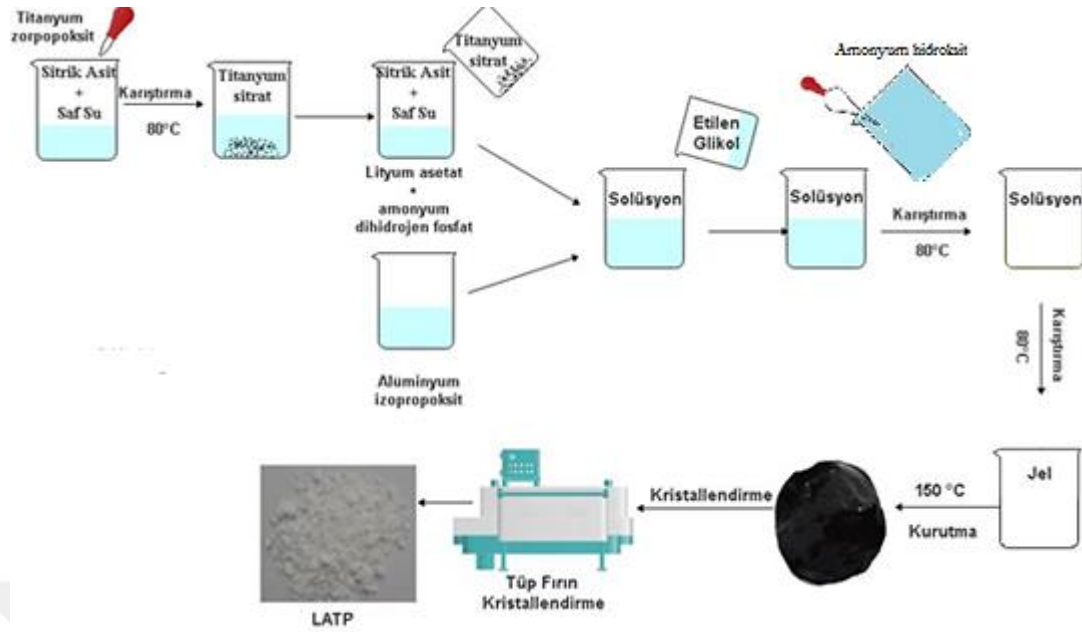
Mevcut Li-iyon pil teknolojisinde Li^+ iyonlarının anot ve katot arasındaki iletimi ether bazlı sıvı elektrolitler üzerinden sağlanmaktadır. Sıvı elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik sağlamasının yanında birçok problemi de barındırmaktadır. Sıvı elektrolitlerin sızıntı, alev alma, kimyasal ve termal kararlılık gibi problemleri bulunmaktadır [94]. Cam seramik katı elektrolitler, belirtilen problemleri aşmak üzere geliştirilmiş yüksek iyonik iletkenlik yanında ileri seviyede kimyasal ve mekanik dayanım sağlayan inorganik sistemlerdir [95]. İnorganik cam-seramik sistemler lityum iyon pillerde katı elektrolit olarak kullanılabilirken, lityum-hava pillerinde çoğunlukla seçici iyon geçirgen (Li^+) membran olarak kullanılmaktadır. Özellikle Lityum-hava akış pillerinde bu tür membranlar sulu ve susuz elektrolitin ayrışmasında kullanılmaktadır bu sayede Lityum anot metalini susuz elektrolit ile temas ettirme olanağı ortaya çıkmaktadır [91].

Lityum iyon ve hava sistemlerinde kullanılacak elektrolitlerden beklenen başlıca özellikler aşağıda belirtilmiştir[80]:

- Yüksek yoğunluk: Porozite miktarının az olması ile hem iyonik iletkenlik yüksek olacak hem de elektrolitin mekanik dayanımı yüksek olacaktır.
- Yüksek korozif dayanım: Özellikle lityum hava akış pillerinde kullanılan sıvı elektrolitler kullanılan elektrolitin türüne bağlı olarak asidik veya alkali karakter taşıyabilmektedir. Bu bağlamda kullanılan elektrolit bu tür ortamlarda kimyasal yapısını koruyabilmelidir.

- Şekilli parça formunda üretilebilirlik: Üretimi sağlanacak elektrolit pil hücresinin gerektirdiği şekil şartlarında üretilebilir olmalıdır. Bu bağlamda elektrolitin sinterlenme karakteri önemlidir.

LATP katı elektrolit üretiminde izlenen aşamalar şu şekildedir; Titanyum (IV) izopropoksit saf su içerisinde çözünmediği ve TiO_2 partikülleri oluşturduğu için saf su içerisinde sitrik asit çözündürülüp daha sonra 0,02 mol Titanyum (IV) izopropoksit yavaşça sitrik asit solüsyonuna ilave edilmiştir. Karıştırma 4 saat süreyle $80^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilerek titanyum sitrat partikülleri oluşturulmuştur. Farklı bir beherde saf su içerisinde 0,0260 mol sitrik asit çözündürülüp daha sonra 0,0175 mol lityum asetat ($C_2H_3LiO_2$) ve 0,375 mol amonyum dihidrojen fosfat (H_6NO_4P) sitrik asit solüsyonuna eklenerek yarım saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha önce oluşmuş olan titanyum sitrat parçacıkları solüsyona ilave edilerek yarım saat karıştırılmıştır. Farklı bir beherde saf su içerisinde 0,00520 mol sitrik asit çözündürülerek çözünme işlemi sonrası 0,049 mol Alüminyum izopropoksit ($C_9H_{21}AlO_3$) çözelti içerisine ilave edilmiş ve çözünme gerçekleşene kadar yarım saat daha karıştırılmıştır. Önceki aşamada elde edilmiş olan solüsyon, bu solüsyonun içerisine ilave edilerek 30 dakika karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Karıştırma sonrasında solüsyonun jelleşmesi amacıyla 3 gram etilen glikol ilavesi yapılmış ve 30 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası titanyum sitrat yapısının sudaki hidroksillerle birleşerek TiO_2 oluşturmasının engellenmesi amacıyla $pH=7$ olacak şekilde amonyak ilave edilmiş ve sıcaklık $80^{\circ}C$ 'ya çıkarılarak 6 saat karıştırılmıştır. Bu sırada suyun buharlaşmasına bağlı olarak meydana gelen pH değişimini engellemek amacıyla amonyak ilavesi devamlı olarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen jel $150^{\circ}C$ ' de etüv fırınında 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan jel tüp fırına atılarak argon ortamında $500^{\circ}C$ 'de dört saat tutularak jelin amorf hale geçmesi sağlanmıştır. Amorf hale getirilen tozlar ara vermeksizin argon ortamında $800^{\circ}C$ 'de 5 saat kristallendirme ısıl işlemine tabi tutularak LATP üretimi sağlanmıştır. Sol jel yöntemi ile LATP katı elektrolitinin üretiminin şemasal gösterimi Şekil 6.1.'de verilmiştir



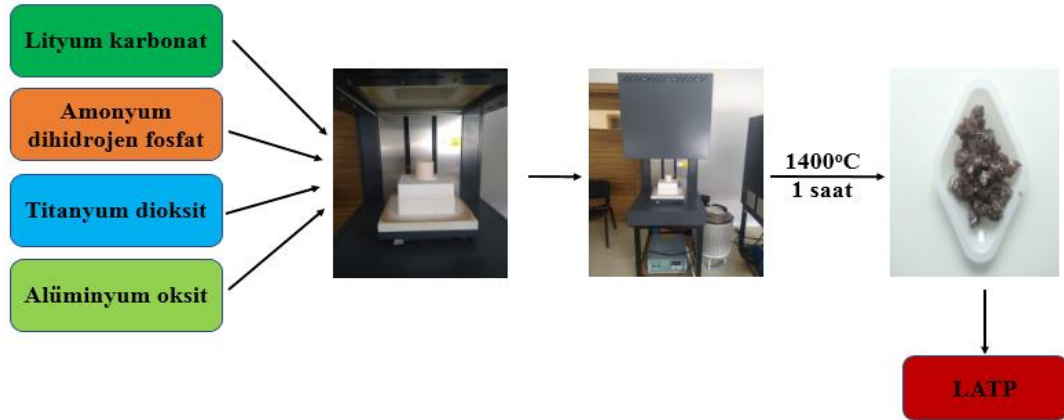
Şekil 6.1. Sol jel yöntemiyle LATP elektrolit üretim şeması.

6.2. Döküm Üretim Yöntemi ile LATP Katı Elektrolit Üretimi

Dökümle üretim gerçekleştirildiğinde porozite miktarının yüksek olması LATP katı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerlerinde düşüğe sebep olmaktadır. Katı elektrolitlerin morfolojik olarak boşluklu yapıya sahip olması lityum iyon difüzyonunu zorlaştırmaktadır [71]. Sol jel, mekanik aktivasyon yöntemleriyle üretilen tozların presleme sonrası sintelikleme yapılmasına rağmen porozitesini tamamen elimine etmek mümkün değildir. Dökümle üretim yönteminde ise bu porozite miktarı diğer yöntemlere oranla daha düşük seviyelerdedir. Ancak dökümle üretim yönteminde yüksek sıcaklıklara çıkılması hem enerji maliyetini hem de güvenlik problemlerini beraberinde getirmektedir. Tüm bu durumlar göz önüne alındığında maliyet ticari olarak kullanım için en önemli faktörlerden birisidir. Bu sebeple üretim kolaylığı, risklerin daha az olması, düşük maliyete sahip olması nedenleriyle sol-jel üretimi daha çok tercih edilmektedir [71].

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ katı elektrolitinin hazırlanması için stokiometrik oranda tozlar karıştırılmıştır. Titanyum dioksit (TiO_2), alüminyum dioksit (Al_2O_3), amonyum dihidrojenfosfat ($\text{H}_6\text{NO}_4\text{P}$), lityum karbonat (Li_2CO_3) stokiometrik oranda hazırlanarak alüminyum pota içerisine dökülür. 0,186 mol amonyum dihidrojen

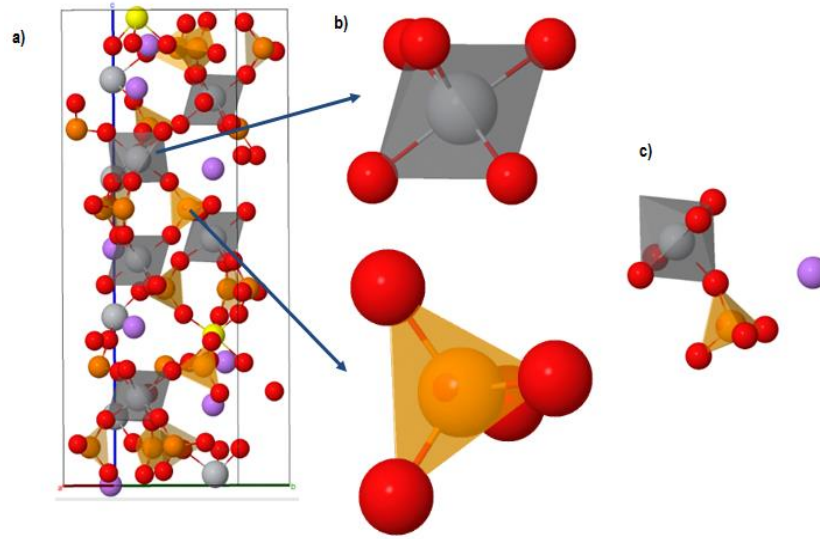
fosfat, 0,068 mol Titanyum dioksit, 5,201 mol lityum karbonat ve 0,010 mol alüminyum dioksit alümina pota içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra ergitme fırınına pota konularak uçucuların uzaklaştırılması için 700°C’de 1 saat, ara vermeksizin sonrasında ergitmek için 1400°C’de 1 saat işlem görülür. Hızlı kristallenmeyi önlemek amacıyla fırında işlem devam ederken buzlu su hazırlanmaktadır. Fırında işlem bittiğinde mümkün olduğunca kısa sürede döküm işlemi soğuk suya gerçekleştirilir. Suyun soğuk olmasının ve işlemin hızlı gerçekleştirilmesinin temel sebebi camsı geçiş sıcaklığının geçilmemesini sağlamaktır. İkincil olarak gerçekleştirilen kristallendirme işlemin amorf formdaki tozlara yapılması gerekmektedir. Bu sayede maksimum iyonik iletkenlik değerleri elde edilmektedir. Döküm yöntemiyle üretimin şemasal gösterimi Şekil 6.2.’de verilmiştir.



Şekil 6.2. Döküm yöntemiyle LATP katı elektrolit üretimi.

6.3. Sol Jel Yöntemi ile Sülfür Katkılı LATP Katı Elektrolit Üretimi

LATP kristal yapısı Şekil 6.3.’de sunulmuştur. LATP temelde $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yapısına alüminyum atomlarının katılmasından oluşmaktadır. Burada alüminyum atomları, titanyum atomlarının latis konumlarına yer alan atomu olarak yerleşmektedir (a) Kristal yapıda lokal çevre TiO_6 oktahedronları ile PO_4 tetrahedronlarından oluşmaktadır (b). Bu iki yapı ortak kullanılan bir oksijen atomunu ile birbirine bağlanmaktadır (c).



Şekil 6.3. (a) $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ kristal yapısı (b) TiO_6 oktahedra ve PO_4 tetrahedra yapıları (c) TiO_6 oktahedral ve PO_4 tetrahedra yapılarının ortak bir oksijen atomu ile oluşturdukları atomik lokal çevre ve yakındaki lityum iyonu. (Li, Al, Ti, P ve O sırasıyla mor, sarı, gri, turuncu ve kırmızı renk ile gösterilmiştir) [65].

Lityum iyon difüzyonu, bu yapının oluşturduğu iskelette uzun tünelsi yapılar boyunca gerçekleşmektedir. Yapıda lityum iyonlarının atomik lokal çevresi oksijen atomlarından oluşmaktadır ve lityum iyonu difüzyon hareketi boyunca oksijen atomlarının oluşturduğu elektrostatik çekim kuvvetine maruz kalmaktadır. Lityumun oksijene olan yüksek afinitesi, bu difüzyon hareketini zorlaştırmaktadır (difüzyon için gereken aktivasyon enerji bariyerini yükseltmektedir). Bu bağlamda oksijen atomlarının, LATP kristal yapısını bozmayacak şekilde kısmen sülfür atomları ile yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bu yer değiştirme ile lityum iyonlarının yapı içerisindeki difüzyonunun, Li-S afinitesinin Li-O afinitesinden düşük olması sebebiyle daha rahat gerçekleşmektedir. Böylece lityum iyonları yapı içerisinde difüzyonları boyunca daha düşük aktivasyon enerji bariyerlerini aşmak zorunda kalacaktır. Daha düşük aktivasyon bariyeri oluşturmak, iyonik iletkenlik değerlerinde artmasına sebep olmaktadır [108]. Daha düşük aktivasyon enerji bariyeri, Denklem 6.1 de verilen Arrhenius denklemi gereğince katılarda daha yüksek iyonik iletkenlik sağlayacaktır. Arrhenius denkleminde sırasıyla n yük taşıyıcı konsantrasyonu, E_a aktivasyon enerjisi (cal/mol), k Boltzman sabiti, T ise mutlak sıcaklığı belirtmektedir.

$$\sigma = n \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (6.1)$$

Sülfür atomu, oksijen ile benzer kimyasal karakter göstermesi ve atomik yarıçapının oksijenden çok büyük olmaması sebebiyle tercih edilmiştir. Ayrıca sülfür miktarının doğada fazla olması sebebiyle de maliyet açısından da uygun bir üretim sağlayarak ileride ticarileştirilebilir bir katı elektrolit üretimi sağlanmıştır. Böylece yukarıda Şekil 6.3.(b)'de verilen lokal çevrelerde oksijen atomlarının sülfür ile kısmen yer alan atomu olarak yer değiştirmesi hedeflenmiştir. Her iki lokal yapıdan sülfürün PO₄'te yer alan oksijen ile yer değiştirmesi beklenmektedir. Titanyumun oksijene olan yüksek afinitesi sülfür ile yer değiştirmesini engelleyecektir.

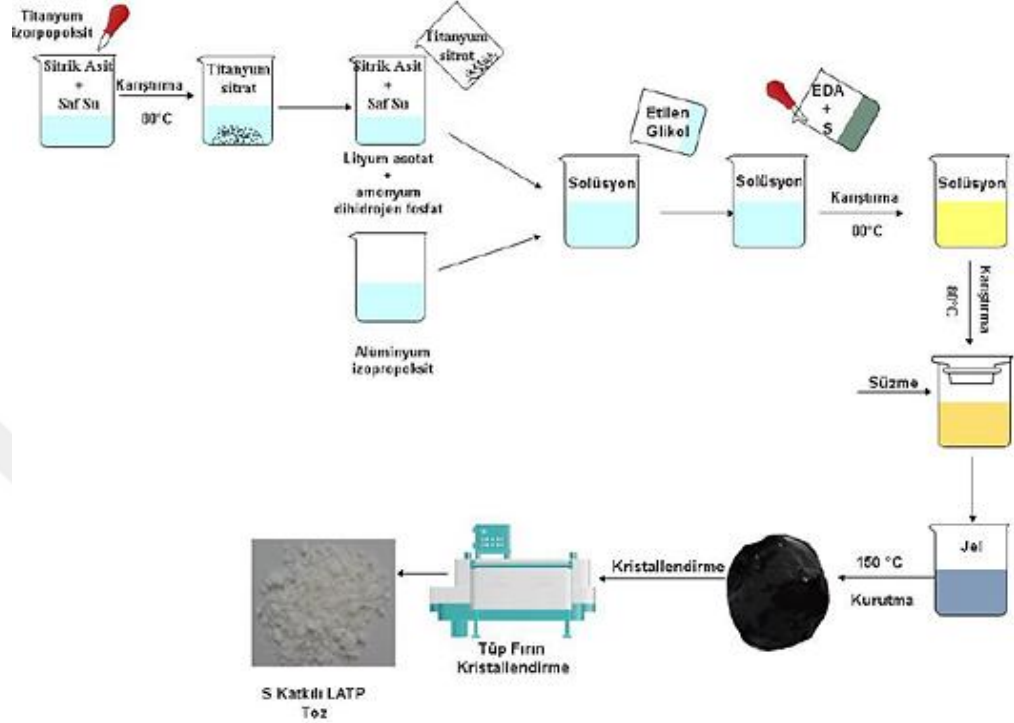
Lityum hava akış pillerinde kullanılan Lityum cam seramik elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri 10⁻³-10⁻⁴ S/cm⁻¹ arasında değişim göstermektedir [109]. Kullanılan cam seramik katı elektrolitlerin iyonik iletkenlikleri lityum hava akış pillerinde kullanılmak için hala düşük seviyelerdedir. Bu sebeple Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) cam seramik elektrolitlerin iyonik iletkenliklerinin artırılması lityum hava pillerinin ticarileşmesi için büyük bir katkı sağlayacaktır. İletkenlik değerinin sıvı elektrolitlerde olduğu gibi 10⁻² değerlerinde olması gereklidir. Elde edilen bu değerler ile katı elektrolitlerde lityum difüzyonu sağlanarak lityum hava pillerinin çevrim ömrüne ve ticarileşmesine katkı sağlamaktadır. Hedeflenen lityum iyonik artışı, yapıya sülfür ilavesi ile sağlanmış ve iyonik iletkenlikteki artış mekanizması aşağıda sunulmuştur.

