

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KATI HAL Lİ İYON PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gül Nur BARUT

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Ediz ERCENK

Mayıs 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATI HAL Lİ İYON PİLLERİNİN ÜRETİMİ VE
ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gül Nur BARUT

Enstitü Anabilim Dalı

**: METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

**Bu tez 29/05/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile
kabul edilmiştir.**

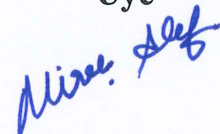
**Doç. Dr. Ediz
ERCENK
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr. Mehmet Oğuz
GÜLER
Üye**



**Doç. Dr. Miraç
ALAF
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.

Gül Nur BARUT

29.05.2019

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında bilgisinden ve tecrübelerinden faydalandığım, bana her türlü imkanı sağlayan değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Ediz ERCENK'e ve Sayın Doç. Dr. Mehmet Oğuz GÜLER'e teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Eğitim hayatım boyunca yanımda olan değerli arkadaşlarım Meltem YILDIRIM, Damla DÜZENLİ, Tuğba SATICI, Özge KAYA, Göknil GÜLPINAR, Zeynep YILDIZLI'ya teşekkür ederim. Üniversite hayatım boyunca yanımda bulunan Ömer SOYER, Mete GİDER, Hatice Kübra KUL'A teşekkür ederim.

Hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili annem Sümeyye BARUT'a, sevgili babam Ahmet BARUT'a ve sevgili ağabeyim Uğur Can BARUT'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTYUM İYON PİLLER	3
2.1. Giriş.....	3
2.1.1. Katı hal lityum iyon pil.....	5
2.1.2. Elektrot malzeme seçimi.....	7
2.1.3. Katı elektrotlar.....	7
2.1.4. Katı hal pillerin geliştirilmesindeki zorluklar.....	9
2.1.5. Katı hal lityum iyon pilin avantajları.....	10
2.2. Araştırmanın Önemi.....	13
BÖLÜM 3.	
NASICON YAPILI LATP.....	15
3.1. Giriş	15
3.2. Sentez Yaklaşımları	16

3.3. Yapı ve Morfoloji	20
3.4. İletim Özellikleri	24
3.5. İletken Mekanizma	26
3.6. LATP Yapıları ve Özelliklerini Etkileyen Temel Faktörler	28
3.6.1. Çeşitli öncüller	28
3.6.2. Sıcaklık	30
3.6.3. Alüminyum içindikiler	31
3.7. Özet	32

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
4.1. LATP Cam Seramiklerinin Sentezi	34
4.2. Karakterizasyon	36
4.2.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu	36
4.2.2. X-Işını toz kırınımı	37
4.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi	38
4.2.4. Galvanostatik çevrim testleri	39

BÖLÜM 5.

DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	40
5.1. Morfolojik İncelemeler	40
5.2. Faz Bileşimlerinin İncelenmesi	42
5.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon	43
5.4. Tam Hücre Testleri	44

BÖLÜM 6.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
6.1. Sonuçlar	48

6.2. Öneriler.....	49
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	58

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
Å	: Angstrom
C	: Galvanostatik döngü hızı
CV	: Çevrimsel Voltametri
DC	: Doğru Akım
DMC	: Dimetil Karbonat
EC	: Etilen Karbonat
EDS	: Elementel Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FE-SEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
Hz	: Hertz
LATP	: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-2x}(\text{PO}_4)_3$
LİP	: Lityum İyon Pil
LLT	: $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$
LLZO	: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$
Mm	: Mikrometre
nm	: nanometre
NMP	: 1-metil-2-prolidin
NZP	: $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$
PVDF	: Poliviniliden Florür
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ışınları difraksiyonu
V	: Voltaj

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Dünya çapında şarj edilebilir pil talebi.....	15
Şekil 2.2.	LİP'deki elektrokimyasal işlemin şeması.....	17
Şekil 2.3.	Li-ion pillerde kullanılan çeşitli anot ve katot malzemeleri için Voltaj-Kapasite.....	19
Şekil 2.4.	Katı-katı temas ara yüzeyinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü.....	20
Şekil 2.5.	Sıvı bir elektrolit bataryada (a) ve bir katı hal bataryada (b) elektrot/elektrolit ara yüzey şeması.....	22
Şekil 2.6.	Bir katı hal pilinin kalın bir elektrotundaki Li iyon transferinin gösterimi.....	22
Şekil 2.7.	Lityum dendrit büyümesinin şematik yapısı	23
Şekil 3.1.	$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (sol) 3 boyutlu, (sağ) 2-boyutlu projeksiyon yapısının şemaları.....	33
Şekil 3.2.	(x) Farklı alüminyum bileşimindeki LATP'nin XRD sonuçları. Sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen LATP'nin (a) XRD spektrumu ve (b) kafes parametreleri; katı hal reaksiyonu ile sentezlenen LATP'nin (c) XRD spektrumu ve (d) kafes parametreleri.....	34
Şekil 3.3.	Farklı yöntemlerle sentezlenen LATPO3 örneklerinin SEM görüntüleri. (a) ve (b) katı hal reaksiyonu; (c) birlikte çökeltme; (d) sol-jel.....	35
Şekil 3.4.	a, b $(NH_4)_2HPO_4$; c, d $NH_4H_2PO_4$; e, f H_3PO_4 kullanan LATP örneklerinin SEM görüntüleri.....	36
Şekil 3.5.	(a) $Al(C_3H_7O)_3$ ve (b) $Al(NO_3)_3$ kullanılarak sentezlenen LATP'nin Nyquist grafikleri.....	37

Şekil 3.6.	Farklı fosfor öncüleri (a) H_3PO_4 , (b) $NH_4H_2PO_4$, (c) $(NH_4)_2HPO_4$ kullanılarak sentezlenen LATP'nin Nyquist grafikleri.....	37
Şekil 3.7.	(a) $Al(C_3H_7O)_3$ ve (b) $Al(NO_3)_3$ ile sentezlenen LATP örneklerinin Arrhenius grafikleri.....	38
Şekil 3.8.	Fourier'in, $77 K^\circ$ ila $540 K^\circ$ arasında seçilen sıcaklık aralığında $Z=0$ nötron kırınım verisi olan xy düzleminde $LATPO_3$ haritaları....	39
Şekil 3.9.	LATP'nin lityum iyonlarının iletken yolunu gösteren kristal yapısı..	39
Şekil.3.10.	Farklı alüminyum öncülleri kullanılarak hazırlanan LATP'lerin XRD spektrumları. (a) $Al(C_3H_7O)_3$ ve (b) $Al(NO_3)_3$	41
Şekil 3.11.	Farklı fosfor öncülleri kullanılarak hazırlanan LATP'lerin XRD spektrumları. (a) $(NH_4)_2HPO_4$, (b) $NH_4H_2PO_4$, (c) H_3PO_4 , (d) LTP, (e) $AlPO_4$	41
Şekil 3.12.	Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş LATP'nin XRD spektrumları a) Birlikte çökeltme ile $LATPO_4$; b) Solüsyon kimyası ile $LATPO_3$	42
Şekil 3.13.	(A) $950^\circ C$, (b) $1000^\circ C$ de sinterlenmiş LATP tane yüzeylerinin SEM görüntüleri.....	43
Şekil 3.14.	Seçilen $Li_{1-x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.3, 0.4$) elektrolit sıcaklığında nötron kırınımının farklı Fourier haritaları.....	44
Şekil 4.1.	Sol-jel yöntemi ile LATP cam seramiklerinin sentezi.....	48
Şekil 4.2.	İki atomdan dağılmış bir dalganın girişim geometrisi.....	50
Şekil 4.3.	Bir elektrokimyasal Bode ve Nyquist diyagramında AC frekansının EIS tepkisi.....	51
Şekil 5.1.	(a) Amorf yapıdaki LATP tozu, (b) Kristalize LATP tozu, (c) Preslenmiş amorf yapıdaki LATP ve (d) kristalize LATP peletleri....	52
Şekil 5.2.	$800^\circ C$ 'de kalsine edilmiş LATP cam seramik tozlarının morfolojik incelemesi.....	53
Şekil 5.3.	$800^\circ C$ 'de işlem görmüş ve peletlenmiş LATP numunesinin kesit görüntüsü.....	53

Şekil 5.4.	800 °C’de işlem görmüş ve peletlenmiş LATP numunesinin X- Işınları kırınım desenleri.....	54
Şekil 5.5.	LATP cam seramiklerinden elde edilmiş empdans eğrisi.....	55
Şekil 5.6.	(a) NMC tabanlı serbest katot elektrotlarının üretimi; (b) Tez kapsamında üretilmiş tam hücrelerin şematik olarak gösterilmesi....	57
Şekil 5.7.	Li: LATP:(NMC+KNT+LATP) tam hücrelerinden elde edilmiş CV eğrisi.....	58
Şekil 5.8.	(a) 50 döngülük çevrim performansı testi, (b) galvanostatik şarj- deşarj testi.....	59

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Bazı temsili LATP sentez yöntemleri ve sonuçlarının özeti.....	19
---	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: Li-iyon piller, Katı elektrolit, LATP, NMC katot.

Günümüzde artan hava kirliliği ve doğal kaynakların tükenmesi; çevreci ve temiz alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesini zorunluluk haline getirmektedir. Bu konuda yoğun çalışmalar olmakla birlikte, mevcut araştırmaların odaklandığı yaklaşımların başında batarya sistemleri gelmektedir. Uzun yıllardır pek çok cihazda kullanılan klasik pil/batarya sistemlerinin daha büyük sistemlere (otomobil v.b.) adapte edilmesi için geliştirilmeleri ve daha verimli hale getirilmesi gerekmektedir. Bu noktada, Lityum-iyon pil sistemleri, yeni nesil araçlar için alternatif güç aktarma organları olma potansiyeline sahiptir. Yaklaşık kırk yıllık bir geçmişe sahip olan Li-iyon pil teknolojisi, otuz yıla yakın süredir ticari bir ürün olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar, sıvı elektrolitler yerine katı elektrolitlerin kullanımının avantajlarını ortaya koymuştur.