Üretim sırasında yapıya farklı miktarlarda sülfür katkısı yapılarak LATP katı elektrolitleri üretilmiştir. Değişen sülfür katkısı ile yapıda meydana gelen elektrokimyasal ve kimyasal değişimler incelenmiştir.

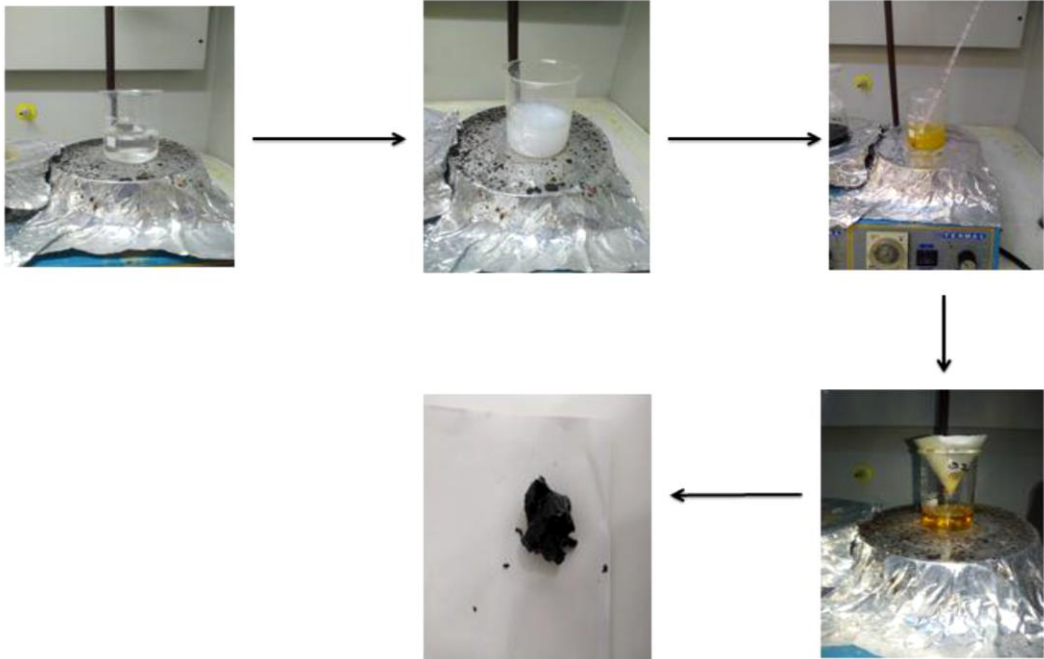
S-LATP üretiminde Lityum, Alüminyum, Titanyum ve Fosfat kaynağı olarak sırasıyla Lityum asetat (C₂H₃LiO₂, Sigma Aldrich), Alüminyum izopropoksit (C₉H₂₁AlO₃, Sigma Aldrich), Titanyum(IV) izopropoksit(Ti[OCH(CH₃)₂]₄, Sigma Aldrich) ve Amonyum dihidrojen fosfat (H₆NO₄P, Alfa Aesar) kullanılmıştır. Üretim sırasında kullanılan sitrik asit, etilen diamin, etilen glikol ve amonyak Sigma Aldrich'ten temin edilmiştir.

Titanyum (IV) izopropoksit saf su içerisinde çözünmediği ve TiO_2 partikülleri oluşturduğu için saf su içerisinde 0,0781 mol sitrik asitte çözündürülmüştür. Daha sonra 0,0510 mol Titanyum (IV) izopropoksit yavaşça sitrik asit solüsyonuna eklenmiştir. Karıştırma 4 saat $80^{\circ}C$ 'de gerçekleştirilerek titanyum sitrat partikülleri oluşturulmuştur. Farklı bir beherde saf su içerisinde 0,0677 mol sitrik asit çözündürülüp daha sonra 0,0389 mol lityum asetat ($C_2H_3LiO_2$) ve 0,0899 mol amonyum dihidrojen fosfat (H_6NO_4P) sitrik asit solüsyonuna eklenerek yarım saat karıştırılmıştır. Daha önce oluşmuş olan titanyum sitrat parçacıkları, oluşan Lityum Amonyum solüsyonuna ilave edilerek yarım saat karıştırılmıştır. Farklı bir beherde saf su içerisinde 0,0104 mol sitrik asit çözündürülerek sonrasında 0,009 mol Alüminyum izopropoksit ($C_9H_{21}AlO_3$) çözelti içerisine ilave edilmiş ve çözünme gerçekleşene kadar 1 saat karıştırılmıştır. Önceki aşamada elde edilmiş olan solüsyon, bu solüsyonun içerisine ilave edilerek 30 dakika karıştırma işlemi devam ettirilmiştir. Karıştırma sonrasında solüsyonun jelleşmesi amacıyla 0,0483 mol etilen glikol ilavesi yapılmış ve 30 dakika karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi sonrası titanyum sitrat yapısının, sudaki hidroksillerle birleşerek TiO_2 oluşturmasının engellenmesi amacıyla pH değeri 7 yapılmıştır. Daha önce amonyum hidroksit solüsyonuyla gerçekleştirilen bu işlem P-S bağlarını oluşturmak amacıyla 30 ml Etilen diamin içerisinde farklı oranlarda sülfür çözülerek (EDA+S) pH 7 yapılacak şekilde solüsyona eklenmiştir ve sıcaklık $80^{\circ}C$ 'ya çıkarılarak toplam 6 saat karıştırılmıştır. 4 saat sonrasında solüsyon süzme işlemine tabi tutulmuştur. Yapıda çözünmemiş sülfür oluşma ihtimalinden dolayı oluşabilecek olan çözünmemiş Sülfürü sistemden uzaklaştırmak amacıyla 4 saat karıştırma sonunda süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Süzme işleminden sonra 2 saat daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. 6 saat karıştırma sırasında suyun buharlaşmasına bağlı olarak meydana gelen pH değişimini engellemek amacıyla EDA+Sülfür ilavesi sürekli karıştırma altında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma sonrası elde edilen jel $150^{\circ}C$ 'de etüv fırınında 4 saat kurutulmuştur. Daha sonra kurutulan jel, tüp fırında Argon ortamında $500^{\circ}C$ 'de dört saat tutularak jelin amorf hale geçmesi sağlanmıştır. Amorf hale getirilen tozlar ara vermeksizin hava ortamında $800^{\circ}C$ 'de 5 saat kristallendirme ısıl işlemine tabi tutularak sülfür katkılı LATP üretimi sağlanmıştır. LATP-S üretim aşamaları Şekil 6.4.'de şematik olarak sunulmuştur. Şekil 6.5.'de jelleştirme

aşamasında yapılan sülfür katkısı gösterilmektedir. Üretim sırasında oluşan renk değişimleri Şekil 6.5.'de verilmiştir.



Şekil 6.4. Sol jel yöntemi ile sülfür katkılı LATP katı elektrolit üretim aşamaları.



Şekil 6.5. Sülfür ekleme sonrası solüsyonda meydana gelen değişiklikler.

6.4. LATP Tozlarının Peletlenmesi

Sol jel ve döküm yöntemi ile üretimi tamamlanan LATP tozları preslenerek LATP katı elektrolitleri üretilmiştir. LATP tozları ilk olarak havanda öğütülerek ince taneli hale getirilmiştir. Toz haline getirildikten sonra 1 gr LATP tozuna eser miktarda bağlayıcı olarak gliserin eklenmiştir. Hazırlanan tozlar 25 mm çapında çelik kalıba eklenerek homojen dağıtılmış ve 300 MPa altında preslenmiştir. Kalıptan çıkarılan LATP katı elektrolitleri 2°C/dk ile 800°C’de sinterlenmiştir. LATP toz halinden membran üretimi Şekil 6.6.’da verilmiştir.



6.5. LATP Katı Elektrolitinin Fiziksel Karakterizasyonu

6.5.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve enerji dağılımı spektroskopisi (EDS)

Katı cisimlerin morfolojik özelliklerini taramalı elektron mikroskobu (FESEM) analizi ile incelenebilmektedir. FESEM cihazı ile mikrometre ya da mikron altı partiküller gözlemlenebilmektedir. FEI Quanta FEG 450 modeli elektron kaynaklı ve üç görüntüleme moduyla geniş çapta SEM uygulamalarına olanak sağlar.

İncelenmek istenilen numunelerin yüzeyinde bulunan bileşenlerin kalitatif ve kantitatif analizi, numune içerisinde istenmeyen bir element olup olmadığını belirleyebilen EDS tekniği FESEM analizi ile birlikte yapılır. EDS analiz tekniği numune de bulunan elementlerin yüzdesel oranlarını da vermektedir. FEI Quanta FEG FESEM analiz cihazı Şekil 6.7.’de verilmiştir.



Şekil 6.7. FEI Quanta FEG 450 FESEM analiz cihazı.

Döküm ve sol-jel üretimi yapılan elektrolitlerin mikroyapısal karakterizasyonu, morfolojileri ve partikül boyutları FESEM analizi ile incelenmiştir.

6.5.2. X-ışın kırınımı (XRD) analizi çalışmaları

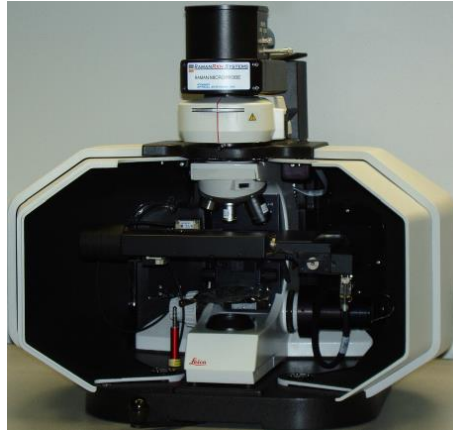
X-ışını difraktometresinin çalışma prensibi, bir kristale farklı açılarda yollanan X ışını dalgalarının kristal kafesindeki tarama açısına bağlı olarak kırınarak yansıyan X-ray ışınlarının alınması, geri sayılması analizidir. Yani elementel analiz yöntemidir. Analizlerde Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi kullanılmıştır. X ışın kaynağı olarak bakır tüp ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) kullanılmıştır. X ışınları taraması 10° ile 50° arasında $3^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir. Ancak sülfür katkılı numunelerin X ışınları taraması 10° ile 50° arasında $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla gerçekleştirilmiştir. Sülfür katkılı numunelerin $1^\circ/\text{dk}$ 'lık hızla çekilmesinin temel sebebi farklı oranlarda eklenen sülfür miktarına bağlı olarak meydana gelen pik kaymalarının daha net gözlemlenebilmesi içindir. Ayrıca LATP katı elektrolitleri 10° ile 50° aralığında pik gösterdiği için sadece bu aralıklarda XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Rigaku D/MAX 2000 marka XRD Şekil 6.8.'de verilmiştir.



Şekil 6.8. Rigaku D/MAX 2000 marka X-ışınları difraktometresi.

6.5.3. Raman spektroskopisi

Raman analizi 1928 yılında Hintli bilim adamı C.V. Raman tarafından geliştirilmiş ve 1931 yılında Fizik Nobel ödülünü kazanmıştır. Moleküllerin lazer ışın demeti ile etkileşimi esnasında ışık absorpsiyonu meydana gelmediği zaman ışık saçılımı gerçekleşmektedir. Işık saçılımı esnasında saçılan ışınların bir kısmının enerjisi malzeme ile etkileşen ışığın enerjisine eşittir ve bu elastik saçılıma Rayleigh saçılımı ismi verilmektedir. Yayılan ışığın çok azı malzeme ile etkileşime giren enerjiden farklı enerjiyle saçılmaktadır. Bu elastik olmayan saçılıma Raman saçılması ismini almaktadır. Raman spektroskopik incelemesi ile moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilmektedir. KAISER marka raman spektrum cihazı Şekil 6.9.'da verilmiştir.



Şekil 6.9. Kaiser Raman RXN1 markalı Raman spektrum cihazı.

Raman spektroskopisi ile hızlı, yüksek çözünürlüklü, tahribatsız, maksimum yapısal ve elektronik bilgi vermektedir. LATP katı elektrolitleri Kaiser Raman RXN1 markalı cihaz ile incelenmektedir.

6.5.4. Termal analiz

DTA analizinde numuneye ve referans malzemeye ısı verilerek ikisi arasındaki fark sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmektedir. Sıcaklık aynı anda ve oranda arttırılmaktadır. DTA analizinde TG analizinde olduğu gibi kütle değişimine bağlı olunmadığından dolayı kullanım alanı geniştir. DTA cihazlarında numuneyi ve referansı koymak için iki bölüm oluşmaktadır. Kapların çok yakın yerine iki adet termal çift konulur ve bilgisayara bağlanır. Bilgisayar numunelerin sıcaklığını arttırırken fırına giren akım şiddetini de kontrol eder. Numune ve referans arasında oluşan potansiyel fark sıcaklık farkına dönüşür. Bu sayede termogram elde edilmektedir. Bu yöntem ile sıcaklık artışına bağlı olarak kütle değişimi incelenmektedir. DTA analizi iki şekilde gerçekleştirilmektedir. Bu analizlerden birisi yakma analizidir. Yakma analizi ile oksidasyon ve kül oranına bakılmaktadır. Diğer yöntem ise inert gaz ortamında sıcaklığa bağlı değişim incelenmektedir. İkinci yöntemde en çok platin, alümina kaplar kullanılmaktadır. Referans olarak sıcaklıktan etkilenmeyen madde konulmaktadır. Bozunma sonucu meydana çıkan maddelerin ortamdaki uzaklaşabilmesi için inert gaz akışı gereklidir. DTA analizi oksitlerin, silikatların, inorganik maddelerin incelenmesinde, organik maddelerin kaynama sıcaklıklarının bulunmasında, polimer malzemelerin yapısında meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesinde kullanılmaktadır.

DTA-TG analizi Netzsch STA 449 f1 Jupiter cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı kütle kaybı incelenmiştir. Netzsch marka DTA-TG cihazı Şekil 6.10.'da verilmiştir.



Şekil 6.10. Netzsch STA 449 F1 Jupiter DTA-TG analiz cihazı.

6.6. LATP Katı Elektrolitinin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

LATP seramik elektrolitin sinterleme sonrası elektrokimyasal karakterizasyonları elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen LATP elektrolitin lityum iyon iletkenlik katsayılarının belirlenmesi için elektrokimyasal empedans ölçümleri (EIS) gerçekleştirilmiştir. Ayrıca EIS ölçümleri farklı sıcaklıklarda (25 °C aralığında 100 °C) gerçekleştirilerek LATP elektrolitin aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. EIS ölçümü için elektrolitin her iki yüzeyine gümüş pasta sürülmüştür. Çalışma ve karşıt elektrot olarak gümüş kullanılmıştır. EIS ölçümleri 10 mV AC genişliğinde potansiyel uygulanarak 0.01 Hz -1000 kHz frekans aralıklarında gerçekleştirilmiştir. GAMRY iletkenlik ölçüm cihazı Şekil 6.11.'de verilmiştir.

Üretimi sağlanan tozlar preslenerek pelet haline getirildikten sonra iki yüzeyine gümüş pasta sürülerek empedans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Üretilen LATP peletlerin iyonik iletkenlikleri, Denklem 6.1.'de verilen formüle göre hesaplanmıştır

$$\sigma = \frac{d}{SA \cdot R} \quad (6.1)$$

Eşitlikte σ , d , SA ve R ile sırasıyla iletkenlik (S/cm), pelet kalınlığı (cm), elektrot yüzey alanı (cm²) ve direnç (ohm) ifade edilmiştir. Direnç değeri empedans verisinde lineer eğrinin interpolasyonunda x eksinini kestiği değer ile belirlenmektedir.

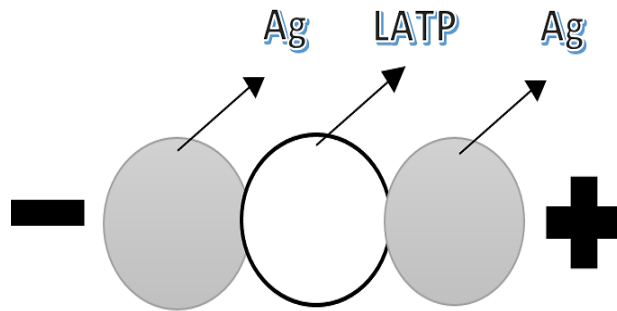
Sıcaklığa bağlı empedans verileri kullanılarak elde edilen iletkenlik dataları Denklem 6.2.'de verilen Arrhenius denklemine uygulanarak yapıdaki iyonik iletkenlik aktivasyon enerjisi belirlenmektedir.

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (6.2)$$

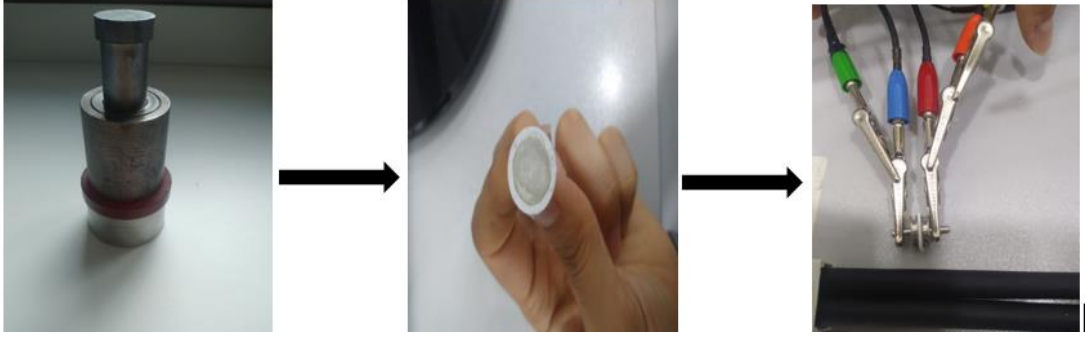


Şekil 6.11. Gamry Interface 1000E Potentiostat.

Empedans ve aktivasyon enerjisi ölçümleri Gamry Interface 1000E potentiostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen analizler sonucunda iyonik iletkenlik ve aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. LATP katı elektrolitinin yüzeyine gümüş sürülmüş hainin şematik gösterimi Şekil 6.12.'de verilmiştir. LATP katı elektrolitinin empedans ölçüm aşamaları Şekil 6.13.'de verilmiştir.



Şekil 6.12. LATP katı elektrolitinin empedans ölçümü şematik gösterimi.



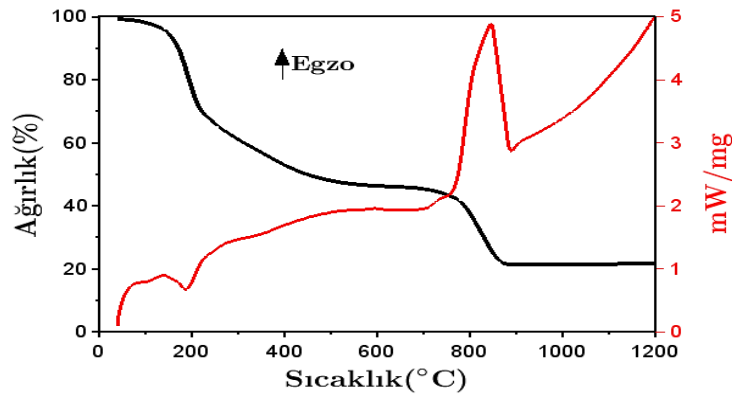
Şekil 6.13. LATP katı elektrolitinin empedans ölçümü.

Ayrıca Gamry cihazı kullanılarak LATP katı elektrolitlerine korozyon testi gerçekleştirilmiştir. Üretilen LATP elektrolitlerin asidik ve bazik ortamda gösterdikleri korozyon dirençlerinin hesaplanması Tafel eğrileri ile gerçekleştirilmiştir. Üretilen LATP elektrolitlerin 1M H₂SO₄ ve 6M KOH sulu çözeltilerinde Tafel eğrileri incelenmiş ve asidik bazik dayanımı incelenmiştir.

BÖLÜM 7. DENEYSEL SONUÇLAR

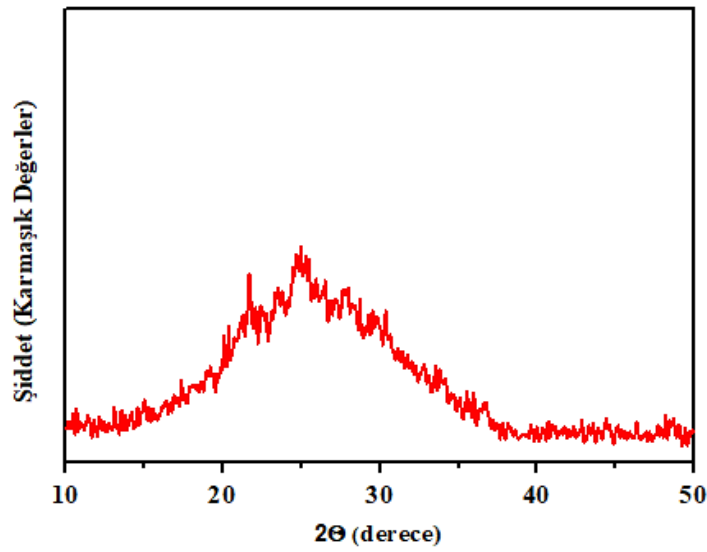
7.1. Sol Jel Üretim Yöntemiyle LATP Katı Elektrolitin Fiziksel Karakterizasyonu

LATP üretiminde jel haline getirilen tozlar 150°C’de kurutulduktan sonra DTA-TG analizi yapılarak kristallendirme ısıl işlem sıcaklığı belirlenmiştir. LATP elektrolitin kristallenme sıcaklığının belirlenmesi için kurutulan jelin 10°C/dk hızında N₂ ortamında DTA-TG analizi gerçekleştirilmiştir. DTA-TG analiz sonucu Şekil 7.1.’de verilmiştir. 150-700°C aralığında ağırlık kaybı gözlemlenmektedir [110]. DTA analizi sonucunda 150°C’nin üzerinde meydana gelen ağırlık kaybının nedeni üretimde kullanılan etilen glikol ile sitrik asitin piroliz reaksiyonu ile ayrışarak CO₂ ve H₂O açığa çıkarmasıdır [111]. 200°C’nin hemen üzerinde yer alan endotermik pik, üretim sırasında kullanılan amonyum dihidrojen fosfatın ayrışmasını göstermektedir [112]. DTA analizinde ayrıca 800°C’de bir ekzotermik pik gözlenmektedir, bu pik LATP elektrolitin faz dönüşümü göstererek amorf fazdan kristallendiğini ortaya koymaktadır. DTA analizi dikkate alındığında LATP tozlarının kristallenme sıcaklığının 800°C’de olduğu belirlenmiştir [80].



Şekil 7.1. 150 °C kurutulmuş LATP jelin DTA-TG analizi.

Jel haline getirildikten sonra fiziksel suyu uzaklaştırmak için 150°C’de kurutulan tozlar daha sonra iki adımlı bir ısıtma işlemiyle önce 500°C’de amorf hale getirilmiş daha sonra 800°C’de kristallendirilerek LATP üretilmiştir. 500°C’de 4 saat bekletilerek tam amorf hale getirilen tozlara ait XRD analiz sonucu Şekil 7.2.’de verilmiştir. XRD analizinden görüleceği üzere 2θ değeri 15° ve 40° arasında geniş bir pik görülmektedir. Görülen geniş pik 500°C’de gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonunda üretilen LATP tozlarının hala amorf yapıda olduğunu göstermektedir.



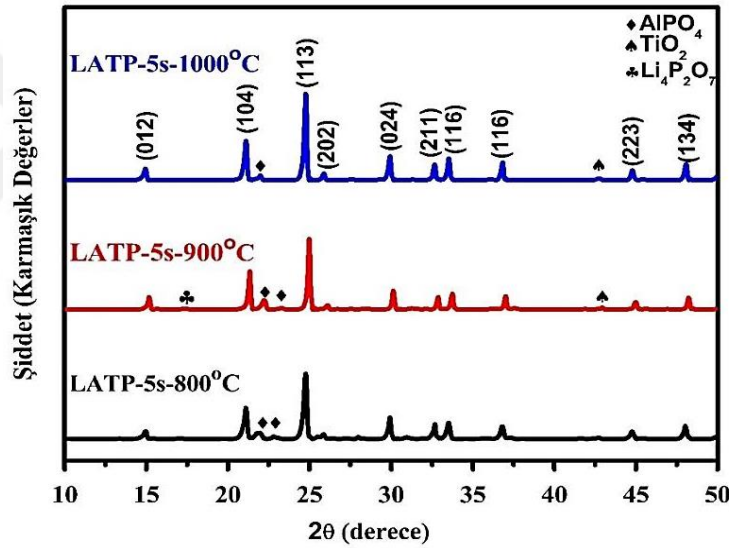
Şekil 7.2. 500°C kristallendirme sonrası LATP XRD analiz sonucu

LATP üretiminde en yoğun olarak gözlenen empürite faz AlPO_4 'tür. Düşük iyonik iletkenliğe sahip bu yapının oluşması elektrolitlerin iletkenliğini de düşürdüğü için yapıda varlığı istenmemektedir [80]. Bunun yanında üretim koşullarında bu fazın varlığını tamamen yok etmek çok zordur. Mevcut literatür çalışmaları bu fazın yapıda minimum seviyede olmasını amaçlamaktadır. Tez çalışmaları kapsamında üretilmiş olan LATP katı elektrolitlerinde AlPO_4 fazının minimum miktarda olması hedeflenmiştir.

Üretilen LATP tozlarında süre ve sıcaklık parametreleri çalışılarak minimum seviyede empürite faz içeren optimum sistem belirlenmiştir. Bunun için DTA analiz sonucu dikkate alınarak 800,900 ve 1000°C sıcaklıklarda 5 saat kristallendirme ısıtma

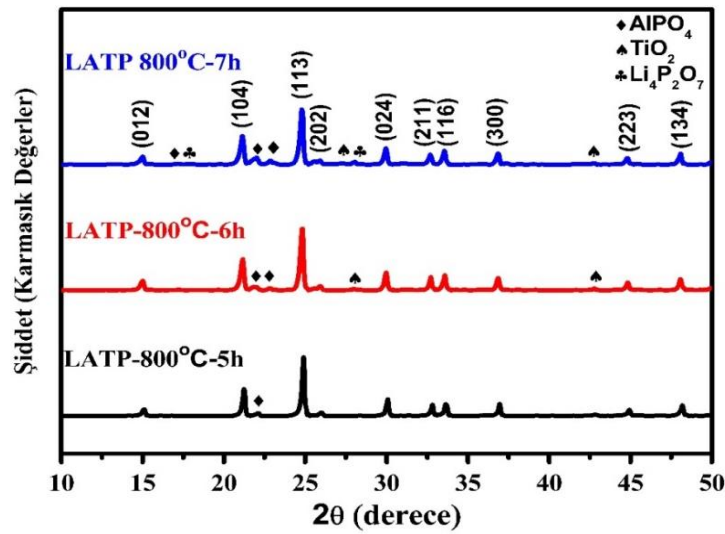
işlemi uygulanarak optimum kristallendirme sıcaklık aralığı olarak belirlenmiştir. Başlangıç ısı işlem süresi 5 saat olarak belirlenmiştir.

Şekil 7.3.'de farklı sıcaklıklarda 5 saat süreyle kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan LATP tozlarının XRD analiz sonucu paylaşılmıştır. Elde edilen pikler LATP yapısı ile birebir uyuşmaktadır [113]. 800°C'de ısı işlemine tabi tutulan numunelerde empürite fazın daha az bulunduğu eşit miktarda kullanılan numunelerden XRD pik şiddetinin daha düşük olması ile belirlenmiştir. 900°C ve 1000°C de gerçekleştirilen kristallenme sıcaklıklarında LATP fazının yanı sıra AlPO_4 fazında elde edildiği ve 1000°C'de ki AlPO_4 pik şiddetinin arttığı belirlenmiştir AlPO_4 fazı dışında $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$, TiO_2 fazlarının varlığı tespit edilmiştir [113].



Şekil 7.3. 800, 900 ve 1000 °C'de kristallendirilmiş LATP XRD analiz sonucu.

Kristallendirme ısı işlem sıcaklığı 800°C olarak belirlendikten sonra ısı işlem süresi değiştirilerek minimum empürite fazın oluştuğu sürenin belirlenmesi hedeflenmiştir. 800°C'de 5,6 ve 7 saat süreyle kristallendirme ısı işlemine tabi tutulan tozlara ait XRD analiz sonucu Şekil 7.4.'de verilmiştir. Artan süreye bağlı olarak empürite AlPO_4 pik şiddetinde artış gözlemlendiğinden sinterleme süresi olarak 5 saat belirlenmiştir. Daha kısa süreli ısı işlemler amorf fazdan kristallenmeyi tam olarak tamamlayamadığından tercih edilmemiştir.



Şekil 7.4. LATP katı elektrolitlerinin 800 °C’de farklı sürelerde kristallendirilmesine ait XRD analiz sonuçları.

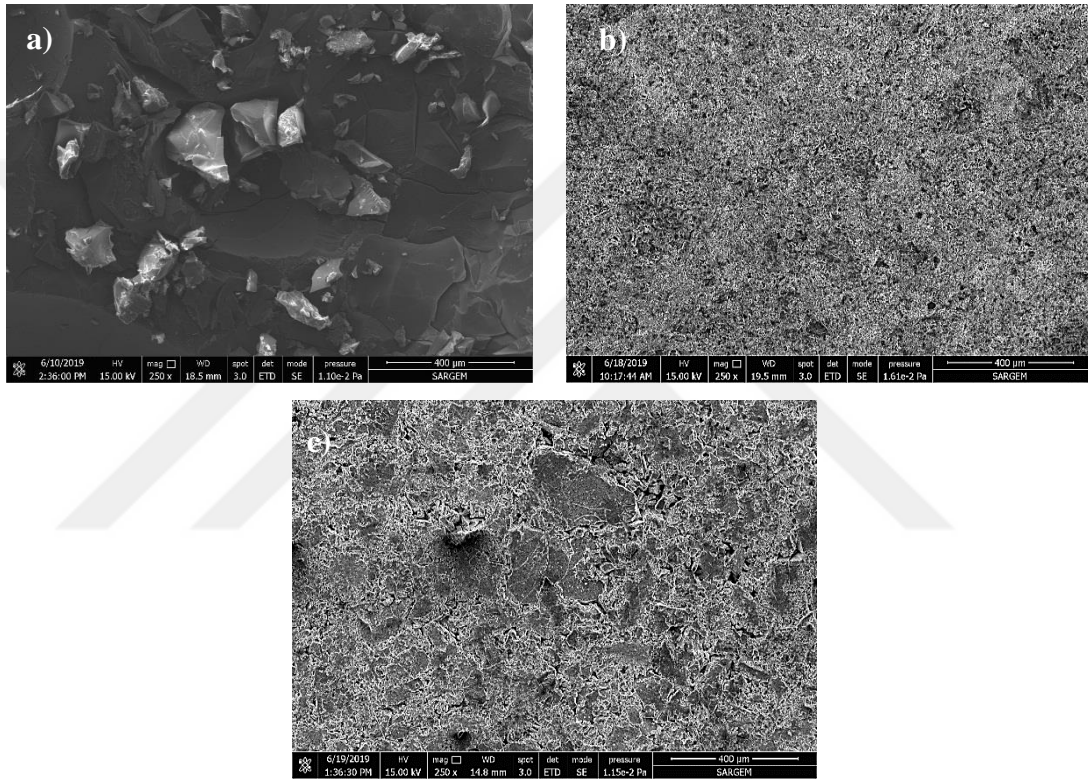
LATP elektrolitlerin lityum hava hücresinde kullanılacağından, elektrolitin kalınlığı kritik önemdedir. Bu amaçla sentezlenmiş LATP tozlarının presleme ve sinterleme adımları ile belirli bir kalınlıkta çatlak oluşturmadan üretilmesi hedeflenmiştir. Eşit miktarda toz kullanılarak farklı basınç değerlerinde preslenen tozlar daha sonra farklı sıcaklıklarda elde edilen peletin sinterlenmesi ile 16 mm çapında katı elektrolit elde edilmiştir. Farklı basınç ve sinterleme sıcaklığı sonrası elde edilen pelet kalınlığı Tablo 7.1.’de sunulmuştur. Tablo 7.1.’de görüleceği üzere basınç arttıkça elde edilen pelet kalınlığı azaltılmış ve 500 MPa basınçta sırayla 800°C, 900°C ve 1000°C’de sinterlenen peletlerin kalınlığı 191,6 µm 186,7 µm 130,8 µm olarak ölçülmüştür.