Katı hal elektroliti kullanılarak, pil ısı kaçağı veya tutuşmaya karşı güvenlidir ve ek bir güvenlik sistemine gerek duyulmaz. Bu nedenle, işlem maliyetini düşürürken daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu elde edilebilir. Bu tez çalışmasında; $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) katı elektrolit cam seramikleri geleneksel ergitme-döküm yöntemine alternatif olabilecek sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Elde edilen LATP malzemesinin karakterizasyonu ve pil performansı ticari NMC katotlar kullanılarak değerlendirilmiştir.

PRODUCTION AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SOLID STATE LITHIUM ION BATTERIES

SUMMARY

Keywords: Li-ion batteries, Solid Electrolyte, LATP, NMC cathode.

Increasing air pollution and depletion of natural resources; It makes the development of environmentally friendly and clean alternative energy resources imperative. Although there are intensive studies on this subject, the main focus of current research is on battery systems. For many years it has to be developed and more efficient to adapt conventional battery / battery systems used on many devices to larger systems (automobile, etc.). At this point, Lithium-ion battery systems have the potential to be an alternative powertrain for new generation vehicles. Li-ion battery technology, which has a history of nearly forty years, has been used as a commercial product for nearly thirty years. Studies to develop these systems have demonstrated the advantages of using solid electrolytes instead of liquid electrolytes.

Using solid state electrolyte, the battery is safe against heat leakage or ignition and no additional safety system is required. Therefore, a higher volumetric energy density can be obtained while lowering the processing cost. In this thesis; $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) solid electrolyte glass ceramics were synthesized by the sol-gel method which may be an alternative to the traditional melting-casting method. The characterization and battery performance of the obtained LATP material were evaluated using commercial NMC cathodes.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Lityum-iyon pil (LİP), bir tür şarj edilebilir enerji depolama sistemi anlamına gelir. Araştırmacılar 1980'lerde yeniden şarj edilebilir lityum iyon pilleri geliştirmeye çalıştı. 1991 yılında, SONY ilk ticari lityum iyon pili piyasaya sürdü. O zamandan beri, lityum iyon pil Ar-Ge ve pil endüstrisindeki gelecek vaat eden teknoloji haline geldi. Olağanüstü performansı nedeniyle, Lityum iyon piller kısa süre sonra diğer birçok tipte pili geride bıraktı ve pil pazarında baskın hale geldi. Şimdi Lityum iyon piller, Mikro Elektromekanik Sistemlerden, cep telefonları ve tabletler gibi orta ölçekli tüketici elektroniği boyutlarına, elektrikli otomobillere ve büyük enerji depolama sistemlerine kadar gittikçe daha çeşitli uygulamalar için standart güç kaynağıdır [1-2].

Li-iyon piller kimyasal reaksiyonlar, yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerinde enerji depolamak için kullanılırlar. Li-iyon pillerinin fosil yakıtların yerine geçen yenilenebilir enerji kaynaklarının arasında en güçlü alternatif olduğuna inanıldı. Ayrıca, akıllı telefonların ve elektrikli arabaların kullanımının yükselmesiyle iletişim ve taşımacılığın gelişimine katkıda bulunurlar. Bununla birlikte, 1991 yılında Li iyon piller kullanılmaya başladığından beri, kullanıcıların yaralanmasına neden olan bir alev nedeniyle Li iyon pili kullanılan telefon ve dizüstü bilgisayarlar geri çekildi. Yüksek enerji yoğunluğuna ve enerji depolama sistemlerine uygun kapasiteye sahip Li iyonu, araştırılan diğer tüm negatif elektrot malzemelerine karşılaştırıldığında düşük atom ağırlığıyla neredeyse benzersizdir [3].

Tipik Li-iyon pilleri üç ana bileşenden oluşur. Bunlar pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot) ve iki elektrot arasındaki elektrolittir. Deşarj sırasında, her bir lityum atomundan elektronlar düşerken; elektrolit boyunca anot içine gömülü lityum iyonları katota doğru hareket eder. Elektronlar negatiften pozitif elektrotlara doğru hareket eder ve bu nedenle akım akar. Bu arada, lityum-iyon elektrolit sırasında

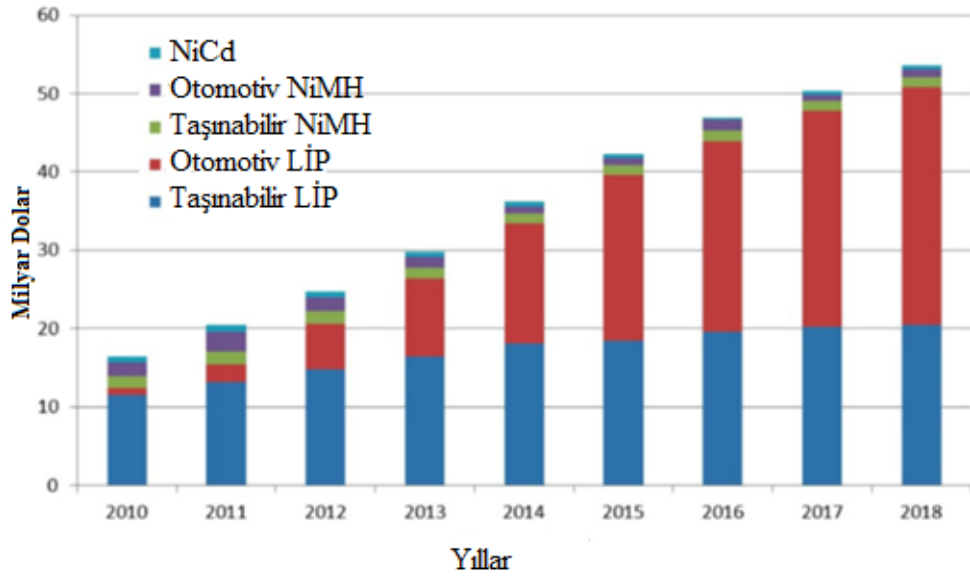
katoda doğru göç eder. Şarj durumunda dışarıdan gelen elektrik güç kaynağı, akımları ters yönde (negatiften pozitif) zorlar ve lityum-iyon pozitiften negatife geçiş yapar. Sonuç olarak, enerji negatif elektrotta depolanır [4].

Bir pil enerjiyi serbest bıraktığında, lityum iyonları anottan elektrolit yoluyla katoda geçer. Bu noktada, daha iletken elektrolit daha iyi pil performansı üretir. Bu nedenle, katı hal Li iyon pillerle ilgili umut verici şey; ağır ve bazı durumlarda tehlikeli sıvı elektrolitlerin daha hafif, daha çok yönlü katı bir alternatifleriyle değiştirilmesidir. Her ne kadar sıvılara kıyasla iletkenliği yüksek olan katı bir elektrolit bulmak zor olsa da katı elektrolit piller daha güvenlidir çünkü yanıcı bileşenler çıkarılır ve karbon bazlı anotların lityum metal ile değiştirilebileceği daha fazla güç sağlar. Bu daha az ağırlık ve maliyetle daha yüksek enerji yoğunluğuna ve çevrim ömrüne yol açar [3]. Lityum, 3860 mAh/g gibi yüksek enerji kapasitesine sahip olması nedeniyle en hafif metal ve en az yoğun katı elementtir. Li aynı zamanda en elektropozitif elementtir; örneğin standart hidrojen elektrotuna karşı 3.04 V [1]. Diğer şarj edilebilir pil türlerine kıyasla daha yüksek enerji kapasitesi sayesinde, Li-iyon piller, özellikle taşınabilir elektrikli cihazlar için, geniş alanlarda ana güç kaynakları olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte geleneksel LİP' in yeni nesil uygulamalar için halletmesi gereken dezavantajlar vardır. En çok üzerinde durulan dezavantajlarından biri güvenlik özelliğidir. Geleneksel Li-iyon pillerdeki elektrolit malzemeleri sıvı haldedir ve bu malzemeler son derece yanıcıdır. Bu nedenle, kullanım şekline bağlı olarak oluşan pillerdeki hasarlar pilin patlaması gibi hayati tehlike yaratabilecek sonuçlara neden olabilir [4]. Bu tehlikeli durumlar lityum-iyon piller için katı elektrolitlerin, sıvı elektrolitlerin yerini kullanılmasının daha uygun olduğu düşünüldü. Birçok yönden, tüm katı hal yapıları, enerji depolama ve dönüşümünün genel performansını arttırmaktadır [5-6].

BÖLÜM 2. Li İYON PİLLER

2.1. Giriş

1991 yılında Sony tarafından yapılan Li-iyon pil ticareti, pil teknolojisindeki köklü bir değişikliğe sebep oldu. Yüksek enerji yoğunluğu ve uzun kullanım ömrü sayesinde bu piller, tüm pil pazarına hızla hakim olmaya devam etmektedir. Ayrıca elektrikli araçlara güç sağlamada liderdirler. Şekil 2.1. özellikle otomotiv uygulamaları için Li-ion pil pazarındaki geçmiş ve gelecekteki büyümeyi göstermektedir. Bu sırada NiCd ve NiMH'ye olan talebin azalması beklenmektedir [7].



Şekil 2.1. Dünya çapında şarj edilebilir pil talebi [8].