Tablo 7.1. LATP cam seramik elektrolitlerin sıcaklık ve süreye bağlı kalınlık değişimi

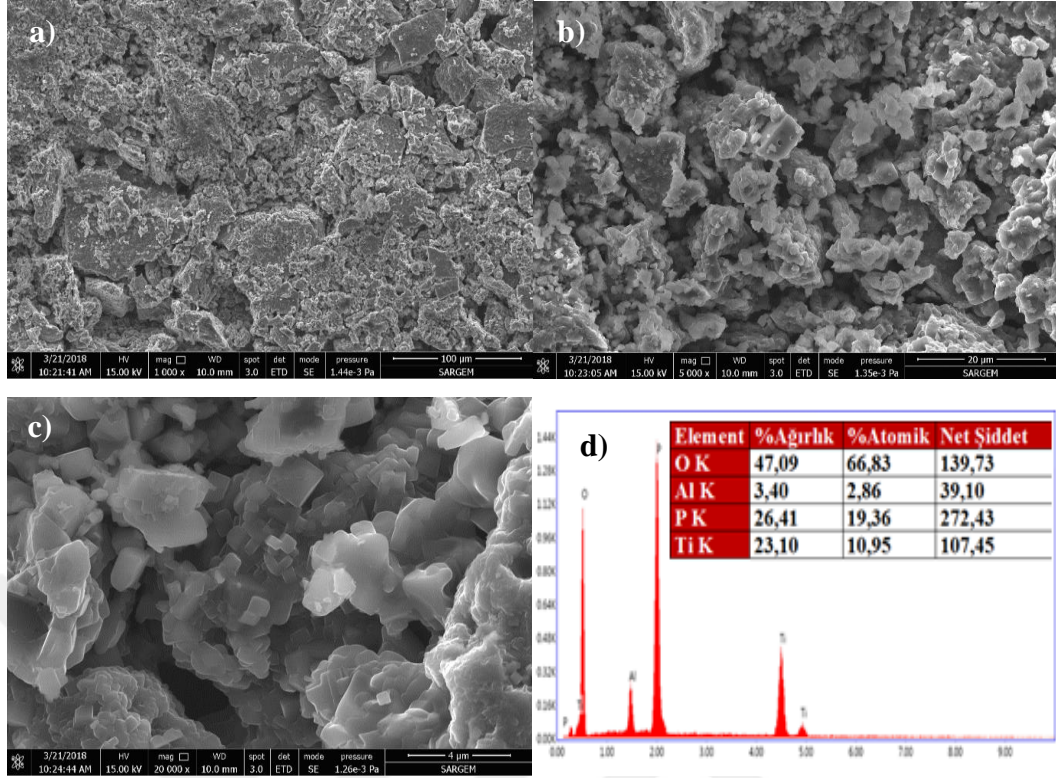
Basınç	Sıcaklık		
	800 °C	900 °C	1000 °C
300 MPa	215,3 µm	249,0 µm	176,4 µm
400 MPa	193,7 µm	231,5 µm	196,9 µm
500 MPa	191,6 µm	186,7 µm	130,8 µm

Elde edilen katı elektrolitlerin uygun sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla preslenen katı elektrolitler farklı sıcaklıklarda sinterlenerek mikro yapı incelemesi yapılmıştır. Morfolojik özelliklerinde incelemeler gerçekleştirilmiştir. Sol-jel yöntemi ile sentezlenen LATP tozlarının 150°C’de jel sonrası kurutulmuş, 800°C’de

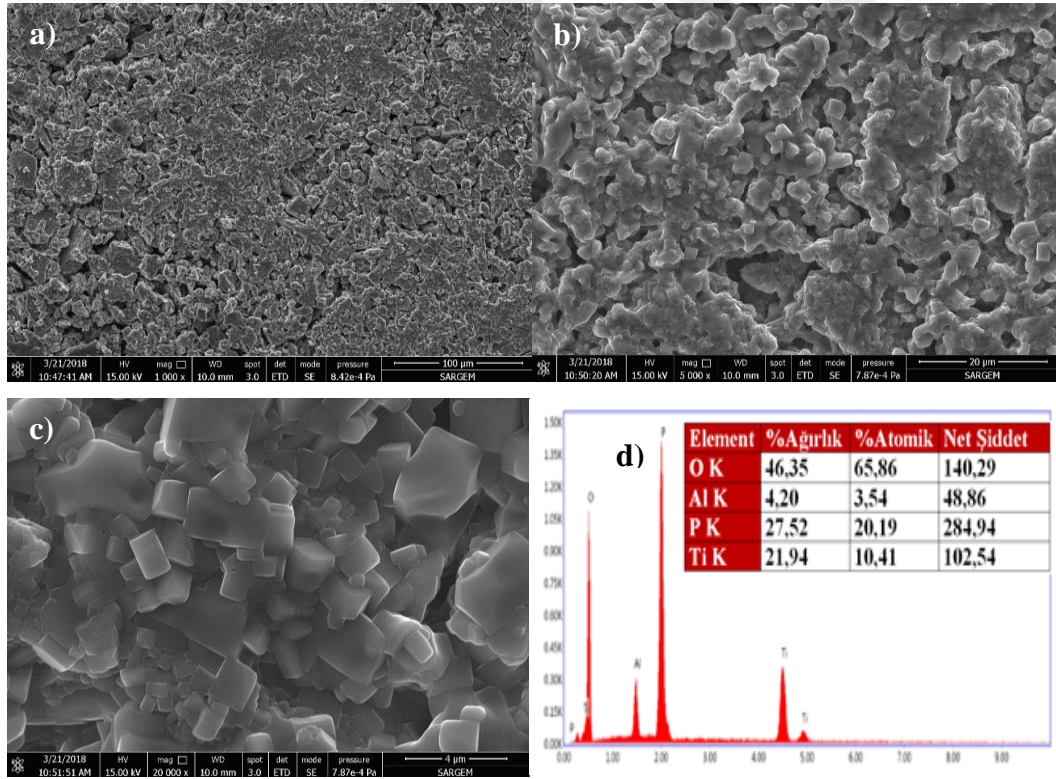
kristallendirilmiş ve 800°C’de sinterlenmiş yapıların morfolojileri FESEM ile analiz edilmiş ve Şekil 7.5.’de verilmiştir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde kurutma işlemi sonrası yapının amorf olması sebebiyle yüzeyde tane sınırlarının belirli olmadığı görülmektedir (Şekil 7.5a). Kristallendirme işlemi sonrası ince taneli LATP tozlarının başarılı bir şekilde üretildiği (Şekil 7.5a) ve sinterleme sonrası ise LATP tane boyutunun arttığı görülmüştür (Şekil 7.5c). Bu durum kristallendirme sonrası uygulanan sinterleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



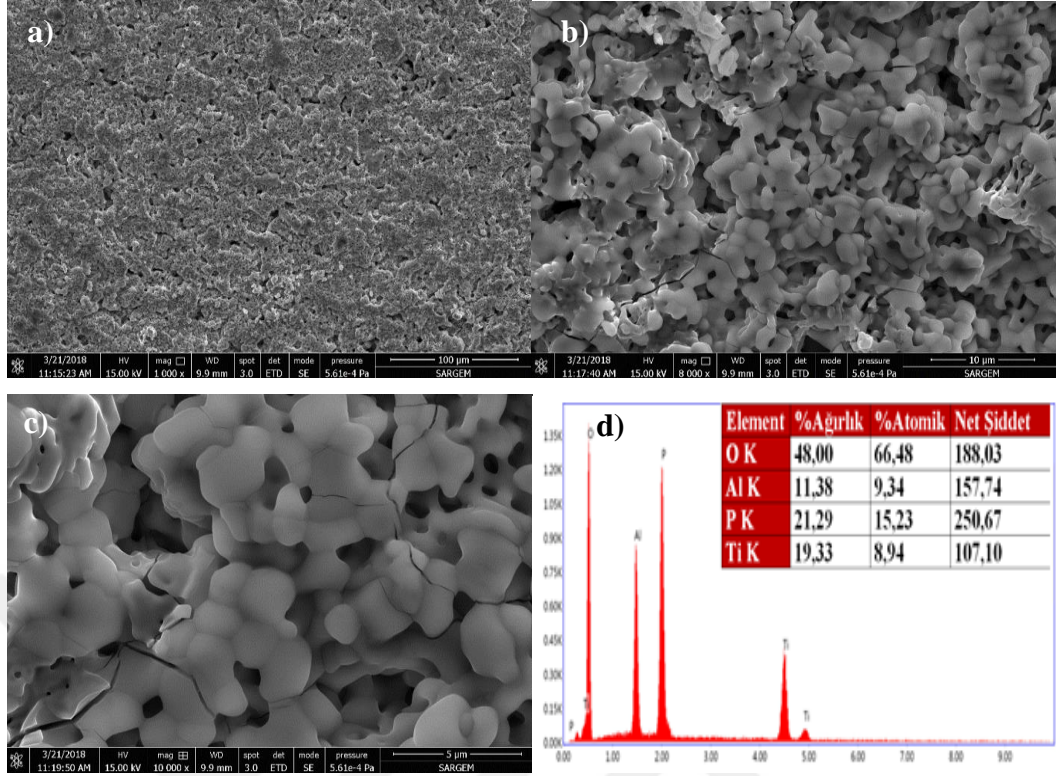
Şekil 7.5. (a) Kristallenme öncesi jel form, (b) kristallenme sonrası, (c) sinterleme sonrası LATP katı elektrolitin SEM görüntüleri.



Şekil 7.6. 800°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c), EDS analizi (d).

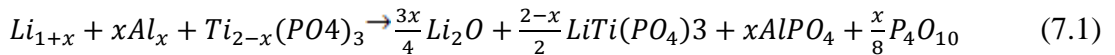


Şekil 7.7. 900°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c), EDS analizi (d).

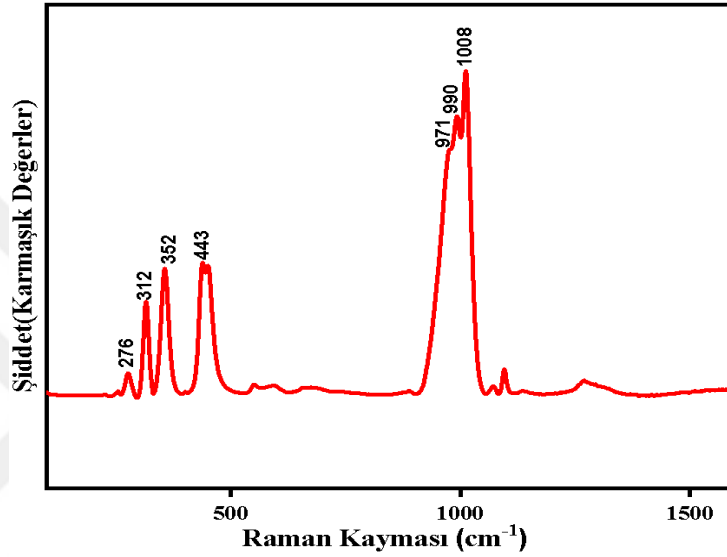


Şekil 7.8. 1000°C’de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c), EDS analizi (d).

Şekil 7.6. Şekil 7.7. ve Şekil 7.8. sırayla 800°C, 900°C ve 1000°C’de sinterlenmiş peletlerin yüzey morfolojilerini gösterilmiştir. Elde edilen FESEM görüntüleri incelendiğinde sıcaklık artırıldıkça tane boyutunun arttığı ve gözenek boyutunun azaldığı gözlemlenmiştir [110,114]. 1000°C’de yapılan sinterlemede mikroçatlakların varlığı açıkça görülmektedir [78]. Oluşan mikro çatlaklar yapıda empedans artışına bağlı olarak iletkenliği düşürecektir. 800 ve 900°C’de yapılan sinterlemelerde Alüminyum miktarının arttığı EDS analiz ile anlaşılmaktadır [115]. Bu durum Denklem 7.1’de görüleceği üzere sıcaklık arttırıldığında $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ stokiometrisinin bozularak Li_2O , $LiTi_2(PO_4)_3$, $AlPO_4$ ve P_4O_{10} bileşiklerine ayrışmasından kaynaklanmaktadır [116]. Stokiometrik bozunma ile gerçekleşen Al miktarındaki artış iyonik iletkenliği olumsuz etkilediği farklı çalışmalarda da rapor edilmiştir [80]. Elde edilen bu sonuçlar kapsamında ideal sinterleme sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir [110,111,118].

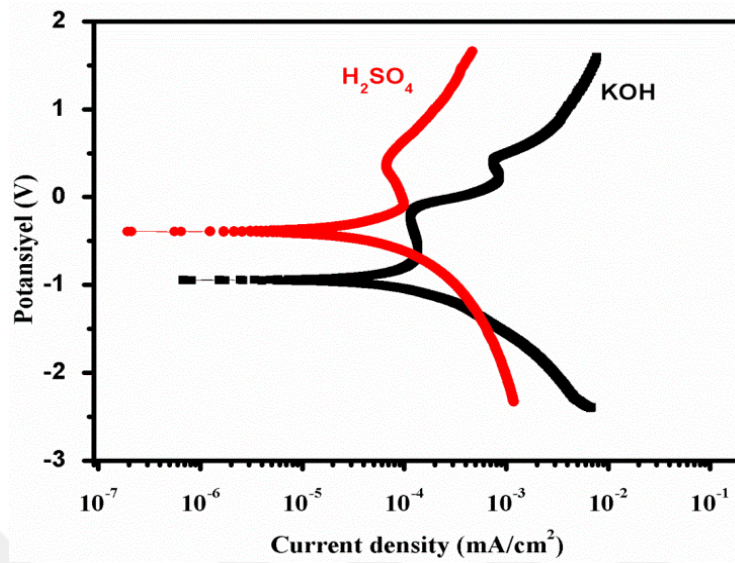


LATP üretiminde atomik lokal çevreyi belirleyerek kristal yapıdaki empürüteleri analiz etmek üzere Raman analizi gerçekleştirilerek sonuç Şekil 7.9'da paylaşılmıştır. Elde edilen Raman spektrumunda 300 - 700 cm^{-1} dalga boyu aralığında yer alan pikler yapıdaki $(\text{PO}_4)^{3-}$ bükülme ile M-P-O (M= Li, Ti, Al) modlarına işaret etmektedir. 900 - 1100 cm^{-1} dalga boyu aralığında ise P-O uzama modlarına işaret eden pikler ortaya çıkmaktadır.



Şekil 7.9. Üretilen LATP elektrolitinin Raman analizi.

Üretilen LATP elektrolitlerin asidik ve bazik ortamda gösterdikleri korozyon dirençlerinin hesaplanması Tafel eğrileri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.10.'da üretilen LATP elektrolitlerin 1M H_2SO_4 ve 6M KOH sulu çözeltilerinde elde edilen Tafel eğrileri gösterilmiştir. Tafel eğrilerinden görüleceği üzere LATP elektrolit, 1M H_2SO_4 sulu çözümü içerisinde açık devre potansiyeli -0.381 V elde edilirken 6M KOH sulu çözümü içerisinde -0,954 V olarak elde edilmiştir. Potansiyelin ve akım yoğunluğunun düşük olması korozyonun direncinin yüksek olmasına atfedilir. Tafel eğrilerinin fit edilmesiyle korozyon direnci I_{corr} ve korozyon oranı hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.2.'de verilmiştir. Tablo 7.2.'den görüleceği üzere I_{corr} değeri 6M KOH çözümüde 150 mm/cm^2 elde edilirken, 1M H_2SO_4 çözümü içerisinde 169 mm/cm^2 olarak elde edilmiştir. Benzer şekilde korozyon hızı da 6M KOH çözümü içerisinde daha yüksek elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında üretilen LATP elektrolitin asidik çözeltilere karşı korozyon direncinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.



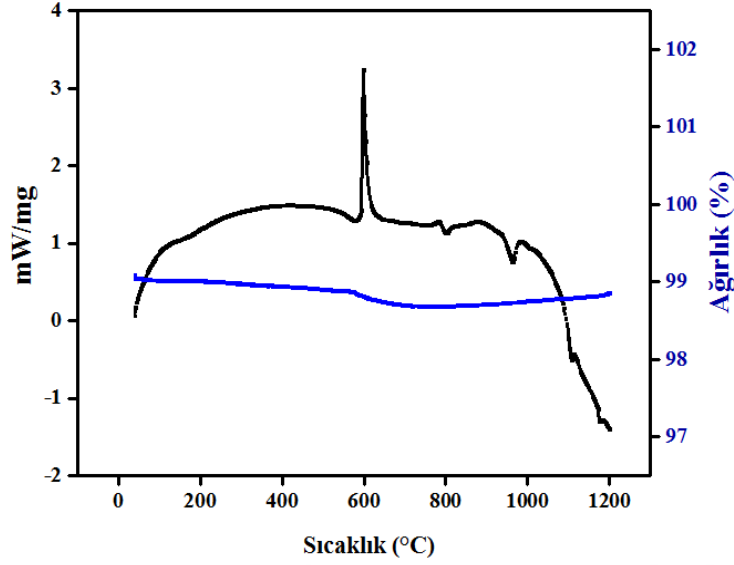
Şekil 7.10 Üretilen LATP elektrolitinin 1M H₂SO₄ ve 6M KOH sulu çözeltileri içerisinde elde edilen Tafel eğrileri.

Tablo 7.2. Korozyon testi sonuçları.

	1M H ₂ SO ₄	6 M KOH
I_{corr} (µm/cm²)	169,0	150,0
Korozyon oranı (mmpy)	8,732	9,844

7.2. Döküm Üretim Yöntemiyle LATP Katı Elektrolitin Fiziksel Karakterizasyonu

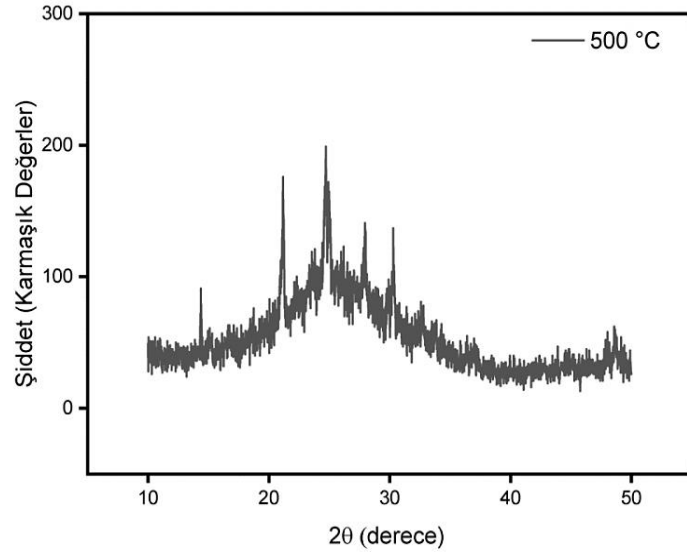
Döküm yöntemiyle gerçekleştirilen üretimler deneysel çalışma bölümünde açıklandığı üzere, suya döküm yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu numuneler alınarak DTA-TG analizi yapılarak kristallendirme ısıl işlem sıcaklığı belirlenmiştir. LATP elektrolitin kristallenme sıcaklığının belirlenmesi için kurutulan jelin 10°C/dk hızında N₂ ortamında DTA-TG analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen DTA-TG analizi Şekil 7.11.'de verilmiştir.



Şekil 7.11. Döküm yöntemiyle üretilen elektrolite ait DTA-TG sonucu.

DTA-TG analizi incelendiğinde; TG analizinde 100°C civarında gözlemlenen eğride ki düşüş fiziksel suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır ve 400 °C civarında meydana gelen düşüş OH gruplarının yapıdan uzaklaştığının göstergesidir. 590°C civarında gözlemlenen değişim kristalizasyon başlangıcının gerçekleşmesiyle oluşmuştur. DTA analizi incelendiğinde; 590°C’ de gözlemlenen endotermik pik camsı geçişin başlangıcı dolayısıyla meydana gelip, 620°C ‘de son bulmaktadır. İkinci endotermik pik ise diğer camsı faza geçiş olan 790°C’dir.Son olarak ergime 900°C’de gerçekleşmektedir. İki endotermik pik olan 1100°C ve 1170°C’lerde gerçekleşen ergime sonucu iki farklı kristalin fazın meydana geldiği gözlemlenmektedir [111,119].

Ergitme yöntemiyle üretilen LATP etüv fırında 60 °C’de kurutulduktan sonra DTA analizi göz önüne alınarak farklı sıcaklıklarda kristallendirme işlemi gerçekleştirilmiştir.Elde edilen XRD analiz sonuçları Şekil 7.12’de verilmiştir. XRD analizinden görüleceği üzere 2θ , 15° ve 40° arasında geniş bir pik görülmektedir. Görülen geniş pik 500 °C’de gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonunda üretilen LATP tozlarının hala amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

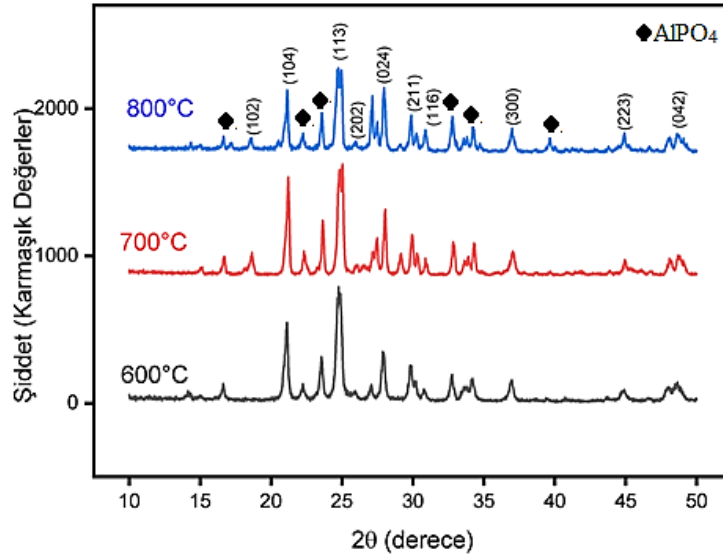


Şekil 7.12. Ergitme yöntemiyle üretilen LATP 'nin 500°C kristallendirme sonrası XRD analiz sonucu

LATP katı elektrolitlerinde yapıda en fazla bulunan empürite faz olan $AlPO_4$ 'ün yapıda minimum seviyede olması gerekmektedir. Bunun sebebi empürite faz olan $AlPO_4$ yapıda bulunduğu takdirde iyonik iletkenlik değerlerinde düşüş gözlemlenmektedir [80].

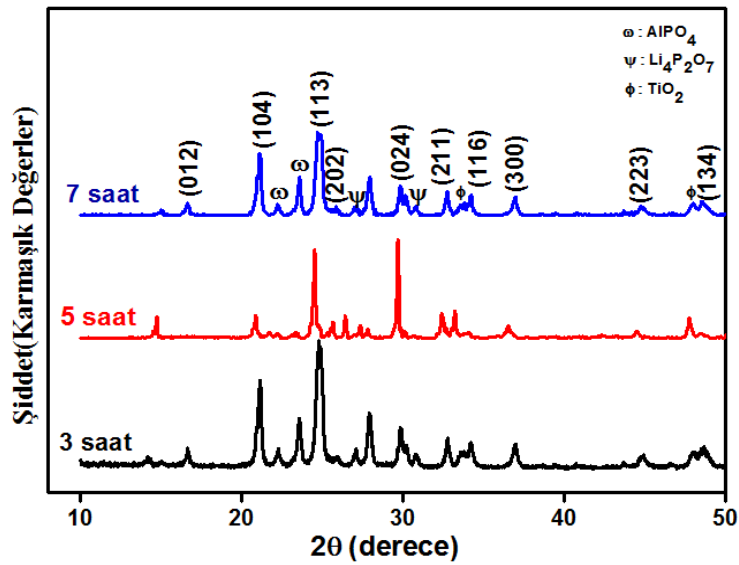
Üretilen LATP tozlarında süre ve sıcaklık parametreleri çalışılarak minimum seviyede empürite faz içeren optimum sistem belirlenmiştir. Bunun için DTA analiz sonucu dikkate alınarak 600,700 ve 800°C sıcaklıklar kristallendirme ısıl işlemi için optimum sıcaklık aralığı olarak belirlenmiştir. Başlangıç ısıl işlem süresi 5 saat olarak belirlenmiştir.

Şekil 7.13.'de farklı sıcaklıklarda 5 saat süreyle kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan LATP tozlarının XRD analiz sonucu paylaşılmıştır. Elde edilen pikler LATP yapısı ile uyumaktadır. 600°C'de ısıl işleme tabi tutulan numunelerde empürite fazın daha az bulunduğu eşit miktarda kullanılan numunelerden XRD pik şiddetinin daha düşük olması ile belirlenmiştir. 700°C ve 800°C de gerçekleştirilen kristallenme sıcaklıklarında LATP fazının yanı sıra $AlPO_4$ fazında elde edildiği ve $AlPO_4$ pik şiddetinin sıcaklık artışıyla arttığı belirlenmiştir [113-118].



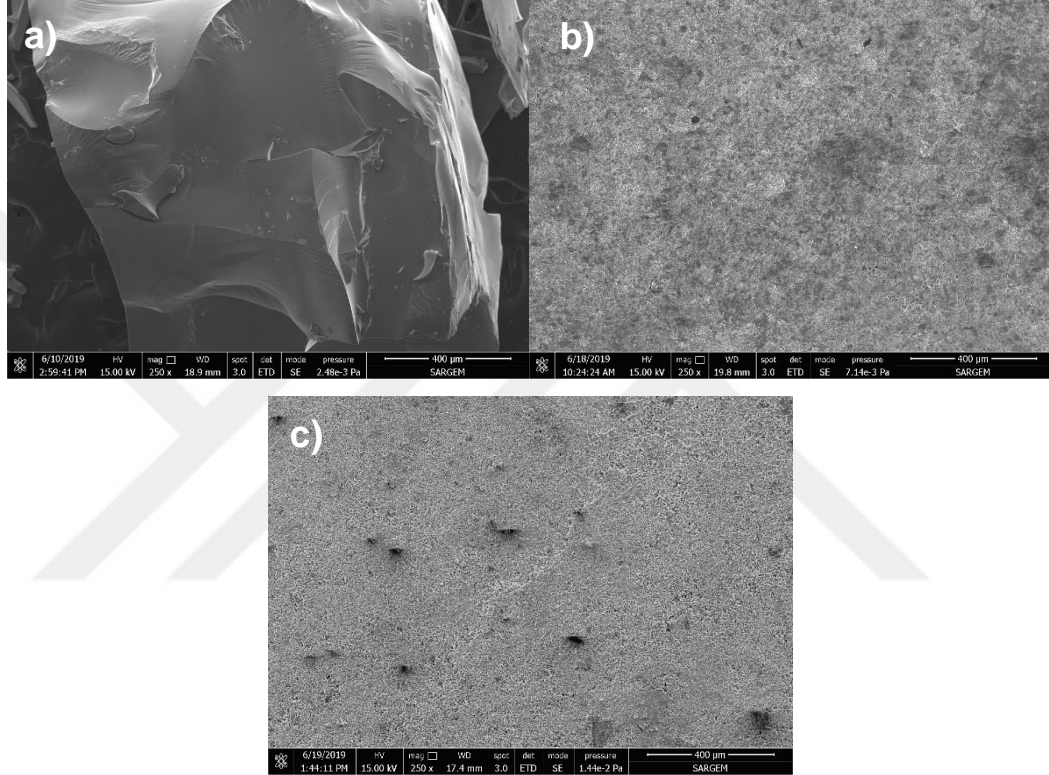
Şekil 7.13. 600, 700 ve 800 °C’de kristallendirilmiş LATP elektrolitinin XRD analiz sonucu.

Sıcaklık çalışması yapılan tozların ideal kristallendirme süresinin bulunması amacıyla 600°C’de 3 saat, 5 saat, 7 saat süre çalışması yapılmıştır. Süre çalışması öncesi alümina potadan kaynaklı alüminyum miktarını düşürmek için Al miktarı üretim sırasında eser miktarda düşürülmüştür. Farklı sürelerde gerçekleştirilen XRD analiz sonucu Şekil 7.14.’de verilmiştir. Elde edilen XRD analizi kıyaslandığında LATP katı elektrolitinin kristallendirme süreleri içerisinde 5 saatte empürite fazın daha az olduğu gözlemlenmektedir. Elde edilen veriler sonucunda 600°C’de 5 saat ideal kristallenme sıcaklığı ve süresi olarak elde edilmiştir.



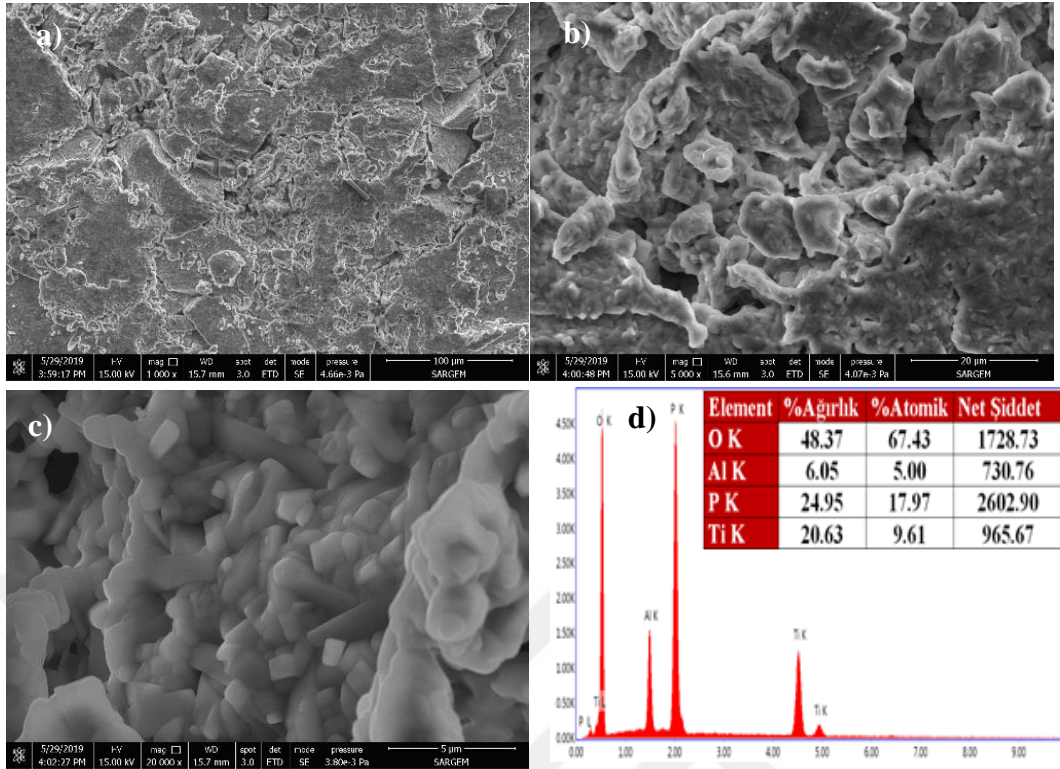
Şekil 7.14. 600 °C’de LATP elektrolitine ait süre çalışmalarının XRD analiz sonucu.

Optimum kristallendirme sıcaklığı ve süresi bulunduğundan sonra LATP tozları preslenerek FESEM analizi ile morfolojik özellikleri incelenmiştir. LATP tozları 200 MPa basınç ile 15 mm'lik kalıpta preslenmiştir. Sol jel üretim yönteminde yüksek sıcaklıklarda yapıda bulunan alüminyumun bozunduğunun gözlemlenmesi ve döküm üretim yöntemi ile sol jel üretim yönteminin karşılaştırılabilmesi amacıyla sinterleme işlemi 800°C' de gerçekleştirilmiştir [117, 118].



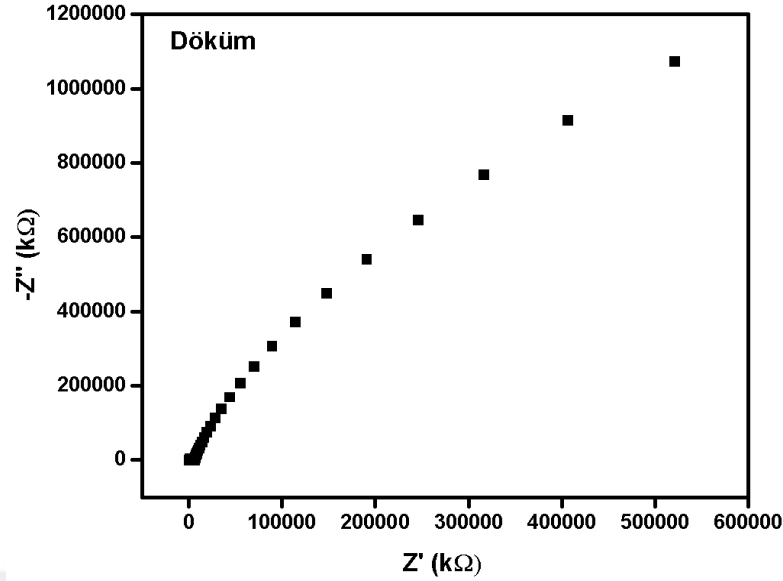
Şekil 7.15. (a) Döküm öncesi amorf faz (b) Kristallendirme sonrası (c) Sinterleme sonrası LATP elektrolitinin SEM görüntüleri

Elde edilen ısıl işlem görmemiş döküm numunelerinin yapısında katı bir form elde edildiği gözlemlenmektedir. Presleme sonrası porozite miktarı çok azdır.



Şekil 7.16. Döküm yöntemiyle üretilmiş ve 800°C’de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).

FESEM analiz sonuçları incelendiği zaman sol-jelden daha iyi sinterlendiği gözlemlenmiştir. Şekil 7.16(a) ve (b)’de farklı büyütmelerde yüzey görüntüsü görülmektedir. Şekil 7.16(c)’ de ise kesit görüntüsü görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde sinterleme sonucu tanelerin birbirleriyle boyun oluşturdukları gözlemlenmektedir. Bu durumda yapıda düşük miktarda porozite gözlemlenmektedir. EDS analizi incelendiğinde yapıda sol jel üretim yöntemiyle üretilen LATP katı elektrolitten daha yüksek miktarda Al gözlemlenmektedir. Bunun temel sebebi üretim sırasında kullanılan alümina potadan kaynaklanmaktadır. Alümina potadan geçen alüminyum elimine edilememektedir.



Şekil 7.17. Ergitme yöntemiyle üretilen LATP cam seramik elektrolitin empedans eğrileri.

Arrhenius denkleminde LATP katı elektrolitinin iyonik iletkenlik değeri hesaplanmış ve $2,7 \times 10^{-6}$ bulunmuştur. Döküm üretim yöntemi ile LATP katı elektrolitlerinin literatürde ki iyonik iletkenlik değerler 10^{-5} değerlerindedir. Literatüre oranla daha düşük iyonik iletkenlik elde edilmesinin temel sebebi alümina potadan gelen alüminyumdan kaynaklı AlPO_4 ikincil fazının tane sınırlarında birikme yapması ve aktivasyon enerjisini yükseltmesidir.

7.3. Sol jel Üretim Yöntemiyle Sülfür Katkılı LATP Katı Elektrolitin Fiziksel Karakterizasyonu

Döküm ve sol jel üretim yöntemleriyle üretilen LATP katı elektrolitlerinin iyonik iletkenlik değerleri sol jel ile üretilen numunelerde daha iyi çıkmıştır. Elde edilen iyonik iletkenlik değerleri pil sistemlerinde uygun olmasına rağmen iyonik iletkenlik değerlerinin sıvı elektrolitlere daha yakın değerlerde olması gerekmektedir. LATP katı elektrolitinin iyonik iletkenlik değerlerini arttırmak amacıyla yapıya sülfür katkısı gerçekleştirilmiştir. Yapıda bulunan PO_4 moleküllerinde ki P-O bağlarının yeri P-S bağları ile değiştirilmiştir. Li elementinin oksijene olan afinitesi sülfüre olan afinitesinden daha düşük olması sebebiyle yapıya sülfür dop edilmiştir. Jel haline getirildikten sonra suyu uzaklaştırmak için 150°C 'de kurutulan tozlar daha sonra iki adımlı bir ısıl işlem ile önce 500°C 'de amorf hale getirilmiş daha sonra 800°C 'de

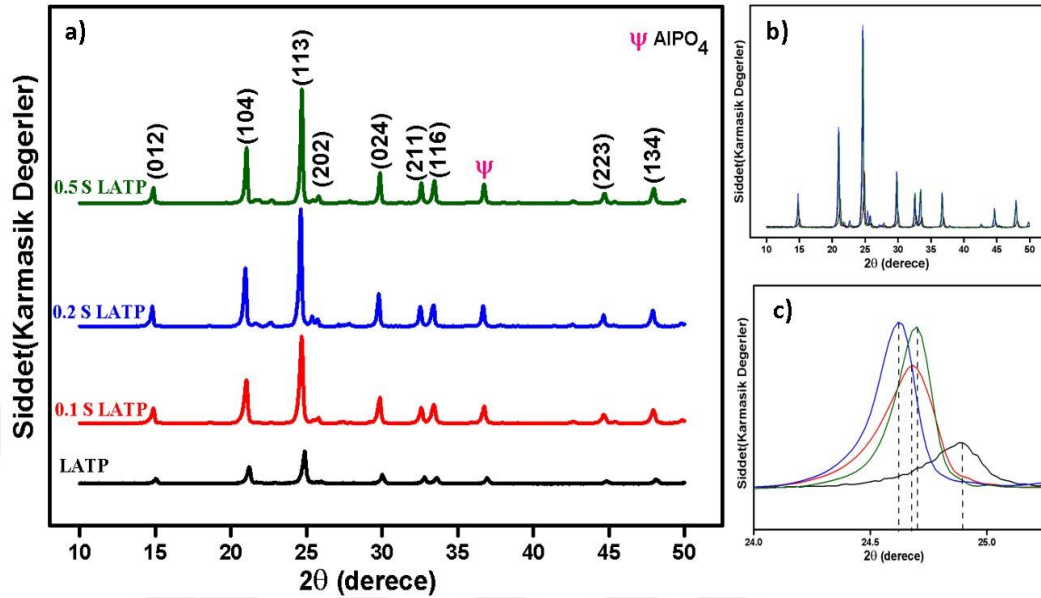
kristallendirilerek Sülfür katkılı LATP tozları üretilmiştir. Kristallendirme işlem sıcaklıkları LATP katı elektrolit ile aynı şekilde gerçekleştirilmiştir.