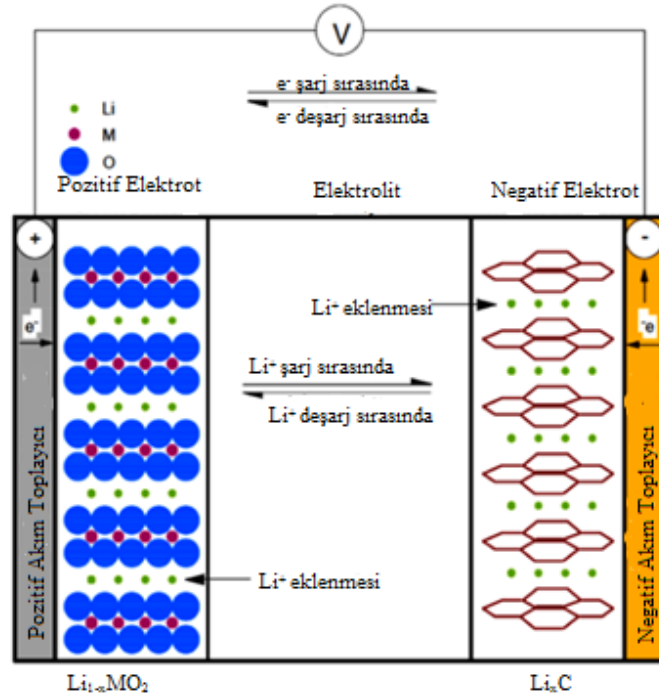
Diğer şarj edilebilir pil türleri gibi, şarj edilebilir lityum iyon piller, sırasıyla şarj ve deşarj sırasında elektrik enerjisi depolayabilen ve serbest bırakabilen cihazlardır. Tipik bir şarj edilebilir LİP üç bileşene sahiptir: katotlar, anotlar ve elektrolitler. Katotlar (pozitif elektrot) oksidan maddelere dayanır. Tipik katod malzemeleri

arasında lityum oksit kimyasal bileşikleri (LiMO), (örneğin, LiCoO₂, LiNiO₂, spinel LiMn₂O₄) veya fosfatları (LiMPO₄), (örneğin LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄) bulunur [8].

Anotlar (negatif elektrot) indirgeyici maddelere dayanır. Lityum metali uygun bir anot materyalidir, ancak lityum dendrit problemi nedeniyle ek bileşimlere yedek olarak kullanılır. Karbonlu materyalin [9] yüksek düzeyde geri dönüşümlü lityum iyon ekleme-ayırma kabiliyeti sayesinde, SONY'nin yüksek performanslı LİP'i, anot materyali olarak grafit ve katod materyali olarak LiCoO₂ kullanılarak yapılmıştır. Günümüzde, ticari LİP'ler hala anot malzemesi olarak grafit kullanılmaktadır.

Elektrolit, anot ve katodu birbirinden ayıran ortamdır ve lityum iyonları için bir akış yolu sağlar. Geleneksel sıvı elektrolitler, organik çözücü içinde çözülmüş lityum tuzundan (örneğin, LiPF₆, LiClO₄) oluşur. Tipik bir çözücü gerekli bir bileşen olarak etilen karbonat (EC), dimetil, dietil, etil-metil karbonatlar (DMC, DEC ve EMC) vb. ve Dialkil karbonatları içerir [10].

Şarj sırasında, lityum iyonları katot malzemesinden ayrışır ve elektrolit boyunca anot malzemesine karışır, böylece enerji depolanır. Boşalırken, işlem tersine döner ve iyonlar anottan katoda geri döner, elektronlar dış devrede katoddan anota ters yönde hareket eder [11].



Şekil 2.2. LİP'deki elektrokimyasal işlemin şeması [11].

Bir lityum iyon pilin çalışma mekanizması Şekil 2.2.'de açıklanmaktadır. Şemada, $LiMO_2$ metal oksit pozitif materyali temsil eder, C karbonlu negatif materyallerdir [11].

2.1.1. Katı hal lityum iyon pil

Katı hal lityum-iyon pil, geleneksel LİP'in güvenlik sorununa bir çözüm olarak önerilmiştir. Katı hal pilleri, sıvı elektrolit malzemeler yerine iletken katı elektrolit malzemeler kullanmaktadır. Bu değişimin en büyük yararı, katı elektrolitlerin fiziksel şok, suyla temas ve kısa devre gibi zorlu koşullarda alev çıkmasına karşı güvenli olmalarıdır. Güvenlik problemini çözerek, paketlenme için üretim işlemlerini kolaylaştırırken tasarım çeşitliliği de arttırılabilir. Bu nedenle, düşük üretim maliyetinin yanı sıra daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilebilir. Bu özellik sayesinde, katı hal lityum iyon piller, gelecek nesillerin pil sistemi için en umut verici pil tipi olarak kabul edilmektedir. Günümüzde, katı hal Li iyon pil tekniğinde var olan teknik zorlukları çözmek için birçok araştırma grubu çalışmaktadır.

Katı hal Lityum iyon pil için zorlukların çoğu elektrolit-elektrot ara yüzeyinde ortaya çıkmaktadır. Katı elektrolit, sıvı elektrolitle yer değiştirdikçe; temas kurulurken katı parçacıklar elektrotların arasına yerleştirilir. Sonuç olarak, temas elektrotlar arasındaki nokta-temas halindeyken, sıvı elektrolit için yüzey temas halindedir. Bu nedenle, Li-iyonların aktarıldığı kanallar sınırlıdır. Sonuç olarak, elektrotlar ve katı elektrolit arasında iyon transferlerini ve akımı engelleyen büyük ara yüzey direnci üretilir [12].

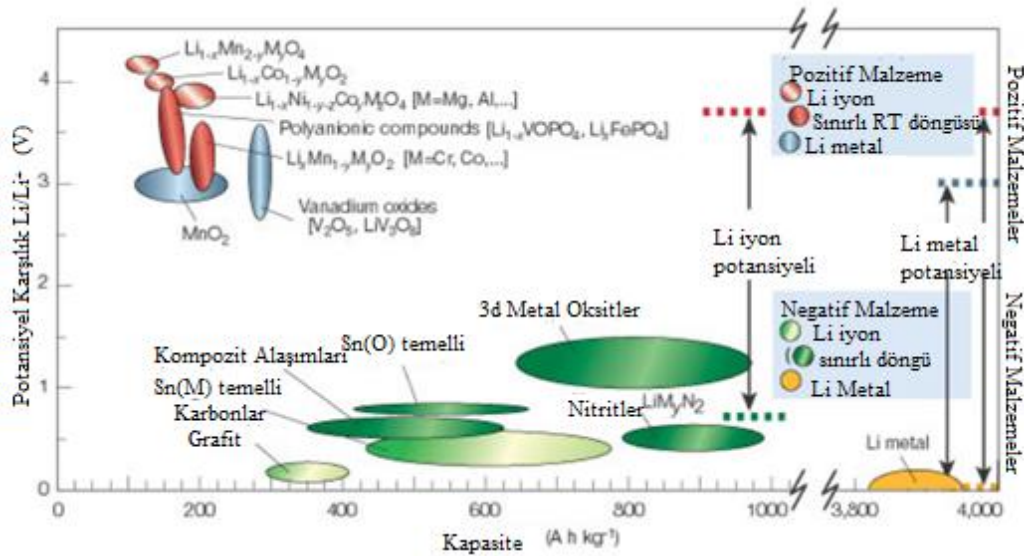
Halen, sıvı elektrolitler, lityum-iyon pillerde kullanım için baskın elektrolittir, çünkü yüksek iyonik iletkenlik, yüksek kapasiteli elektrotlarla kusursuz temas alanı ve şarj/deşarj döngüleri sırasında elektrotların boyut değişikliklerinin uyumu gibi bir takım avantajlar sağlar. Bununla birlikte, sıvı elektrolitler son derece yanıcı ve tehlikelidir. Sıvı lityum-iyon pillerin termal kaçağı patlamaya neden olabilir. Bu nedenle sıvı elektrolit içeren pillerin, sıvıyı güvenli bir şekilde kapatmak ve güvenlik sorunlarını önlemek için ekstra güvenlik katmanları ve cihazları içermesi gerekir. Bu ekstra güvenlik katmanları ve cihazları, pillerin toplam enerji yoğunluğuna ilave ağırlık olarak yüklenir. Ayrıca, sıvı elektrolit piller özellikle yüksek sıcaklık ortamlarında çözücü sızıntısı ve kendiliğinden hızlıdeşarj gösterir. Günümüzün mevcut pilleri, performansları benzersiz olduğundan, güvenlik sakıncalarına rağmen bu tehlikeli sıvı elektrolitleri içerir. Pillerin daha yüksek güvenlik derecesine sahip olması için, sıvı elektrolitlerin yanıcı olmayan katı elektrolitlerle değiştirilmesi gerekir.

Son araştırmalar, lityum-iyon piller için katı elektrolitlerin, yanıcı sıvı elektrolitlerin yerini almasının daha uygun olduğunu gösterdi. Katı elektrolitler, mükemmel kimyasal ve fiziksel dengesinin yanı sıra mükemmel raf ömrü gibi sıvı elektrolitlere göre bir takım avantajlara sahiptir. Ek olarak, katı elektrolit kullanan piller, ilave pil katmanlarının ve cihazların kullanılmasını gerektirmez, bu da pillerin toplam enerji yoğunluğunun üretimden sonra yüksek kalmasını sağlar. Ayrıca, yalnızca lityum iyonları katı elektrolitlerde hareketlidir, bu durum istenmeyen yan reaksiyonların sayısını ve performans kaybını veya güvenlik sorunlarına neden olabilecek elektrolitlerin ayrışmasını azaltır.

Malzeme bilimcileri ve pil araştırmacıları için asıl zorluk; güvenli, düşük maliyetli ve ölçeklenebilirliği korurken yüksek enerji yoğunluğu sağlayan bir batarya yapısı geliştirmektir [13].