LATP cam seramik elektrolitlerin kristallendirme aşamasında farklı atmosferlerde gerçekleşen iki kademeli bir işlem gerçekleştirilmiştir. 500°C'ye kadar işlem argon ortamında, ara vermeksizin 800°C'de hava ortamında kristallendirme gerçekleştirilmiştir. Sülfürün teorik kaynama noktasının 444°C olması; işlemin hava ortamında gerçekleştirildiğinde sülfür havada bulunan oksijen ile bileşik oluşturarak sistemden uzaklaşması ve işlemin argon altında gerçekleştirildiğinde ise yapıda ki PO₄ bağlarındaki oksijen, sülfür ile yer değiştirmesi sebebiyle proses iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Böylelikle son durumda yapıda PO₄ bağlarının yerine P-S bağları oluşmaktadır [120,121].

Bu oluşumun gerçekleşmesi amacıyla elde edilen jel formu 500°C'ye kadar argon ortamında, daha sonrasında hava ortamında kristallendirme işlemine tabi tutulmaktadır [122]. 800°C'de işlemin havada gerçekleşmesinin sebebi; üretim esnasında kullanılan sitrik asitten kaynaklanan yapıdaki karbon zincirlerinin yapıdan uzaklaştırmaktır. Üretim aşamalarında kullanılan sitrik asitteki C elementi havadaki oksijen elementi ile tepkimeye girerek yapıdan CO₂ olarak uzaklaşmaktadır. Dolayısıyla üretimin ikinci aşaması hava ortamında gerçekleştirilmektedir.

Bu iki kademeli gerçekleştirilen kristallendirme işleminin bir diğer sebebi hava ortamında kristallendirildiğinde yapıda oluşan AlPO₄ gibi ikincil fazların varlığını azaltmaktır. LATP üretiminde en fazla gözlenen empürite faz AlPO₄'tür. Düşük iyonik iletkenliğe sahip bu yapının oluşması elektrolitin iletkenliğini de düşürdüğü için yapıda varlığı istenmemektedir [113]. Bu sebepten dolayı bu fazın varlığının üretim ve diğer süreçlerde minimum olması sağlanmaktadır. Bu fazın varlığının istenmemesi sebebiyle argon ortamında sinterlenmiş olan LATP cam seramik elektrolitlerde ikincil fazların varlığı gözlemlenmemektedir. Çalışmamızda üretimini sağladığımız sülfür katkılı LATP elektrolitlerde de AlPO₄ fazının minimum miktarda olması sağlanmıştır. Yapılan iki kademeli sinterleme işlemi ile yapıda oluşan AlPO₄,

$\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ve TiO_2 gibi empürite fazlarının varlığının yok olduğu gözlemlenmektedir [113,123].

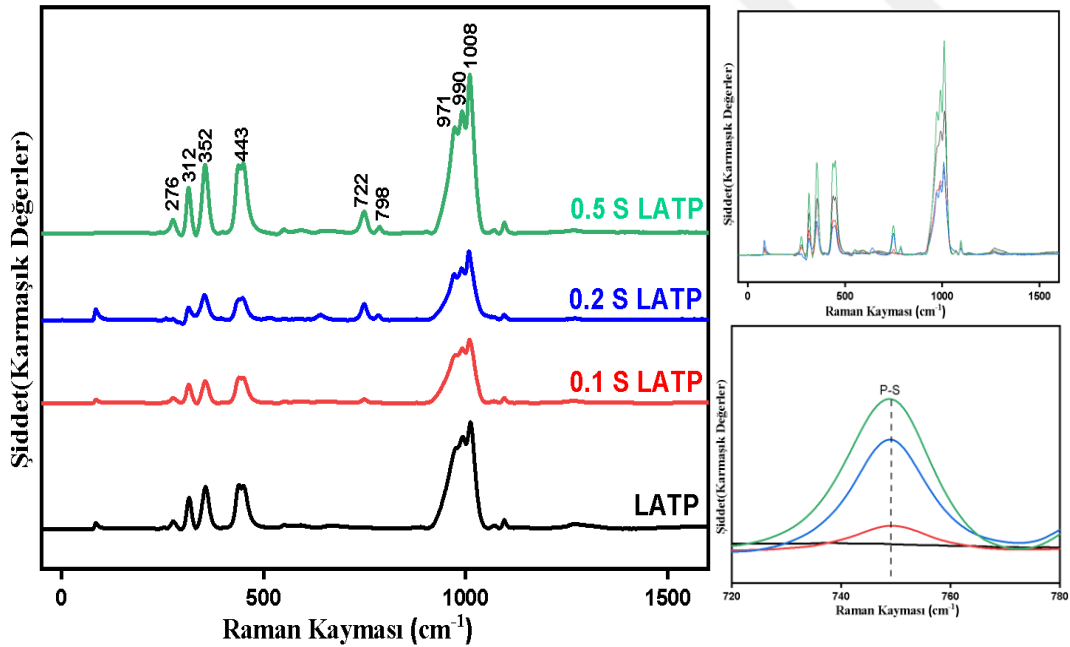


Şekil 7.18. a) 800 °C'de Sülfür katkılı LATP XRD sonucu b)800 °C'de Sülfür katkılı numunelerin XRD sonucu c) 24°-25,5° aralığında numunelerin XRD sonucu.

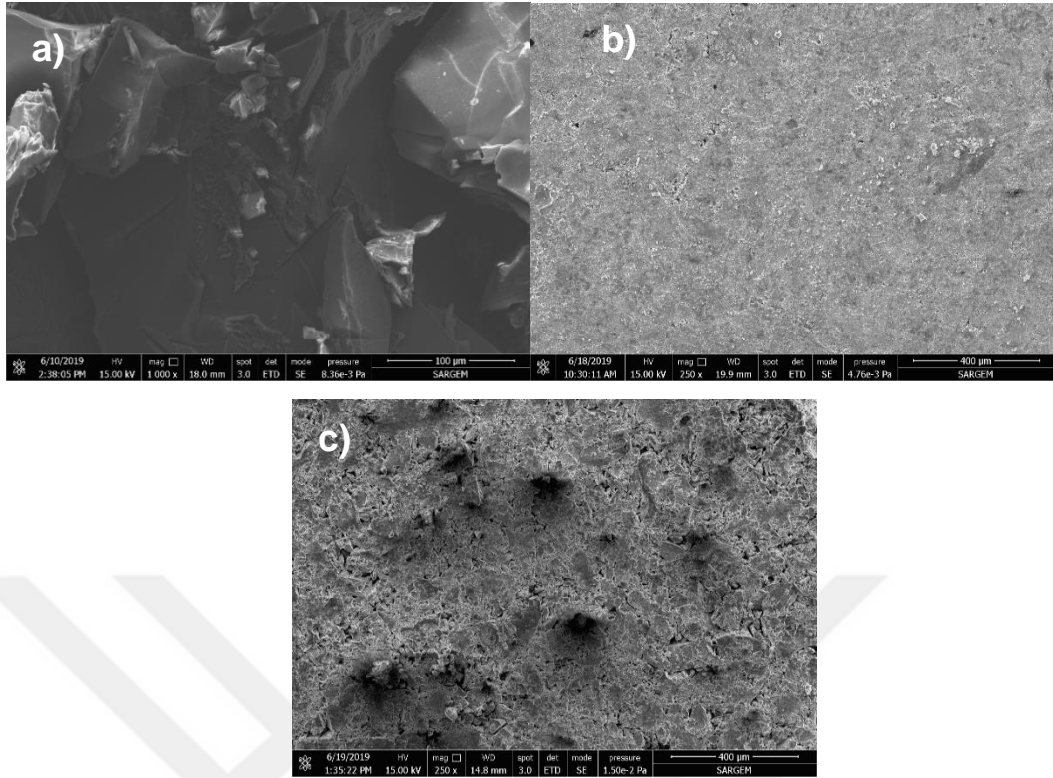
Kristallendirme işlemleri tamamlanan saf LATP ve Sülfür katkılı LATP'ye (S-LATP) ait XRD analiz sonuçları Şekil 7.18.'de verilmiştir. Yapıya katılan sülfür miktarı, yapıda ikincil bir faz olarak oluşmasını sağlamayacak miktarlarda tutulmuştur. Bu durum XRD analizinde ek bir pikin oluşmaması ile de gözlenmiştir. Bunun yanı sıra LATP kristal kafesine sülfür atomlarının girdiği XRD analizinde piklerde gerçekleşen kaymalardan anlaşılmaktadır. Şekil 7.18 (c)'de 24-25.5° aralığı büyütülmüş olarak verilen XRD analizinde sülfür katkılanmış numunelerde piklerin daha düşük açılara kaydığı görülmektedir. Bu durum oksijen atomuna göre biraz daha büyük olan sülfür atomunun, kristal kafes yapısında yer alması ile latis parametresinin bir miktar büyümesine sebep olduğunu göstermektedir [120]. Ancak 0,5 S katkısı gerçekleştirilen LATP katı elektrolitinde kayma soldan sağa doğru gerçekleşmektedir. Bunun temel sebebi yapının artık sülfüre doymuş olup daha farklı bağların oluşma aşamasından kaynaklanmaktadır. Saf LATP' ye ait olan pikler literatürdeki LATP yapısına ait pikler ile birebir uyumaktadır [80]. Herhangi bir ek pik varlığı gözlemlenmemektedir. Bu durum yapıda empürite faz olarak sülfürden kaynaklanan herhangi bir ikincil fazın oluşmadığını kanıtlamaktadır. Ayrıca Argon

ortamında gerçekleştirilen kristallendirme işlemi sonucunda yapıda AlPO_4 miktarının da azaldığı gözlemlenmektedir.

LATP üretiminde atomik lokal çevreyi belirleyerek kristal yapıdaki empürüteleri analiz etmek üzere Raman analizi gerçekleştirilerek elde edilen spektra Şekil 7.19.'de paylaşılmıştır. Elde edilen Raman spektrumunda 276cm^{-1} - 1200cm^{-1} aralığında elde edilen pikler LATP'ye ait karakteristik piklerdir [124]. Elde edilen Raman spektrumunda $300 - 700 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında yer alan pikler yapıdaki $(\text{PO}_4)^{3-}$ bükülme ile M-P-O (M= Li, Ti, Al) modlarına işaret etmektedir. $900 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında ise P-O uzama modlarına işaret eden pikler ortaya çıkmaktadır [6,7]. Raman analizinde $700 \text{ cm}^{-1} - 750 \text{ cm}^{-1}$ Raman kayması değerlerine elde edilen pikler P-S bağlarını göstermektedir [120,121]. Raman analizinde belirlenen P-S bağları, PO_4 yapısındaki oksijenin sülfür ile değiştiğini göstermektedir [120,121]. Sülfür katkısı arttıkça $700 \text{ cm}^{-1} - 750 \text{ cm}^{-1}$ aralığında oluşan pikin şiddetinde artış meydana geldiği gözlemlenmektedir.



Şekil 7.19. a) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de Sülfür katkılı LATP elektrolitin RAMAN sonucu b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de Sülfür katkılı numunelerin RAMAN sonucu c) 720° - 780° aralığında numunelerin RAMAN sonucu.

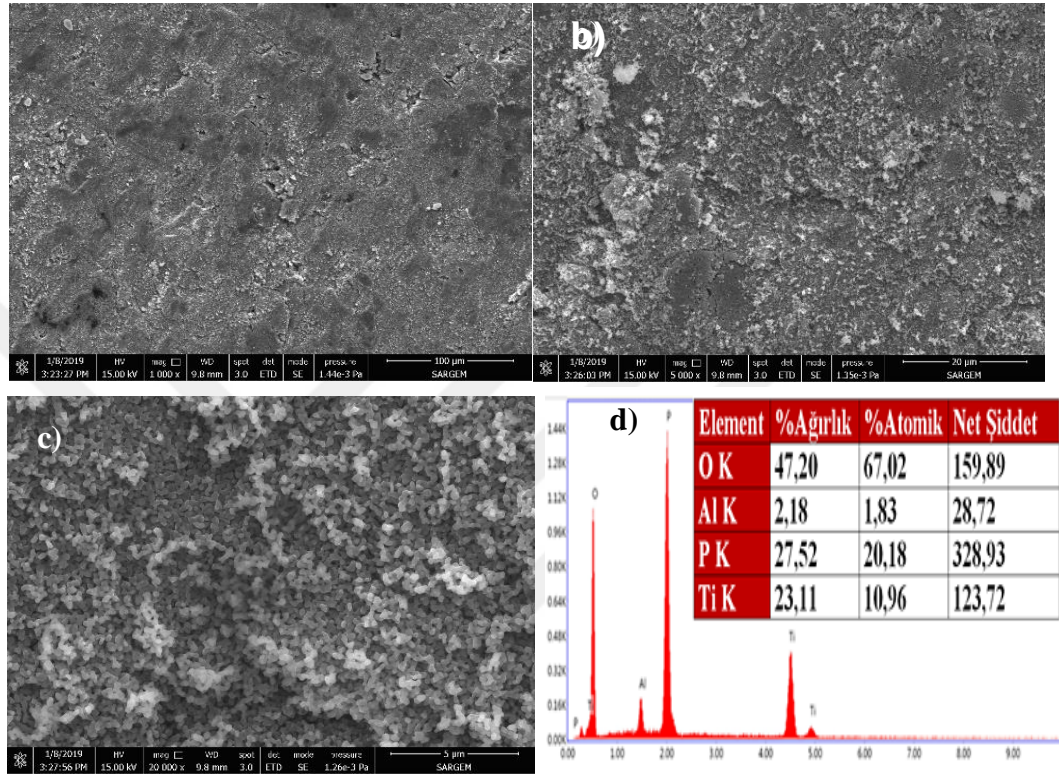


Şekil 7.20. (a) Kristallenme öncesi (b) Kristallenme sonrası(c)Sinterleme sonrası LATP elektrolitinin SEM görüntüleri

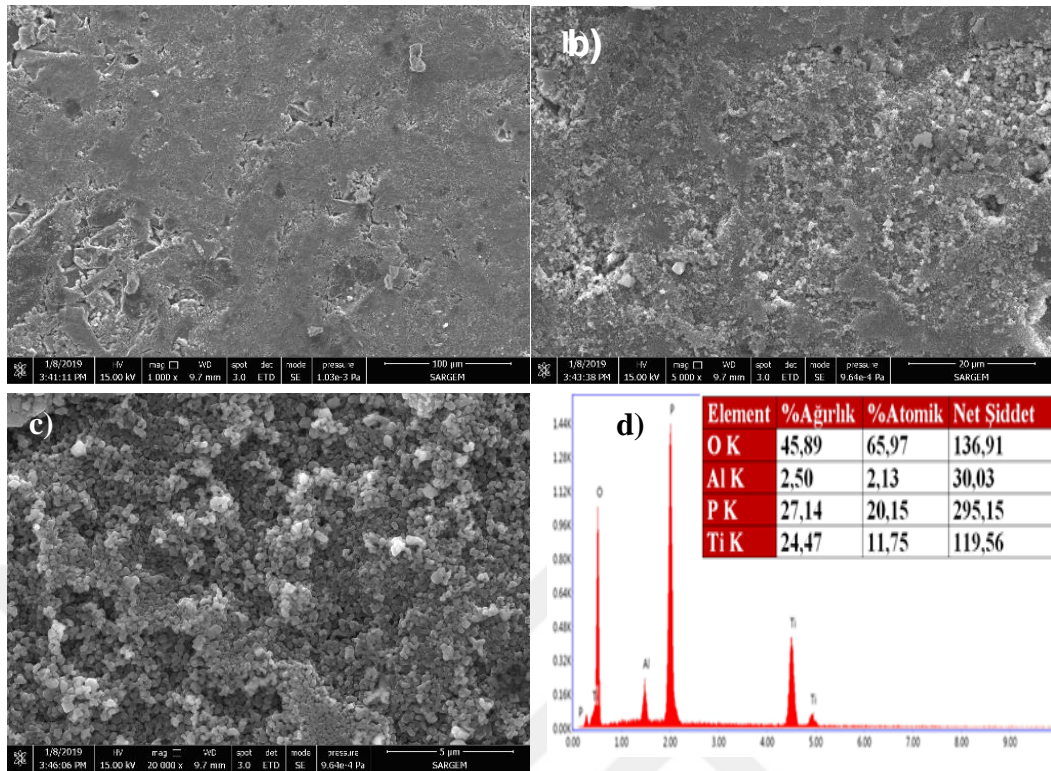
Şekil 7.20.'de S katkılı LATP katı elektrolitlerinin kristallenme öncesi, sonrası ve sinterleme sonrası FESEM görüntüleri verilmiştir. Elde edilen görüntüler incelendiğinde Şekil 7.20.(a)'da kristallenme öncesi sadece kurutma işlemi gerçekleştirildiğinden dolayı tane sınırları gözlemlenmemektedir. Şekil 7.20.(b) ve (c)'de elde edilen katı elektrolitlerin üretiminin gerçekleştirilerek sinterleme sonrası tane sınırlarının arttığı gözlemlenmektedir.

Eşit miktarda toz kullanılarak preslenen tozlar daha sonra 800°C'de argon ortamında sinterlenerek katı elektrolit haline getirilmiştir. LATP cam seramik elektrolite ait FESEM-EDS analizleri Şekil 7.21., Şekil 7.22., Şekil 7.23.'de farklı sülfür katkılarına ait elde edilen FESEM görüntüleri paylaşılmıştır. Elde edilen FESEM-EDS analizi incelendiğinde sülfür katkısı ile stokiometrik olarak herhangi bir değişim gözlemlenmemektedir.