2.1.2. Elektrot malzeme seđimi

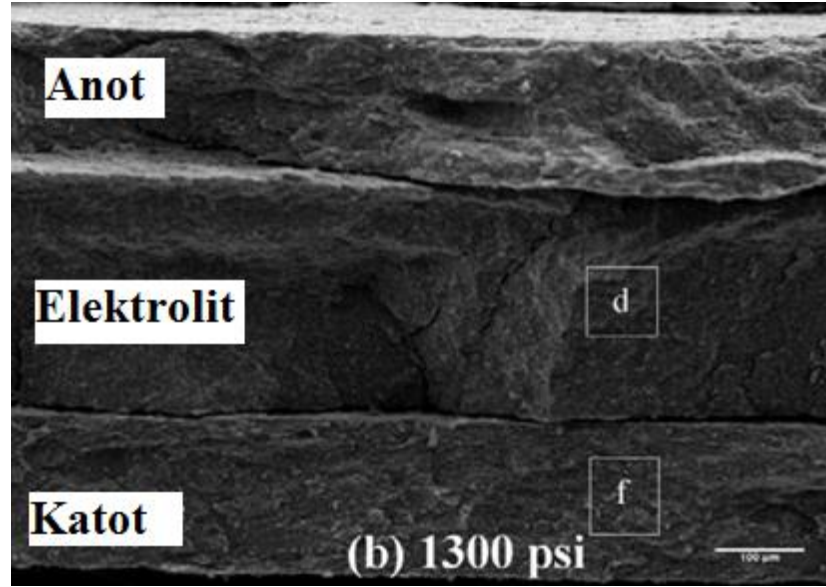
Tipik olarak, negatif elektrot, grafit karbona dayanmaktadır ve pozitif elektrotlar, yüksek voltajlı lityum geçiş metali oksitlerine dayanmaktadır. Elektrolit tipik olarak sulu olmayan polar çözücüler içinde çözülmüş lityum tuzundan oluşur. Şekil 2.3. mevcut Li iyon pillerde kullanılan çeşitli anot ve katot malzemelerinin voltaj ve kapasite planını göstermektedir. Şekil 2.3.'den anlaşılmaktadır ki, yüksek voltajlı bir Li-iyon hücresi elde etmek için, tablonun altından bir negatif elektrot ve tablonun üstünden bir pozitif elektrot seğilmesi gerekir. Benzer şekilde, yüksek enerjili (kapasite ve voltaj) hücre için malzemeler en sağ uçlardan (üst ve alt) seğilmelidir [14].



Şekil 2.3. Li-ion pillerde kullanılan çeşitli anot ve katot malzemeleri için Voltaj - Kapasite [5].

2.1.3. Katı elektrotlar

Katı elektrolit, tüm katı hal lityum iyon pillerin yapılmasına umut verici bir alternatif olsa da, uygulama ve ticarileştirmesini engelleyen birkaç önemli sorun vardır.



Şekil 2.4. Katı-katı temas ara yüzeyinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü [15].

İlk olarak, katı elektrolitler, sıvı elektrolitler kadar iletken değildir. Herhangi bir yeni lityum iyon iletken malzeme keşfedilmeden önce, bu sorunun birkaç çözümü vardır. İlk olarak, elektrolitin iletkenliği, lityum dendriti durdurmak için mekanik gerilmeyi kaybetmeden inceltmesi suretiyle telafi edilebilir. Ohara, asgari kalınlığı $\sim 30 \mu\text{m}$ 'den az olan katı cam seramik lityum iyon iletken geliştirmiştir [16]. İkincisi, katı elektrolit daha yüksek sıcaklıklarda kabul edilebilir bir iletkenliğe sahiptir [17]. Bu, normal bir motor tarafından daha yüksek bir sıcaklığın sağlanabileceği hibrit motorlu araçlarla uyumludur.

İkinci olarak, zayıf katı-katı temas, sert cam seramik veya seramik elektrolitler için asıl zorlu konudur. Şekil 2.4., mevcut boşlukları görebildiğimiz katı-katı ara yüzeydeki SEM yapısını göstermektedir [15]. Olumlu katı-katı ara yüzey teması sağlamak için farklı yöntemler araştırılmıştır. Bunlar bir ara-ortam katmanının biriktirilmesini [18-19] elektrolitin heteroepitaksiyal büyümesini [20] veya ara yüzey nano-yapı sistemi modifikasyonunu [11] içerir.

Üçüncü olarak, çevrim sırasında elektrotların hacim değişimlerinin nasıl etkili bir şekilde yerine getirileceği problem olmaya devam ediyor. Grafit ve silikon anotların ana maddesi için hacim değişimi doğal bir olaydır. Çünkü şarj ve deşarj işlemi sırasıyla % 10 ve % 400 hacim değişikliklerine neden olmaktadır [21].

Özetle, ara yüzey empedansını en aza indirmek için ara yüzeylerin kimyasal, elektrokimyasal ve mekanik kararlılığı esastır. Elektrot ve elektrolit arasındaki katı / katı ara yüzeyde kararlı elektrokimyasal özelliklere sahip yakın bir temas, batarya performansını arttırmada anahtardır [15].

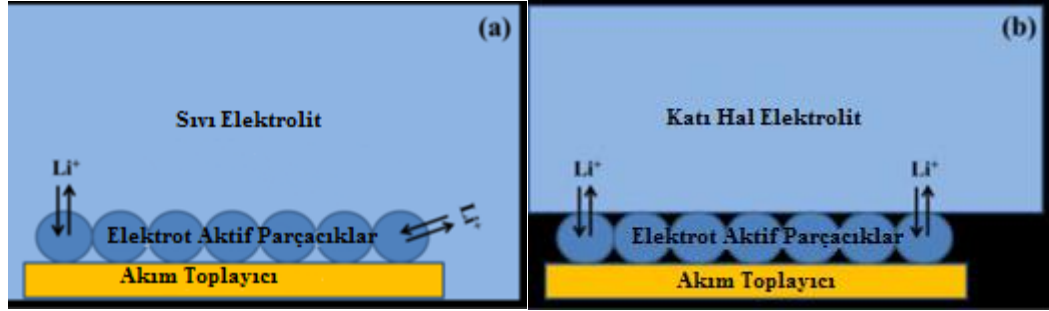
2.1.4. Katı hal pillerin geliştirilmesindeki zorluklar

Katı hal Li iyon pilleri kullanmanın önündeki en büyük engel, pil kapasitesini ve çevrim ömrünü güçlü bir şekilde etkileyen büyük hücre direncidir. Direnç katı elektrolit, elektrot / elektrolit ara yüzleri ve elektrotlardan gelir.

Çoğu katı elektrolitin RT iletkenliği 10^{-3} ile 10^{-8} Scm^{-1} aralığındadır. Düşük iletkenlik, büyük bir direnç sağlayacaktır. Yüksek iyonik iletkenlik sağlayabilen yeni katı elektrolit malzemelerini keşfetmeye yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Mevcut birçok katı elektrolit malzemesi için, direnci azaltmanın en etkili yolu elektrolit kalınlığını azaltmaktır. Bu nedenle ince film mikro pillerde katı elektrolitler yaygın olarak uygulanır.

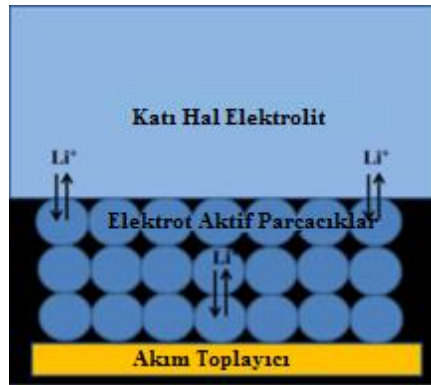
Hücre direncinin bir başka kaynağı elektrot / katı elektrolit ara yüzeylerindedir. Katı hal pilindeki elektrot / elektrolit ara yüzeyleri, sıvı elektrolit pil içindeki ara yüzeylerden çok farklıdır. Şekil 2.5.(a)'da belirtildiği gibi, elektrot parçacıkları sıvı elektrolit içine daldırılır, bu sayede Li iyonları sıvı elektrolitle değiştirmek için geniş alanlara sahip olurlar. Ancak katı hal pilde, lityum iyon transfer alanı çok sınırlıdır. Örneğin, elektrot küresel tanecikler içeriyorsa, parçacıklar sadece katı elektrolitle nokta temaslarına sahip olabilir (Şekil 2.5.(b)). Li transfer bölgeleri bu şartlar altında çok küçüktür. Dolayısıyla, katı hal pildeki ara yüz direnci, sıvı elektrolit pildeki değerden çok daha büyüktür.

Ayrıca, çevrim devam ettikçe, elektrot ara yüzeyde bir kopma sorunu ile sonuçlanabilecek hacim veya yapı değişikliklerine sahip olacaktır. Kopma temas alanını daha da azaltır ve ara yüzey direncini artırır. Ara yüzey direncini azaltmak ve çevrimlerle küçük ara yüzey direncini sağlamak için uygun bir yöntem bulmak katı hal pillerin geliştirilmesinde zorluklardır.



Şekil 2.5. Sıvı bir elektrolit bataryada (a) ve bir katı hal bataryada (b) elektrot / elektrolit ara yüzey şeması [23].

Elektrotlar kalınlaştıkça, elektrotlardan dirençler verilecektir. Sadece katı elektrolite yakın parçacıklar, Li iyonları katı elektrolitle doğrudan değiştirebilir. Parçacıklar katı elektrolitten uzaksa, sadece yakındaki parçacıklar ile iyon değiştirebilirler (Şekil 2.6.). Eğer aktif elektrot malzemesi tamamen kullanılacaksa şarj ve deşarj sırasında Li iyonların tüm elektrot tabakası boyunca yayılması gerekir. Birçok durumda, elektrotlardaki Li iyon difüzyon hızı, katı elektrolitteki difüzyon hızından daha düşüktür. Bu nedenle, elektrottaki yavaş Li difüzyon hızı büyük bir direnç sağlar. Bu sorunun üstesinden gelmek için, elektrotların kalınlığı genellikle çok ince olması sağlanmaya çalışılır. Buradaki sorun: elektrot filmi kalınlığı azaltıldığında, katı hal pilinin kapasitesini azaltır [22].