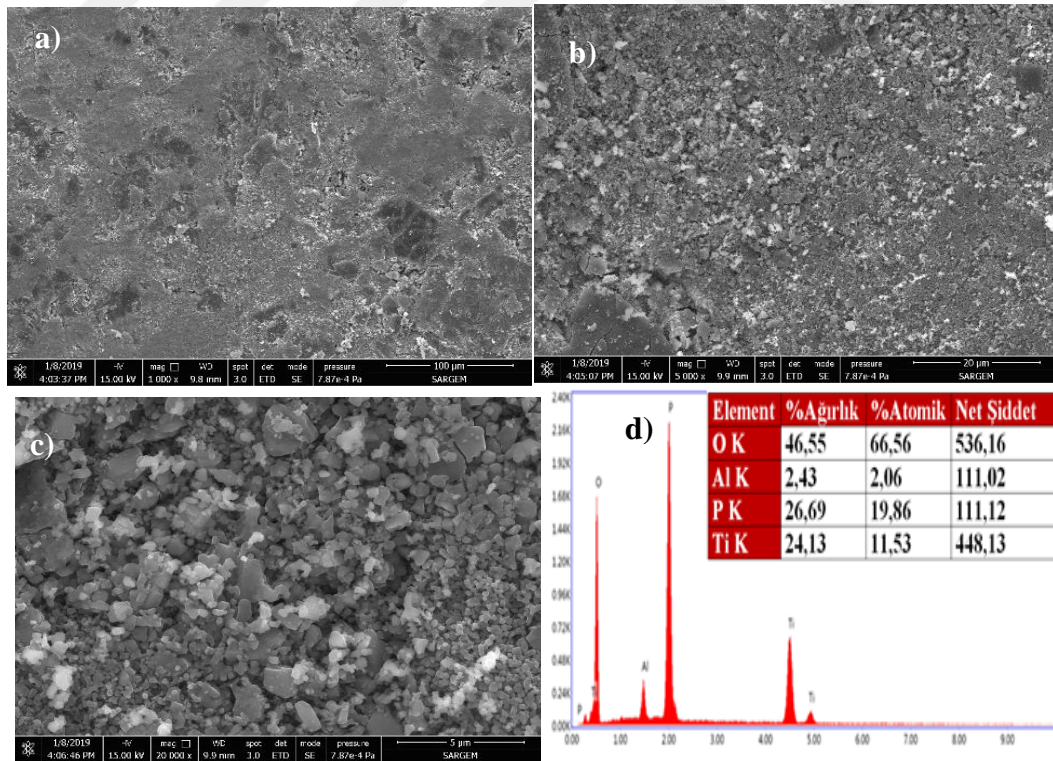
XRD, FESEM-EDS analizinde %2-3'e kadar olan elementlerin gözükmediği bilinmektedir. LATP Cam seramik elektrolite yapılan sülfür ilavesi bu oranların altında olduğu için XRD ve FESEM-EDS analizlerinde gözlemlenmemektedir. Fakat yapıya yapılan Sülfür katkısı Raman analizinde görülmektedir.



Şekil 7.21 800°C'de sinterlenmiş LATP elektrolitinin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).



Şekil 7.22. 800°C'de sinterlenmiş 0.1 Sülfür katkılı LATP elektrolitin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).

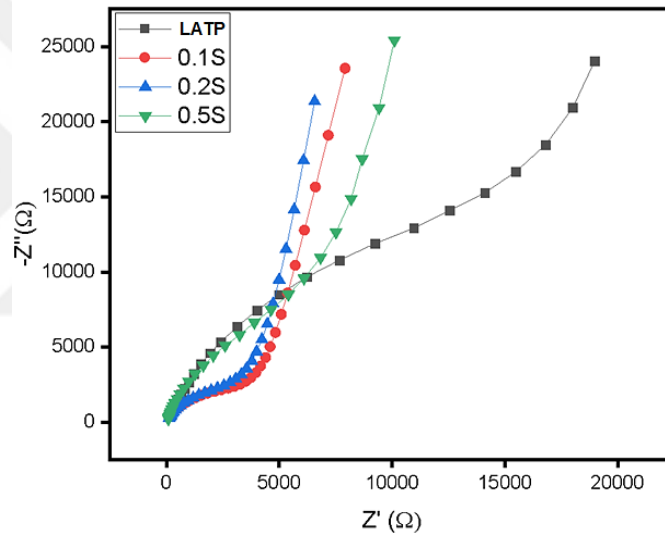


Şekil 7.23. 800°C'de sinterlenmiş, 0.2 Sülfür katkılı LATP elektrolitinin farklı büyütmelerde SEM resimleri (a,b,c) ve EDS analizi (d).

Üretimi sağlanan tozlar preslenerek pelet haline getirildikten sonra iki yüzeyine gümüş pasta sürülerek empedans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Empedans analizine ait sonuç Şekil 7.24.'de paylaşılmıştır. Üretilen LATP peletlerin iyonik iletkenlikleri, Denklem 7.2' de verilen formüle göre hesaplanmıştır [113].

$$\sigma = \frac{d}{SAXR} \quad (7.2)$$

Eşitlikte σ , d , SA ve R ile sırasıyla iletkenlik (S/cm), pelet kalınlığı (cm), elektrot yüzey alanı (cm²) ve direnç (ohm) ifade edilmiştir. Direnç değeri empedans verisinde lineer eğrinin interpolasyonunda x eksinini kestiği değer ile belirlenmektedir.



Şekil 7.24. Sülfür katkılı LATP elektrolitlerin empedans eğrileri.

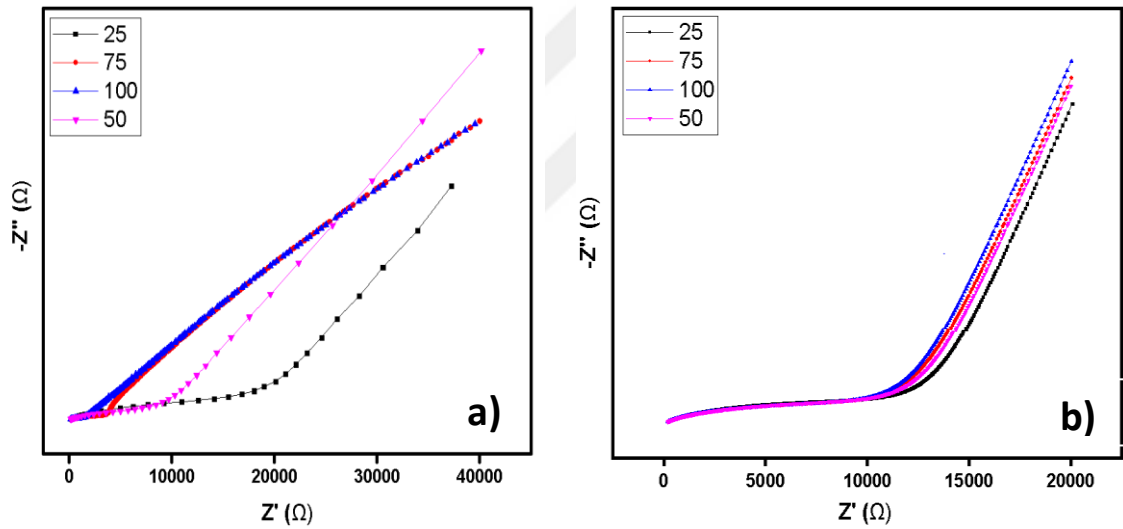
Tablo 7.3. Sülfür katkılı LATP elektrolitlerin iyonik iletkenlik değeri.

Katı Elektrolit Türü	İyonik İletkenlik (S/cm)	Aktivasyon Enerjisi(eV)
LATP	3.2×10^{-5}	0,33
0,1 S-LATP	1.21×10^{-4}	0,30
0,2 S-LATP	1.34×10^{-4}	0,27
0,5 S LATP	1.05×10^{-5}	0,31

LATP katı elektrolitinin iyonik iletkenlik değerleri literatürde 10^{-3} - 10^{-4} S/cm⁻¹ değerlerinde elde edilmektedir. LATP katı elektrolitine sülfür katkısı ile iyonik

iletkenlik değerlerinde artış gözlemlenmektedir. Elde edilen artış 0,5 sülfür katkısı ile düşmektedir, oluşan yeni bağlar bu düşüşe neden olmuştur.

LATP elektrolitlere farklı sıcaklıklarda empedans testi uygulanarak sıcaklığa bağlı olarak iletkenliği belirlenmiştir. Şekil 7.25.'de sıcaklığa bağlı empedans testi sonucu paylaşılmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak empedans'ın azaldığı görülmektedir. Sıcaklığa bağlı empedans verileri kullanılarak elde edilen iletkenlik dataları Denklem 6.2'de verilen Arrhenius denklemine uygulanarak yapıdaki iyonik iletkenlik aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisi değeri LATP cam seramik elektrolitin literatür değerleriyle örtüşmektedir [113]. Literatürde LATP'nin aktivasyon enerjisi 0,25-0,30 aralığında elde edilmiştir. Elde edilen aktivasyon enerji değerleri Tablo 7.3.'de verilmiştir.



Şekil 7.25. Farklı sıcaklıklarda LATP cam seramik elektrolitin empedans sonuçları a) LATP b)0,2 S LATP

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında çift elektrolitli ve katı lityum hava pillerinde kullanılmak üzere Lityum Alüminyum Titanum Fosfat esaslı kimyasal ve mekanik dayanımı yüksek lityum iyon iletken cam seramik membran katı elektrolitler hem sol-jel hem de ergitme döküm yöntemiyle başarılı bir şekilde üretilmiştir.

Gerçekleştirilen DTA-TG analizlerinde kristallenme sıcaklığının sol jel üretim yöntemi için 800 °C, döküm üretim yönteminde ise 600 °C olduğu belirlenmiştir. En düşük empürite fazın elde edildiği kristallenme sıcaklıkları yine sol jel üretim yöntemi için 800 °C ve döküm üretim yöntemi için 600 °C olduğu sonucuna varılmıştır .

Yapılan XRD analizleri incelendiğinde döküm yöntemi ile gerçekleştirilen LATP üretiminde daha yüksek empürite fazın elde edildiği tespit edilmiştir. Yapıda ikincil faz olan ve iyonik iletkenliği düşüren $AlPO_4$ miktarı döküm yönteminde daha yüksek çıkmıştır. Sülfür katkılı LATP tozların XRD analizlerinde, sülfür katkısı ile LATP piklerinin düşük 2θ açılı konuma doğru kaydığı sülfür katkısının başarılı bir şekilde gerçekleştiği sonucunu ortaya koymuştur. Raman spektroskopisi analizlerinde 722 cm^{-1} Raman kayması değerlerinde görülen pik ile sülfür katkısının başarılı bir şekilde gerçekleştiği kanıtlanmıştır.

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda sol jel üretim yöntemi ile üretilen LATP elektrolitin iyonik iletkenliği $3.2 \times 10^{-4}\text{ S/cm}^{-1}$ elde edilirken, döküm üretim yönteminde bu değer $2,7 \times 10^{-6}\text{ S/cm}^{-1}$ (iyonik iletkenlik birimini unutma, doğru mu kontrol et)) olarak ölçülmüştür. Sol jel üretim yöntemi ile

sülfür katkısı gerçekleştirilen LATP elektrolitlerde, 0,2 mol S katkılı LATP katı elektrolitin iyonik iletkenliği $1.34 \times 10^{-4} \text{ S/cm}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. İyonik iletkenlik değeri sülfür katkısı ile artış göstermiştir. Ancak 0,5 mol sülfür katkısı ile iletkenlik değerinde düşüş meydana gelmiştir. Aynı zamanda sülfür katkısı ile LATP elektrolitlerin aktivasyon enerji bariyeri düşürülmüştür.

8.2. Öneriler

Yapılan sülfür katkısı ile LATP katı elektrolitlerinde aktivasyon enerji bariyeri düşürülerek iyonik iletkenlik değerleri arttırılmıştır. Ancak üretim sırasında 0,5 sülfür katkısında iyonik iletkenlik değerleri daha düşük elde edilmiştir. 0,2 sülfür ile 0,5 sülfür aralığında maksimumum iletkenlik artışının elde edildiği katkı miktarı bulunabilir. XPS analizleri gerçekleştirilerek sülfürün LATP elektrolit ile yaptığı bağ yapısı ve miktarsal oranı daha net bir şekilde ortaya konulabilir. Döküm üretim yönteminde ısı katsayısı yüksek olan kalıplarda uygun soğutma şartları sağlanarak iyonik iletkenlik değeri arttırılabilir.

KAYNAKÇA

- [1] X. Chen, "Investigation and Development of Li-air and Li-air Flow Batteries," 2014.
- [2] J.-S. Kim et al., "The Electrochemical Stability of Spinel Electrodes Coated with ZrO, AlO, and SiO from Colloidal Suspensions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 10, p. A1755, 2004.
- [3] S. Yamamoto, K. Kamada, S. Kurosawa, and A. Yoshikawa, "Development of a high resolution LaGPS imaging detector with pulse shape discrimination capability of different types of radiations," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 922, pp. 8–18, Apr. 2019.
- [4] Matthew J. Trahan, "Catalysis of oxygen reduction reactions in non-aqueous lithium-air batteries," 2014.
- [5] D. Pavlov, *Lead acid batteries: Science and Technology*. 2011.
- [6] Tuller, H.L., *Oxygen-Ion Conduction and Structural Disorder in Conductive Oxides. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1994. 55(12): p. 1393-1404.
- [7] Thomas B. Ready, *Linden's handbook of batteries*. 2008.
- [8] S. Visco, V. Nimon, Alexei Petrov *Aqueous and nonaqueous lithium-air batteries enabled by water-stable lithium metal electrodes*, *Solid State Electrochemical*, vol.18, p1443–1456, 2014.
- [9] R. Paravasthu, "Synthesis and characterization of lithium-ion cathode materials in the system $(1-x-y)\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$," 2012.
- [10] M. Bukvić, "Recycling lithium-ion battery recycling lithium - ion battery," no. July 2016, 2017.
- [11] D. Deng, "Lion batteries: basics, progress, and challenges," *Energy Sci. Eng.*, 2015.

- [12] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 Years of Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater. Mater.*, vol. 1800561, pp. 1–24, 2018.
- [13] G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, "Lithium - Air Battery : Promise and Challenges," *J. Physical Chemistry Lett.*, pp. 2193–2203, 2010.
- [14] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-meyer, X. Lu, D. Choi, and J. P. Lemmon, "Electrochemical Energy Storage for Green Grid," *Chemical Reviews*, pp. 3577–3613, 2011.
- [15] F. T. Wagner, B. Lakshmanan, and M. F. Mathias, "Electrochemistry and the Future of the Automobile," *J. Physical Chemistry Lett.*, pp. 2204–2219, 2010.
- [16] C. M. Ó'Laoire, "Investigations of oxygen reduction reactions in nonaqueous electrolytes and the lithium-air battery," 2010.
- [17] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, and M. Pecht, "Review article A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries , lead-acid batteries , and supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 390, no. February, pp. 286–296, 2018.
- [18] M. Krishna, E. J. Fraser, R. G. A. Wills, and F. C. Walsh, "Developments in soluble lead flow batteries and remaining challenges: An illustrated review," *J. Energy Storage*, vol. 15, pp. 69–90, 2018.
- [19] J. S. Lee et al., "Metal-air batteries with high energy density: Li-air versus Zn-air," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 1, pp. 34–50, 2011.
- [20] W. Xu, J. Xiao, J. Zhang, D. Wang, and J. Zhang, "Optimization of Nonaqueous Electrolytes for Primary Lithium/Air Batteries Operated in Ambient Environment," *Electrochem. Soc.*, pp. 773–779, 2009.
- [21] J. Xiao et al., "Optimization of Air Electrode for Li / Air Batteries," *Electrochem. Soc.*, pp. 487–492, 2010.
- [22] P. L. Ke, Y. N. Wu, Q. M. Wang, J. Gong, C. Sun, and L. S. Wen, "Study on thermal barrier coatings deposited by detonation gun spraying," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 7, pp. 2271–2276, 2005.
- [23] T. Ogasawara, M. Holzappel, P. Nova, and P. G. Bruce, "Rechargeable Li_2O_2 Electrode for Lithium Batteries," *Jacs Articles* , no. 2, pp. 1390–1393, 2005.
- [24] M. Mirzaeian and P. J. Hall, "Preparation of controlled porosity carbon aerogels for energy storage in rechargeable lithium oxygen batteries."

- [25] K. Funke, "Solid State Ionics : from Michael Faraday to green Solid State Ionics : from Michael Faraday to green energy — the European dimension," *Sci. Technol. Adv. Meterials*, 2013.
- [26] M. Faraday, "Experimental Researches in Electricity . Nineteenth Series," 1846 *R. Soc.*, pp. 1–20, 2010.
- [27] M. K. Taku oshima, "Development of S ulfur B atteries evelopment," *Appl. Ceram. Technol.*, vol. 76, pp. 69–76, 2004.
- [28] B. B. Owens, P. Reale, and B. Scrosati, "Silver solid-state batteries : A 33 years storage realities," *Electrochem. Commun.*, vol. 9, pp. 694–696, 2007.
- [29] M. H. Y. KATO, K. KAWAMOTO, R. KANNO, "Discharge Performance of All-Solid-State Battery Using a Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$," *Electrochem. Soc. Japan*, pp. 749–751, 2012.
- [30] J. Li, C. Ma, M. Chi, C. Liang, and N. J. Dudney, "Solid Electrolyte : the Key for High-Voltage Lithium Batteries," *Adv. Energy Mater.*, pp. 1–6, 2015.
- [31] A. B. Yaroslavtsev, "Solid electrolytes : main prospects of research and development Solid electrolytes : main prospects of research and development " *Russion Chemical Rev*, 2017
- [32] K. Takada, "Progress and prospective of solid-state lithium batteries," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 759–770, 2013.
- [33] T. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 2715–2720, 2006.
- [34] C. Zou, L. Zhang, X. Hu, Z. Wang, T. Wik, and M. Pecht, "A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors," *J. Power Sources*, vol. 390, pp. 286–296, Jun. 2018.
- [35] N. Kamaya et al., "A lithium superionic conductor," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 682–686, 2011.
- [36] T. O. Yoshikatsu Seino, "A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries," *Energy&Environmental Sci.*, pp. 627–631, 2014.
- [37] A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Sulfide Solid Electrolyte with Favorable Mechanical Property for All-Solid-State," *Scientific Reports*, pp. 2–6, 2013.
- [38] K. T. and S., "Lithium Ion Conductive Glass and its Application to Solid State Batteries," *Ionics*, vol. 4, pp. 42–47, 1998.