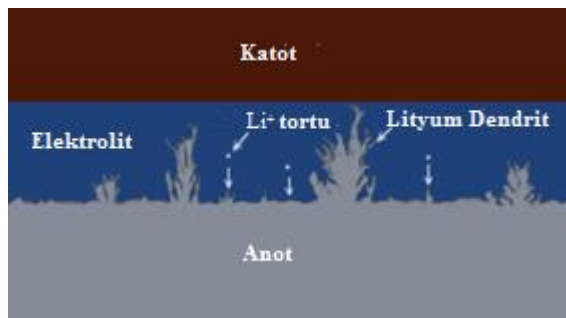
Şekil 2.6. Bir katı hal pilinin kalın bir elektrotundaki Li iyon transferinin gösterimi [22].

2.1.5. Katı hal lityum iyon pilin avantajları

Bugün araştırmacılar, Lityum iyon pillerin performanslarını, elektrikli araçların zorlu şartlarını yerine getirmek için iyileştirmeye çalışmaktadır. Bununla birlikte,

geleneksel ticari Lityum iyon pillerin, tamamı sıvı elektrolitle ilgili çeşitli doğal dezavantajları vardır.

İlk olarak, geleneksel Lityum iyon pillerin güvenliği ve sağlamlığı kabul edilemez. Pillerin cep telefonlarında veya dizüstü bilgisayarlarda kendiliğinden tutuşması veya patlaması halkın dikkatini çekti. Çoğunlukla sert koşullarda çalıştırılması gereken elektrikli yol araçlarının pilleri için güvenilirlik ve kötü şartlarda kullanım toleransı daha önemli hale gelir. Zaman zaman yapılan bazı hatalar nedeniyle ya da kötü kullanım şartları altında, mekanik kötüye kullanım (ezilme, sızma, şok), elektriksel kötüye kullanım (kısa devre, aşırı şarj, aşırı deşarj) veya termal kötüye kullanım (dış/iç kaynaklardan aşırı ısınma) pilin arızalanmasına sebep olabilir [23,24]. Bu koşullar, yüksek derecede yanıcı sıvı elektrolitin varlığı nedeniyle geleneksel bir batarya için özellikle tehlikelidir. Bu piller; kötü kullanım ortamları yüzünden pilin ürettiği iç ısıyı tetiklediği, ekzotermik reaksiyonlar zincirini başlattığı ve kendiliğinden yanmaya neden olan gerekli eşik sıcaklığına eriştiği için tehlikeli bir “termal kaçak” durumuna geçme eğilimindedir [25,26]. Aynı zamanda, bu sızıntıyı önlemek için, yüksek derecede yanıcı sıvı elektrolitin, genellikle paslanmaz çelikten yapılan sert bir pil kabında iyice kapanması gerekir. Bu durum da basıncın artmasına neden olabilir. Sonuç olarak termal kaçak gerçekleştiğinde, sonunda patlama gerçekleşebilir [27].



Şekil 2.7. Lityum dendrit büyümesinin şematik yapısı [11].

İkinci olarak, sıvı elektrolit, anot malzemesi olarak lityum metalinin uygulanmasını sınırlar. Lityum metal “nihai anot malzemesi” olarak kabul edilir, çünkü standart hidrojen elektrotuna karşı en elektropozitif elementtir. Ayrıca, karbon bazlı anottan (372 mAhg^{-1}) yaklaşık 10 kat daha fazla (3800 mAhg^{-1}) kapasite sağlayabilir [14].

Bununla birlikte, lityum metalinin dendrit büyümesi sıvı elektrolit Lityum iyon pillerinin bu değişimini engellemektedir. Yaygın olarak kullanılan sıvı elektrolit sistemlerinde, lityum dendritlerin oluşumu, lityum iyon biriktirme çözülme işlemlerinin düzgün olmayan bir düzende gözlemlendiği, sıvı elektrolit ve lityum metal arasındaki ara yüzey dengesizliği ve homojensizlikten kaynaklanmaktadır [28]. Lityum dendrit nükleat daha sonra lityum anottan üretilir ve dendrit, polipropilen (PP) ve polietilen (PE) ayırıcıya nüfuz edene ve pozitif elektrot ile temas edinceye kadar, şarj aşamasında ağaç benzeri bir yapıda büyümeye devam eder. Bu durumda, bataryanın arızalanmasına, çok fazla ısı üretmesine ve sıvı elektrolitin tutuşmasına veya bataryanın patlamasına neden olabilecek şekillerde bataryada kısa devre meydana getirir. Şekil 2.7., şematik lityum dendritlerin büyümesidir.

Tamamen katı hal lityum iyon piller, yüksek derecede yanıcı organik sıvı elektrolitin katı elektrolit ile yerinin değiştirilmesiyle sıvı elektrolitteki sorunların üstesinden gelmek için umut verici bir strateji sunar. İncelenen iki ana katı elektrolit malzemesi türü vardır: katı inorganik elektrolit (örneğin, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ (LLT), $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{1-2x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), vb.) ve polimerik elektrolit (örneğin, poli (etilenoksit) (PEO) polimer matrisinde çözülmüş lityum tuzu). Bu katı elektrolit malzemelerinin, sıvı elektrolitle karşılaştırıldığında çeşitli avantajları vardır.

Sıvı elektrolit ile ıslatılmış PP(polipropilen) ve PE(Polietilen) ayırıcılarının aksine, inorganik seramik elektrolit, lityum dendrit büyümesini iki yönde durdurabilir veya bastırabilir. Bir yandan, cam seramik veya seramik elektrolit, lityum dendritlerin büyüme yolunu fiziksel olarak engellemek için yüksek mekanik dirence sahiptir [29]. Diğer yandan, inorganik seramik elektrolitlerin çoğu, katottaki lityum metal anot veya oksitleyici faktör ile uyumluluk sağlayan geniş elektrokimyasal dengeye sahiptir [17]. Örneğin, LLZO aynı anda yüksek iyonik iletkenliğe ve yüksek kararlılığa sahip yeni bir seramik elektrolittir [30]. Çoğu katı hal elektrolitinin 5V'den daha büyük elektrokimyasal hücreleri olduğundan, bataryanın voltajını ve güç yoğunluğunu daha da arttırmak için daha yüksek bir katot voltajı kullanılabilir [31]. Ayrıca, katı elektrolit bazlı Lityum iyon piller, pil kabının tasarımını basitleştirerek güç yoğunluğunu da artırabilir; yani, geleneksel sert metal kabı, vakumlanmış bir 'hafif plastik' torba tasarımıyla değiştirilerek pil ağırlığı azaltılabilir.

Bu pil maliyetini düşürür, aynı zamanda şekil tasarım esnekliğini geliştirir ve agresif ortamlarda dayanıklılığı artırır [6]. Bu torba pil tasarımı ayrıca kabın içinde basınç birikmesini önler, böylece patlama ihtimalini ortadan kaldırır [32]. Son olarak, katı elektrolit ayrıca anot ve katot tarafında organik ve sulu elektrolitlerin uygulanmasını sağlar. Bu, teorik güç yoğunluğunu önemli ölçüde artıran, lityum hava pilinin tasarım prensibidir [33]. Katı elektrolit, pil voltajını ve güç yoğunluğunu en üst düzeye çıkarabilen anot olarak lityum metal kullanımını ve önemli miktarda arttırılmış kapasiteye sahip oksitleyici gazların (örneğin, hava) kullanılmasını sağlar [11]. Bununla birlikte, geleneksel Lityum iyon pillere kıyasla, hem elektrot hem de elektrolitle ilgili birkaç sorun nedeniyle lityum hava pillerinin performansı hala çok sınırlıdır [34].

Özetle, yanıcı sıvı elektrolitleri katı elektrolitlerle değiştirerek, katı hal Lityum iyon piller çalışma parametrelerini (örneğin daha yüksek sıcaklık, daha yüksek voltaj gibi) gelişmiş güvenlik dayanıklılığı ve sağlamlığı ile genişletebilir. Ayrıca, katı hal Lityum iyon piller lityum dendrit büyümesini baskılayabilir, pil tasarım esnekliğini geliştirebilir ve bu nedenle güç yoğunluğunu artırabilir. Sonuçta, katı hal Lityum iyon piller elektrikli taşıt uygulamaları için umut vaat eden bir güç stratejisi sağlayabilirler [13].

2.2. Araştırmanın Önemi

Lityum-iyon pil sistemi, yeni nesil araçlar için alternatif güç aktarma organları olma potansiyeline sahiptir. Başarılı bir şekilde geliştirilirse, dünya genelinde 7 milyon elektrikli aracın tescilli olması bekleniyor. Bu yüzden, sadece otomotiv endüstrisi değil, aynı zamanda tüm dünyadaki ulusal hükümetler, içten yanmalı motorlu taşıtların yerine geçmesi beklenen gelişmiş enerji depolama sistemi üzerine araştırmalar yürütmektedir. Projelerin en önemli amaçlarından biri, performansı arttırırken ve kullanılabilir enerji başına maliyeti düşürerek pil sistemlerinin güvenliğini arttırmaktır.

Katı hal elektroliti kullanılarak, pil ısı kaçağı veya tutuşmaya karşı güvenlidir ve ek bir güvenlik sistemine gerek duyulmaz. Bu nedenle, işlem maliyetini düşürürken daha yüksek hacimsel enerji yoğunluğu elde edilebilir. Dahası, 3 boyutlu baskı üretim tekniği esneklik tasarlamayı mümkün kılar ve geniş çapta pil üretimi için yeterlidir. Bu nedenle, pil endüstrileri pilin verimliliğini artırabilir. 3 boyutlu baskı tekniği ile tüm katı hal lityum-iyon bataryaları için fabrikasyon yönteminin çalışılması ve geliştirilmesi, geleceğin ihtiyaç duyduğu taleplerde çığır açacak olması önemlidir [3].

BÖLÜM 3. NASICON YAPILI LATP

3.1. Giriş

LATP' nin tüm katı hal Li-iyon piller içinde bütün NASICON tipi lityum iyon iletkenler arasında en iyi adaylardan biri olduğu kanıtlanmıştır [35].

LATP, eriyik söndürme(melt-quenching) ve katı çözelti yöntemleri kullanılarak hazırlanmıştır [36,37]. Bu yöntemler 1200 C'nin üzerinde yüksek sıcaklıkta işlem gerektirir. Enerjiyi korumak için, düşük sıcaklıklı bir hazırlama işlemine ihtiyaç duyulmuştur. Sol-gel yöntemi düşük sıcaklıklarda inorganik materyaller hazırlamamızı sağlar [38]. Bazı araştırma grupları sol-gel yöntemiyle LATP'yi hazırlamayı başardılar. Bununla birlikte, sol-gel yöntemi kullanılarak LATP'nin hazırlanmasına ilişkin sistematik bir araştırma henüz rapor edilmemiştir. Örneğin, Takada ve diğerleri, LATP'yi hazırlamak için LiOC_2H_5 , $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ve $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{3-x}$ kullandı [39]. Bununla birlikte, Xu ve arkadaşları, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, LiNO_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 'ten [40] hazırlanan LATP'nin elektrokimyasal özelliklerini bildirmiştir. Bu önceki çalışmaların tümü, farklı başlangıç materyalleri ve hazırlama koşulları kullanılarak yapılmıştır [38].

Genel formül $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 'nin NASICON yapısına sahip olan lityum titanofosfatlar, yüksek lityum iyon iletkenlikleri için tüm katı hal lityum iyon pillerde kullanım için aday malzemelerdir [41, 42].

Na-süper iyonik iletken (NASICON) ailesine ait seramiklerin yüksek iyonik iletkenlik gösterdiği bilinmektedir. Bu materyal grubundaki en ünlü üye Hagman ve arkadaşları tarafından 1968'de araştırılan $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ 'tür (M = Ge, Ti veya Zr). Sodyum iyon ileten bir katı elektrolit [43, 44] olarak kabul edilen $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZP)

ile ilgili olarak, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bileşiminden türetilen sistemler yaygın olarak lityum iyonlarının [45, 46] hareketini ve göçünü sağlayan katı elektrolitler olarak incelenmiştir. Bu tür bileşiklerin yapısı, köşeleri TiO_6 oktahedronlarla paylaşan ve Li^+ katyonları için iletken yollar olarak işlev gören açık kanallar oluşturan PO_4 tetrahedronlardan oluşur. Aono'nun çalışmasına göre [47], titanyum kısmen alüminyum ile değiştirildiğinde, iyonik iletkenlik $x = 0,3$ için maksimum seviyeye ulaşır. Hatta oda sıcaklığında, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) bileşimi, tüm katı inorganik lityum elektrolitler arasında en yüksek iyonik iletkenliklerden birini sunmaktadır [44, 47]. Ayrıca, bu seramik bileşimin elektriksel direncinin, tane sınırı tarafından yönetildiği görülmüştür [36].

NASICON yapısal elektrolitinin pratik uygulamalar için problemlerinden biri seri üretimdeki zorluktur. Bu tip seramik elektrolitler, katı hal reaksiyonu, sol-gel işlemi ve erime-su verme yöntemi gibi çeşitli tekniklerle sentezlenmiştir [48, 49]. Bu yöntemlerin tümü, nihai üretimdeki yüksek enerji tüketimi ve empüriteler nedeniyle seri üretime kolayca uygulanamaz [50].

3.2. Sentez Yaklaşımları

LATP ilk olarak rapor edildiğinden beri, katı hal reaksiyonu, birlikte çökeltme ve sol-jel gibi pek çok sentez yaklaşımı geliştirilmiştir. Birlikte çökeltme ve sol-gel, en yaygın kullanılan LATP sentez yöntemleridir, çünkü bu iki metot, homojen parçacıklar üretmek için daha düşük sentezleme sıcaklığı ve kısa süre gerektirir. Sol-jel işlemi, metal oksit, camı ve seramik malzemeler gibi küçük moleküllü katı materyallerin üretimi için metal alkoksit çözeltisi ve metal klorürler kullanılarak yapılan kimyasal bir prosedürdür. Sol-jel işlemi, kimyasal bileşimin doğru kontrolünü sağlayan ucuz ve düşük sıcaklıktaki bir tekniktir. Gerçekten de düşük miktarlarda katkı maddeleri çözücüye eklenebilir ve nihai üründe homojen bir parçacık dağılımı ortaya çıkabilir [35].

Sol-jel ve katı hal reaksiyon yöntemlerinin yanı sıra [51,52,53], eriterek söndürme [44, 54], birlikte çökeltme [55,56] ve mekanik öğütme [57, 58] teknikleri kullanılarak LATP sentezi de rapor edilmiştir. Elde edilen malzemenin saflığının yanı sıra, partikül büyüklüğü de sinterleme için önemli bir rol oynar. Sol-gel yöntemlerinin kullanılmasıyla, yüksek oranda saflık sergileyen ince taneli tozların hazırlanabileceği kabul edilmektedir. Bazı yazarlar sinterlemeden sonra elektriksel iletkenlikte önemli farklılıklar buldular. Buna kalsinasyon adımındaki farklılıklar neden olabilir, ancak bu deneysel sonuçları açıklamak veya bunları mikro yapıyla ilişkilendirmek için çalışma yapılmadı. Önceki bir çalışmada [59], LATP'nin mikro yapısının yüksek iletkenlik elde etmek için önemli bir parametre olduğu gösterilmiştir. Li^+ iletkenlik kısıtlamasının, büyük olasılıkla, yüksek anizotropik termal genleşme ile tane büyümesi kombinasyonunda bulunabileceği ortaya çıktı. Bu nedenle, sinterleme, istenmeyen tane büyümesi olmadan tamamen yoğun malzemeler elde edilecek şekilde yapılmalıdır. Bu yüzden başlangıç tozunun hazırlanmasında sol-gel yönteminin kullanılması önerilmektedir, çünkü boyut ve kristallilik gibi parçacık özellikleri kalsine etme prosedürünü klasik bir katı hal yöntemi kullanmaktan daha kesin bir şekilde seçerek ayarlanabilmektedir [44].

Sol-jel prosesinde kullanılmak üzere çoğu durumda tercih edilen titanyum içeren bileşen, alkoksit $Ti(OC_4H_9)_4$ (Titanium (IV) butoxide) ve $Ti(OC_3H_7)_4$ (Titanium isopropoxide)'ten oluşur; bunlara neme duyarlı, yüksek maliyetli ve zor bulunan organik bileşiklerdir. Sol-gel sentezinin uygulanmasında karşılaşılan zorluklar, alkolik çözeltilerdeki fosfatların düşük çözünürlüğünden ve su varlığında titanyum alkoksitlerin hidroliz ürünlerini oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, toksik olmayan reaktifler kullanacak yüksek iyonik iletkenliği olan tek fazlı LATP'yi hazırlamak için erişilebilir bir sol-el yöntemi geliştirmek günceldir [53].

Sol jel LATP sentezi ve yatırım çalışmalarında çok popülerdir. "Sol" (veya çözelti) normal olarak titanyumun iyonlaşmasını ve kompleksleşmesini sağlamak için sitrik asit gibi seçilmiş bir katalizörle karıştırılan lityum, alüminyum, titanyum ve fosfat öncülleri tarafından oluşturulur. Ardından, polyesterleşmeyi teşvik etmek için çözeltiliye etilen-glikol (EG) eklenebilir. Sürekli manyetik karıştırmaya sahip belirli

sıcaklıklarda (80~200 °C) sol, hidroliz polimerizasyonu ve polikondenzasyon yoluyla polimer ağına benzer sürekli bir zincir gibi aşamalı olarak jele dönüşür. Jelde kalan sıvı fazın, önemli miktarda büzülme ve yoğunlaşma ile birlikte kurutma işlemi boyunca çıkarılması gerekir. Daha fazla polikondenzasyonu sağlamak için her zaman bir ısıl işlem gereklidir. Nihai sinterleme işlemi, mekanik özellikleri, yapısal kararlılığı, yoğunlaştırmayı ve tane büyümesini arttırmak için yaklaşık 800~1000 °C civarında gerçekleşir [56]. LATP'nin son mikro yapısı, bu işlem sırasındaki sıcaklık, bileşen ve yapısal değişikliklerinden güçlü bir şekilde etkilenecektir.

Katı hal reaksiyonu; enerji tüketimi ve sol-jele kıyasla tekdüze tanecik oluşumu bakımından zayıf olmasına rağmen, aynı zamanda LATP polikristal malzemelerin basit işlemi için hazırlanmasında da yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk adım, istenen elemanları içeren öncülleri seçmek ve doğru oranı belirlemektir. Önemli adım, tüm reaktiflerin toz olması durumunda tepkime temas yüzeylerini en üst düzeye çıkarmak için homojen karışımın sağlanmasıdır. Normal olarak, tüm reaktifler homojenleşmeye yardımcı olmak için yeterli miktarda bir miktar uçucu organik sıvı (aseton, alkol veya metanol gibi) ile karıştırılabilir. Akik havan ve tokmak veya bilyeli değirmen yöntemi reaktifleri karıştırmak için kullanılabilir. Son adım, yüksek sıcaklıktaki işlemlerin reaksiyon ve sınırlı atom difüzyonunu kolaylaştırmaktır. Kayda değer bir reaksiyon hızı sağlamak için LATP için sinterleme sıcaklığı 800~1000 °C'dir. 2 veya 3 saat sonra, tanecikler arasındaki temasları arttırmak için öğütmek ve topak haline bastırmak için toza ihtiyaç duyulacaktır. Son kalsinasyon 6~10 saat sürebilir [35].

Tablo 3.1., kimyasalları, metodolojileri ve iletkenlikleri içeren yayınlanmış literatürlerden LATP'nin bazı yakın tarihli sentez bilgilerini özetlemektedir.