- [39] B. F. Mizuno and A. Hayashi, "New , Highly Ion-Conductive Crystals Precipitated from $\text{Li}_2\text{S} \pm \text{P}_2\text{S}_5$ Glasses," *Adv. Mater.*, no. 7, pp. 2–5, 2005.
- [40] K. Hirai and M. Tatsumisago, "Thermal and electrical properties of rapidly quenched glasses in the system," *Solid State Ionics*, vol. 78, no. 95, pp. 269–273, 1995.
- [41] M. Tatsumisago and A. Hayashi, "Superionic glasses and glass – ceramics in the $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ system for all-solid-state lithium secondary batteries," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 342–345, 2012.
- [42] K. Takada et al., "Interfacial modification for high-power solid-state lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 179, no. 27–32, pp. 1333–1337, 2008.
- [43] N. Ohta, K. Takada, L. Zhang, R. Ma, M. Osada, and T. Sasaki, "Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 17, pp. 2226–2229, 2006.
- [44] J. Maier, "Ionic conduction in space charge regions," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 23, no. 3, pp. 171–263, 1995.
- [45] H. Muramatsu, A. Hayashi, T. Ohtomo, S. Hama, and M. Tatsumisago, "Structural change of $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ sulfide solid electrolytes in the atmosphere," *Solid State Ionics*, vol. 182, no. 1, pp. 116–119, 2011.
- [46] T. Okumura, T. Ina, Y. Oriyasa, H. Arai, Y. Uchimoto, and Z. Ogumi, "Effect of average and local structures on lithium ion conductivity in $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 27, pp. 10195–10205, 2011.
- [47] A. Aatiq, M. Ménétrier, L. Croguennec, E. Suard, and C. Delmas, "On the structure of $\text{Li}_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$," *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 2971–2978, 2002.
- [48] C. R. Mariappan, "AC conductivity scaling behavior in grain and grain boundary response regime of fast lithium ionic conductors," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 117, no. 2, pp. 847–852, 2014.
- [49] C. Hua, X. Fang, Z. Wang, and L. Chen, "Lithium storage in perovskite lithium lanthanum titanate," *Electrochem. commun.*, vol. 32, pp. 5–8, 2013.
- [50] Y. Inaguma and M. Nakashima, "A rechargeable lithium-air battery using a lithium ion-conducting lanthanum lithium titanate ceramics as an electrolyte separator," *J. Power Sources*, vol. 228, pp. 250–255, 2013.
- [51] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.

- [52] Y. Li, J. T. Han, C. A. Wang, H. Xie, and J. B. Goodenough, "Optimizing Li⁺ conductivity in a garnet framework," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 30, pp. 15357–15361, 2012.
- [53] Y. Ruan et al., "Improved structural stability and ionic conductivity of Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ solid electrolyte by rare earth metal substitutions," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 10, pp. 7810–7815, 2017.
- [54] Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, and H. Kageyama, "Densification of LiTi₂PO_{4/3} -based solid electrolytes by," *Solid State Ionics*, vol. 309, no. April, pp. 22–26, 1999.
- [55] J. D. R. N.J. Dudney, J.B. Bates, R.A. Zuhr, C.F. Luck, "Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films," *Solid State Ionics*, vol. 394, no. February, pp. 74–85, 1992.
- [56] E. J. Cussen, "The structure of lithium garnets : cation disorder and clustering in a new family of fast Li⁺ conductors," *R. Soc. Chemistry*, pp. 412–413, 2006.
- [57] B. Zhang et al., "Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes," *Energy Storage Mater.*, vol. 10, no. February 2017, pp. 139–159, 2018.
- [58] R. Chen, W. Qu, X. Guo, and F. Wu, "Materials Horizons The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries : from comprehensive insight to," *Mater. Horizons*, pp. 487–516, 2016.
- [59] S. Dulaud et al., "Lithium conducting solid electrolyte Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}O(PO₄)₃ obtained via solution chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1145–1153, 2013.
- [60] K. Arbi, M. G. Lazarraga, D. B. H. Chehimi, M. Ayadi-Trabelsi, J. M. Rojo, and J. Sanz, "Lithium Mobility in Li_{1.2}Ti_{1.8}R_{0.2}(PO₄)₃ Compounds (R= Al,Ga,Sc,In) as Followed by NMR and Impedance Spectroscopy," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 2, pp. 255–262, 2004.
- [61] Z. Gao et al., "Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries," *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 17, pp. 1–27, 2018.
- [62] A. K. A. Orliukas, A. Dindune, Z. Kanepe, J. Ronis, E. Kazakevicius, "Synthesis , structure and peculiarities of ionic transport of," *Solid State Ionics*, vol. 157, pp. 177–181, 2003.
- [63] M. Monchak et al., "Lithium Diffusion Pathway in Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) Superionic Conductor," *Inorg. Chem.*, vol. 7, pp. 4–8, 2016.

- [64] B. Lang, B. Ziebarth, and C. Elsa, "Lithium Ion Conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study," *Chemistry of Materials*, vol. 2, 2015.
- [65] M. Pérez-estébanez, J. Isasi-marín, D. M. Töbrens, A. Rivera-calzada, and C. León, "A systematic study of Nasicon-type $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (M:Cr,Al,Fe) by neutron diffraction and impedance spectroscopy," *Solid State Ionics*, vol. 266, pp. 1–8, 2014.
- [66] H. Park, "Spark Plasma Sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -Based Solid Electrolytes," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 1807, pp. 1803–1807, 2005.
- [67] Y. Ruan, S. Song, J. Liu, P. Liu, B. Cheng, and X. Song, "Improved structural stability and ionic conductivity of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ solid electrolyte by rare earth metal substitutions," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 10, pp. 7810–7815, 2017.
- [68] G. F. Ortiz, M. C. López, P. Lavela, C. Vidal-abarca, and J. L. Tirado, "Improved lithium-ion transport in NASICON-type lithium titanium phosphate by calcium and iron doping," *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 573–577, 2014.
- [69] P. Hartmann et al., "Degradation of NASICON-Type Materials in Contact with Lithium Metal: Formation of Mixed Conducting Interphases (MCI) on Solid Electrolytes," *Physical Chemistry*, no. Mci, 2013.
- [70] J. Fu, "Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{TiO}_2\text{P}_2\text{O}_5$," *Solid State Ionics*, vol. 96, no. 3–4, pp. 195–200, 1997.
- [71] J. Liu, "Facile synthesis of NASICON-type $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte and its application for enhanced cyclic performance in lithium ion batteries through the introduction of an artificial Li_3PO_4 SEI layer," *R. Soc. Chemistry*, pp. 46545–46552, 2017.
- [72] L. J. Ning, Y. P. Wu, S. B. Fang, E. Rahm, and R. Holze, "Materials prepared for lithium ion batteries by mechanochemical methods," *Power Sources*, vol. 133, pp. 229–242, 2004.
- [73] X. Xu, Z. Wen, X. Yang, J. Zhang, and Z. Gu, "High lithium ion conductivity glass-ceramics in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ from nanoscaled glassy powders by mechanical milling," *Solid State Ionics*, vol. 177, pp. 2611–2615, 2006.
- [74] L. Al et al., "Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of," *J. Power Sources*, vol. 378, no. November 2017, pp. 48–52, 2018.
- [75] L. J. Fu et al., "Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol – gel methods," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, pp. 881–928, 2005.

- [76] X. M. Wu, X. H. Li, Y. H. Zhang, M. F. Xu, and Z. Q. He, "Synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ by sol-gel technique," *Mater. Lett.*, vol. 58, pp. 1227–1230, 2004.
- [77] L. Ti, A. Po, M. Schroeder, S. Glatthaar, and J. R. Binder, "Influence of spray granulation on the properties of wet chemically synthesized," *Solid State Ionics*, vol. 201, no. 1, pp. 49–53, 2011.
- [78] E. C. Bucharsky, K. G. Schell, A. Hintennach, and M. J. Hoffmann, "Preparation and characterization of sol – gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$," *Solid State Ionics*, vol. 274, pp. 77–82, 2015.
- [79] B. Key, D. J. Schroeder, B. J. Ingram, and J. T. Vaughey, "Solution-Based Synthesis and Characterization of Lithium-Ion Conducting Phosphate Ceramics for Lithium Metal Batteries," *Chem. Mater.*, 2012.
- [80] M. Kotobuki and M. Koishi, "Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 4, pp. 4645–4649, 2013.
- [81] T. Hupfer, E. C. Bucharsky, K. G. Schell, and M. J. Hoffmann, "Influence of the secondary phase LiTiOPO_4 on the properties of," *Solid State Ionics*, vol. 302, pp. 49–53, 2017.
- [82] P. O. Latp, D. H. Kothari, and D. K. Kanchan, "Effect of doping of trivalent cations Ga^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) system on Li^+ ion conductivity," *Phys. B*, vol. 501, pp. 90–94, 2016.
- [83] M. Shirpour, R. Merkle, and J. Maier, "Space charge depletion in grain boundaries of BaZrO_3 proton conductors," *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 304–307, 2012.
- [84] H. Aono, "High Li^+ Conducting Ceramics," *American Chemical Soc.*, no. 14, pp. 265–270, 1994.
- [85] K. Takada et al., "Lithium ion conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$," *Solid State Ionics*, pp. 241–247, 2001.
- [86] A. Mertens et al., "Superionic bulk conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 309, no. April, pp. 180–186, 2017.
- [87] B. Wu, S. Wang, J. E. Iv, and D. Z. Deng, "Interfacial behaviours between lithium ionconductors and electrode materials in various battery systems," *R. Soc. Chemistry*, pp. 15266–15280, 2016.

- [88] L. Al et al., “Electrochemistry Communications Grain boundary resistance of fast lithium ion conductors : Comparison between a lithium-ion conductive Li – Al – Ti – P – O-type glass ceramic and a,” *Electrochem. commun.*, vol. 14, no. 1, pp. 25–28, 2012.
- [89] P. Johnson, N. Sammes, N. Imanishi, Y. Takeda, and O. Yamamoto, “Effect of microstructure on the conductivity of a NASICON-type lithium ion conductor,” *Solid State Ionics*, vol. 192, no. 1, pp. 326–329, 2011.
- [90] X. Xu, Z. Wen, X. Yang, and L. Chen, “Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique,” *Materials Res. Bull.*, vol. 43, pp. 2334–2341, 2008.
- [91] S. D. Jackman and R. A. Cutler, “Effect of microcracking on ionic conductivity in LATP,” *J. Power Sources*, vol. 218, pp. 65–72, 2012.
- [92] K. Waetzig, A. Rost, U. Langklotz, B. Matthey, and J. Schilm, “An explanation of the microcrack formation in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 36, no. 8, pp. 1995–2001, 2016.
- [93] A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, “Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes,” *Nat. Publ. Gr.*, vol. 2, pp. 1–16, 2017.
- [94] W. U. Xianming, L. I. Runxiu, C. Shang, and H. E. Zeqiang, “Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -coated LiMn_2O_4 by wet chemical route,” *Rare Mater.*, vol. 28, no. 2, pp. 122–126, 2009.
- [95] E. Nakamura, A. Kondo, M. Matsuoka, T. Kozawa, M. Naito, and H. Koga, “for all-solid-state lithium-ion batteries by simple mechanical method,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, no. 3, pp. 825–829, 2016.
- [96] Z. Zhang et al., “A Self-Forming Composite Electrolyte for Solid-State Sodium Battery with Ultralong Cycle Life,” *Adv. Science News*, vol. 201601196, pp. 1–11, 2017.
- [97] Q. Zhang, X. Cheng, J. Huang, H. Peng, and F. Wei, “New Carbon Materials,” *Carbon N. Y.*, vol. 81, no. 14, p. 850, 2014.
- [98] S. S. Zhang, “Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions,” *J. Power Sources*, vol. 231, pp. 153–162, 2013.
- [99] Z. Li, Y. Huang, and L. Yuan, “Status and prospects in sulfur – carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium – sulfur batteries,” *Carbon N. Y.*, vol. 92, pp. 41–63, 2015.

- [100] L. Wang, Y. Wang, and Y. Xia, "Environmental Science A high performance lithium-ion sulfur battery based on a Li_2S cathode using a dual-phase electrolyte", *R. Soc. Chemistry*, pp. 1551–1558, 2015.
- [101] X. Yu, Z. Bi, F. Zhao, and A. Manthiram, "Polysulfide-Shuttle Control in Lithium-Sulfur Batteries with a Chemically / Electrochemically Compatible NASICON-Type Solid Electrolyte," *Adv. Energy Mater.*, 2016.
- [102] J. Bao, G. Armstrong, and P. G. Bruce, "An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst," *Power Sources*, vol. 174, pp. 1177–1182, 2007.
- [103] H. Li, Y. Wang, H. Na, H. Liu, and H. Zhou, "Rechargeable Ni-Li Battery Integrated Aqueous / Nonaqueous System," *Jack communications*, pp. 15098–15099, 2009.
- [104] J. M. Chem, Y. Lu, and J. B. Goodenough, "Rechargeable alkali-ion cathode-flow battery," *Materials Chem.*, pp. 10113–10117, 2011.
- [105] H. Zhou, Y. Wang, H. Li, and P. He, "The Development of a New Type of Rechargeable Batteries Based on Hybrid Electrolytes," *Mimreviews*, vol. 8568, pp. 1009–1019, 2010.
- [106] Y. F. and A. M. L. Li, X.hao, "Polyprotic acid catholyte for high capacity dual-electrolyte Li – air batteries w," *Physical Chemistry*, pp. 12737–12740, 2012.
- [107] V. A. Online, L. Li, S. Chai, S. Dai, and A. Manthiram, "Environmental Science performance mesoporous nanocatalysts," *R. Soc. Chemistry*, pp. 2630–2636, 2014.
- [108] S. Wang, Y. Ding, G. Zhou, G. Yu, and A. Manthiram, "Electrolyte in Lithium–Sulfur Batteries Durability of the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ Solid," *ACS Energy Lett.*, pp. 4–9, 2016.
- [109] C. Yang, J. Jiang, C. Karuppiah, and J. Jang, "LATP ionic conductor and in-situ graphene hybrid-layer coating on LiFePO_4 cathode material at different temperatures," *J. Alloys Compd.*, vol. 765, pp. 800–811, 2018.
- [110] X. Xu, Z. Wen, J. Wu, and X. Yang, "Preparation and electrical properties of NASICON-type structured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics by the citric acid-assisted sol–gel method," *Solid State Ionics*, vol. 178, pp. 29–34, 2007.
- [111] Y. Yoon, J. Kim, C. Park, and D. Shin, "The relationship of structural and electrochemical properties of NASICON structure $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ electrolytes by a sol-gel method," *Ceram. Process. Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 563–566, 2013.

- [112] R. Ramaraghavulu and S. Buddhudu, "Analysis of structural, thermal and dielectric properties of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ceramic powders," *Ceram. Int.*, vol. 37, pp. 3651–3656, 2011.
- [113] S. Duluard et al., "Lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ obtained via solution chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1145–1153, 2013.
- [114] E. Zhao, F. Ma, Y. Jin, and K. Kanamura, "Pechini synthesis of high ionic conductivity $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solidelectrolytes: The effect of dispersant," *J. Alloys Compd.*, vol. 680, pp. 646–653, 2016.
- [115] L. Al et al., "Microwave-assisted reactive sintering and lithium ion conductivity of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 378, no. November 2017, pp. 48–52, 2018.
- [116] E. C. Subbarao, "Solid Electrolytes and Their Applications," Plenum Press, 1980.
- [117] and Z. L. X.Xu, Z.Wen, Z. Gu, X.Xu, "Preparation of Nanostructured $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ Glass-Ceramics by a Citrate Process," *Chem. Lett.*, vol. 34, no. 4, pp. 512–513, 2005.
- [118] Y. Liang, Z. Lin, Y. Qiu, and X. Zhang, "Fabrication and characterization of LATP/PAN composite fiber-based lithium-ion battery separators," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 18, pp. 6474–6480, 2011.
- [119] J. C. Nes. C.Davis, A. L. Pertuit, "Kinetic Analysis of Crystallization in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ Glass Ceramics," *Am. Ceram. Soc.*, vol. 3266, pp. 3260–3266, 2016.
- [120] S. S. Berbano, I. Seo, C. M. Bischoff, K. E. Schuller, and S. W. Martin, "Formation and structure of $\text{Na}_2\text{S}+\text{P}_2\text{S}_5$ amorphous materials prepared by melt-quenching and mechanical milling," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 1, pp. 93–98, 2012.
- [121] X. Li, J. Liang, Y. Lu, Z. Hou, Q. Cheng, and Y. Zhu, "Sulfur-Rich Phosphorus Sulfide Molecules for Use in Rechargeable Lithium Batteries," *Angew. Chemie*, pp. 2937–2941, 2017.
- [122] X. Liu, J. Tan, J. Fu, R. Yuan, H. Wen, and C. Zhang, "Facile Synthesis of Nanosized Lithium-Ion-Conducting Solid with LiMn_2O_4 for Enhanced Cyclic Performance in Lithium Ion Batteries," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 6, pp. 4–11, 2017.
- [123] X. B. Zhu, T. S. Zhao, Z. H. Wei, P. Tan, and G. Zhao, "A novel solid-state $\text{Li}-\text{O}_2$ battery with an integrated electrolyte and cathode structure," *R. Soc. Chemistry*, pp. 2782–2790, 2015.

- [124] G. V Subba, V. R. Bobba, and S. Carbon, "Carbon coated nano- $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ electrode for non-aqueous hybrid supercapacitor," 2012.



ÖZGEÇMİŞ

Mine KIRBINAR 24.09.1995 de İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğretimini Pendik Atatürk Okulu'nda 2009'da ve lise eğitimini Türk Kızılayı Kartal Anolu Lisesi'nde 2013'de tamamladı. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Teknoloji fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve TÜBİTAK 1003 kodlu öncelikli alanlar çağrısındaki projeleri kapsamında projede görev aldı. Kendisi halen Sakarya Üniversitesi'nde proje asistanı olarak çalışmaktadır