Tablo 3.1. Bazı temsili LATP sentez yöntemleri ve sonuçlarının özeti

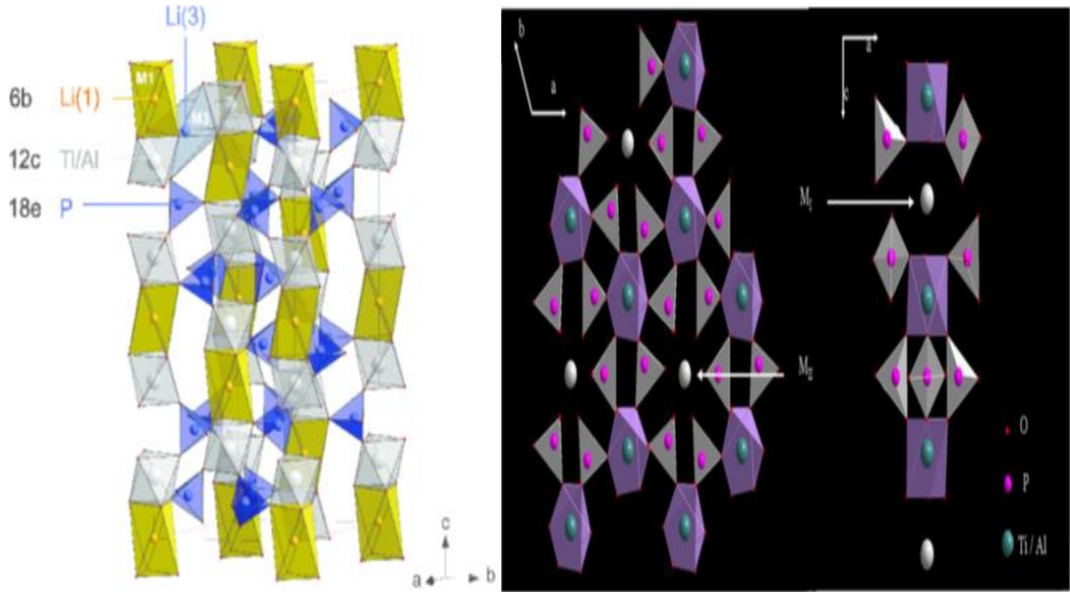
Ürün	Kimyasallar	Yöntemler	İletkenlik S / cm	Referans
Li-Al-Ti-P-O	Li ₂ CO ₃ ;Al(OH) ₃ ;TiO ₂ ; NH ₄ H ₂ PO ₄	Soğuk pres ve sinter	2,46×10 ⁻⁵	2011[38]
LATP	LiNO ₃ .H ₂ O;Al(NO ₃).9H ₂ O; Ti(OC ₄ H ₉) ₄ ; NH ₄ H ₂ PO ₄ , sitrik asit; etilen glikol	Sol- jel	-	2011[60]
LATP	LiCO ₃ ; (NH ₄) ₂ HPO ₄ ; Al ₂ O ₃ ; TiO ₂	Katı hal reaksiyonu	3,4×10 ⁻³	2015[61]
Li _{1,4} Al _{0,4} Ti _{1,6} (PO ₄) ₃	Al(NO ₃).9H ₂ O; Li ₂ C ₂ O ₄ ; Ti(OC ₄ H ₉) ₄ ; NH ₄ H ₂ PO ₄ ile NH ₄ HCO ₃	Eş çökeltme	2,19×10 ⁻³	2011[55]
Li _{1,5} Al _{0,5} Ti _{1,5} (PO ₄) ₃	CH ₃ COOLi;Al(CH ₇ O) ₃ ;Ti(C ₃ H ₇ O) ₄ ;H ₃ PO ₄ ; isopropanol;CH ₃ COOH;H ₂ O	Sol- jel	-	2013 [63]
Li _{1,3} Al _{0,3} Ti _{1,7} (PO ₄) ₃	CH ₃ CO ₂ Li.H ₂ O; NH ₄ H ₂ PO ₄ ; Al(tri-sec- OBu); Ti(OPr) ₄	Eş çökeltme	1,6×10 ⁻⁴	2013 [64]
Li _{1,5} Al _{0,5} Ti _{1,5} (PO ₄) ₃	CH ₃ COOLi; Ti(OC ₄ H ₉) ₄ ; Al(OC ₄ H ₉) ₄ ; NH ₄ H ₂ PO ₄ ; n- C ₄ H ₉ OH; H ₂ O	Sol-jel ve kolloidal kristal	5,3×10 ⁻⁵	2011 [65]
Li _{1,3} Al _{0,3} Ti _{1,7} (PO ₄) ₃	-	Mikroçatlak	0,67×10 ⁻³	2012 [66]
Li _{1,3} Al _{0,3} Ti _{1,7} (PO ₄) ₃	-	-	3×10 ⁻³	2014 [58]

Tablo 3.1. Bazı temsili LATP sentez yöntemleri ve sonuçlarının özetinin devamı

Ürün	Kimyasallar	Yöntemler	İletkenlik S/cm	Referans
$\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$	LiNO_3 , $\text{Fe/Cr/Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{TiC}_8\text{H}_{24}\text{O}_4$, sitrik asit; etilen glikol	Pechini yöntemi (sol-jel)	$6,2 \times 10^{-3}$	2014 [68]
$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ve $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; NH_4HCO_3 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	Eş çökelme	$5,22 \times 10^{-4}$ $9,95 \times 10^{-4}$	2014 [69]
$\text{Li}_{1,7}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}\text{Si}_{0,4}\text{P}_{2,6}\text{O}_{12}$	$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$; $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$; $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	Sol-jel	$>10^{-3}$; $4,3 \times 10^{-4}$	2014 [70]

3.3. Yapı ve Morfoloji

LATP; üç değerlikli alüminyumun titanyum katyonun yerini aldığı $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) NASICON tipi bir yapıya sahiptir. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ kristal yapısı, rombohedral sistemine aittir ve $[\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3]^-$ birimlerinin sonsuz şeritleri tarafından oluşturulur. Köşeleriyle birbirine bağlanan $[\text{TiO}_6]$ oktahedral ve $[\text{PO}_4]$ tetrahedral üç boyutlu bir iletken ağ oluşturur. Bu yapıda, iki önemli geçiş noktası bölgesi M_1 ve M_2 vardır. Ana bölge (M_1), bozulmuş oktahedral oksijenli ortama karşılık gelen ikame edilmemiş LTP ana yapısı ile aynı olan altı katlı bir koordineli bölgedir. M_1 'in koordinatları yapı çalışmasının uygun olması için genellikle (0; 0; 0) olarak tanımlanır. M_2 ise (x; 0; 1/4), üç değerlikli metallerin Ti^{4+} ile yer değiştirilmesinin sonucu olan düzensiz bir sekiz koordineli bölgedir. Bu iki bölgenin LATP sistemindeki kullanımı, lityum iyon iletkenliği için önemli bir rol oynamaktadır. Şekil 3.1. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ yapısını gösterir [35].



Şekil 3.1. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (sol) 3 boyutlu, (sağ) 2-boyutlu projeksiyon yapısının şemaları [35].

X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi, LATP kristal yapısında çok önemli bir rol oynar. Dalga boyunu (λ), kristal eşler arası boşluk (d) ve kırınım açısını (θ) bilerek, Bragg yasası esas alınarak hesaplanabilir.

$$n \lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

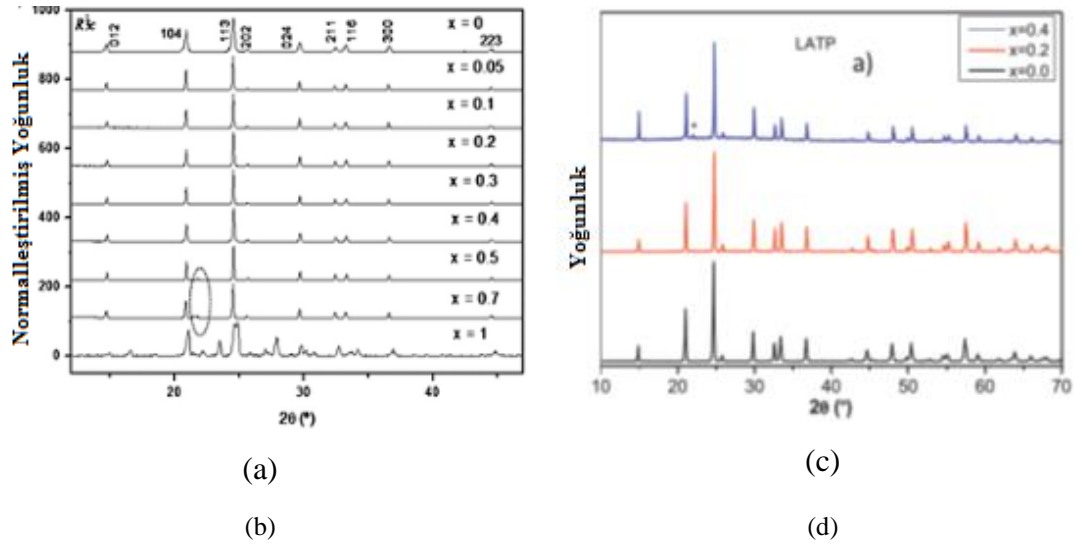
Düzlem-boşluk denklemlerini kullanarak kafes parametrelerini tahmin etmek için kristal sistemler ile ilişki kurulabilir. Bu şekilde, bu faktörlerin LATP yapılarını nasıl etkilediğini belirlemek ve ayrıca yapı değişikliklerini LATP özellikleriyle ilişkilendirmek için kompozisyon veya sıcaklık gibi farklı koşullar altında yapı değişikliklerini gözlemek çok uygundur. Şekil 3.2. sol-jel metodu ve katı hal reaksiyonu kullanılarak sentezlenen farklı stokiometrik değerlerle XRD spektrumları ve kafes parametre ölçümü LATP'yi göstermektedir. Rhombohedral NASICON yapısının tek fazının, alüminyumun molar oranıyla elde edildiğini; 0,5'e eşit veya daha düşük olduğunu göstermektedir. Bunun üzerinde empürite şiddet piki diğer birçok yazar tarafından kanıtlanmış olan AlPO_4 olarak gözlenir ve tanımlanır. Kafes parametrelerinin verileri, titanyum katyonun alüminyum katyon ile yer değiştirilmesinin yapı küçülmesine neden olacağını göstermektedir, çünkü Al^{3+} ($0,535\text{Å}$) 'nin iyonik yarıçapları Ti^{+4} ($0,605\text{Å}$) yarıçapından daha küçüktür. XRD analizi LATP'yi sentezlemek için hangi metot kullanılmış olursa olsun, (1) AlPO_4

empüritelerinin $x \geq 0,4$ oranında üretileceğini ve (2) kafes parametreleri alanının azaltıldığını kanıtlamaktadır.

XRD, Scherrer denklemi kullanılarak ortalama kristalit boyutunu tahmin etmek için de kullanılabilir.

$$t = 0.9\lambda / B \cos(\theta) \quad (3.2)$$

Denklemden, t ortalama tane büyüklüğüdür; λ , dalga boyudur; B , pikin yarısındaki maksimum genişlik ve θ kırınım açısıdır.

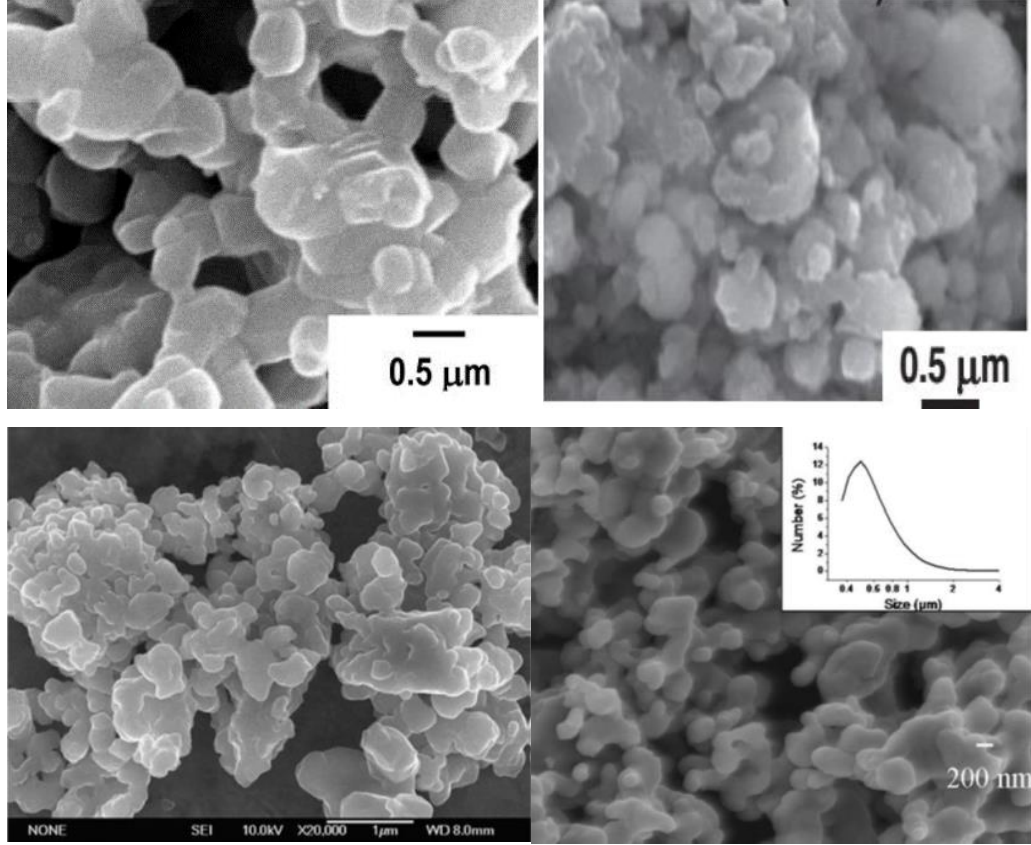


Bileşenler	A(angstrom)	C(angstrom)	LATP	A(angstrom)	C(angstrom)
LTP	8,5087	20,9089	0	8,5112	20,8479
X=0.05	8,5066	20,9085	0.2	8,5020	20,8180
X=0.1	8,5068	20,8905	0.4	8,4975	20,7921
X=0.3	8,4941	20,8586			

Şekil 3.2.(x) Farklı alüminyum bileşimindeki LATP'nin XRD sonuçları. Sol-jel reaksiyonu ile sentezlenen LATP'nin (a) XRD spektrumu ve (b) kafes parametreleri; katı hal reaksiyonu ile sentezlenen LATP'nin (c) XRD spektrumu ve (d) kafes parametreleri [35].

LATP'nin morfolojilerinin, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenebilen elektrokimyasal özellikleri için de önemli olduğu bulunmuştur. Farklı sentez prosedürleri ile farklı partikül büyüklükleri veya farklı sinterleme süresinden

veya sıcaklık ısıl işlemlerinden sonra tane büyümesi ve tane sınırları değişimi üzerinde çalışmalar bildirilmiştir.

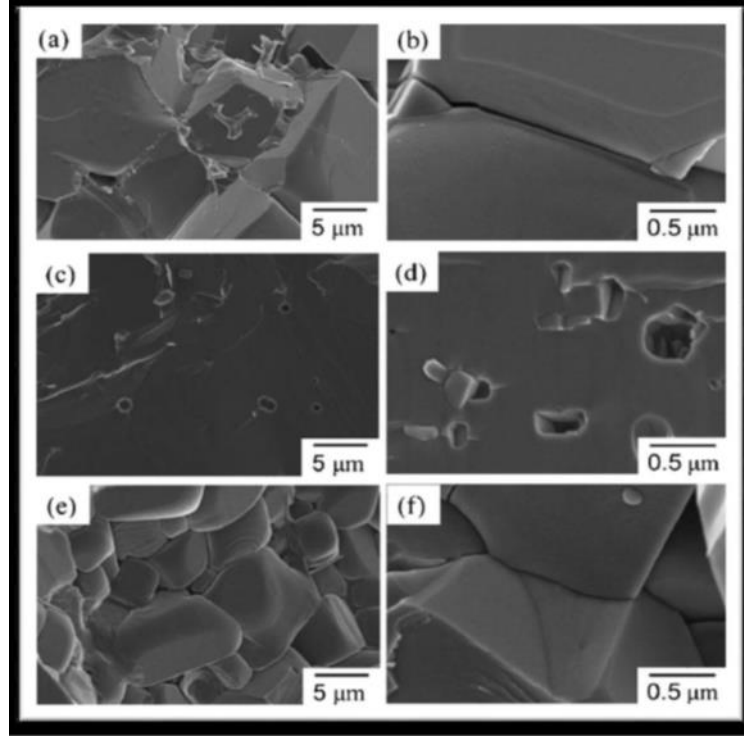


Şekil 3.3. Farklı yöntemlerle sentezlenen LATPO₃ örneklerinin SEM görüntüleri. (a) & (b) katı hal reaksiyonu; (c) birlikte çöktürme; (d) sol-jel [35].

Şekil 3.3., farklı kaynaklara dayanan tamamen farklı sentez işlemleri yoluyla LATPO₃ (Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃) tozlarının SEM görüntülerini sunar. Bütün bu tozlar ilk olarak 2 saat boyunca 850 °C'de kalsinasyon işleminden geçirilmiştir. Bazı anormal aglomerların bir kısmı dikkate alınmadığında, katı hal reaksiyonu ile sentezlenen ortalama LATPO₃ tane büyüklüğü yaklaşık 500 nm'dir. LATPO₃ tozunun tane büyüklükleri biraz daha küçüktür (200 nm - 400 nm). LATP birlikte çöktürme (Şekil 3.3. c) ve sol-jel (Şekil 3.3. d) yoluyla sentezlendiğinde daha homojendir.

Şekil 3.4.'te görüldüğü üzere, tüm LATP numuneleri düzgün kristal tanelerinden oluşmaktadır. Bunlar arasında NH₄H₂PO₄ içeren LATP örneği iyi sinterlenmiş tanelerin tane sınırlarının zorlukla görüldüğünü göstermektedir [71]. Bu iki örnek,

farklı öncüllerin, nihai LATP ürünlerinin farklı iyonik iletkenlik özelliklerine yol açan saflık ve mikro yapılar üzerinde büyük etkileri olduğunu göstermektedir.

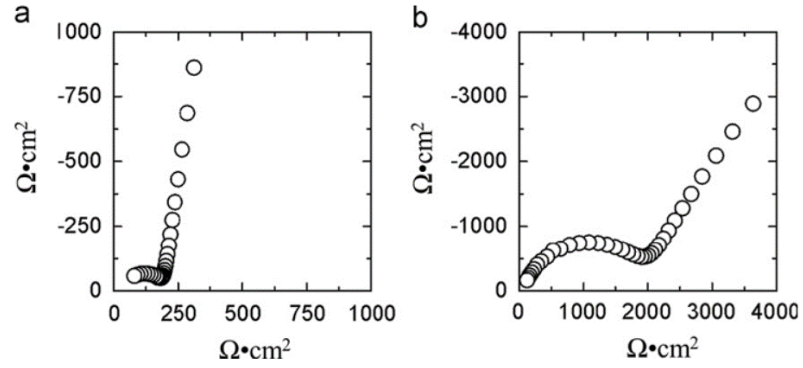


Şekil 3.4. a, b (NH₄)₂HPO₄; c, d, NH₄H₂PO₄; e, f H₃PO₄ kullanan LATP örneklerinin SEM görüntüleri [35].

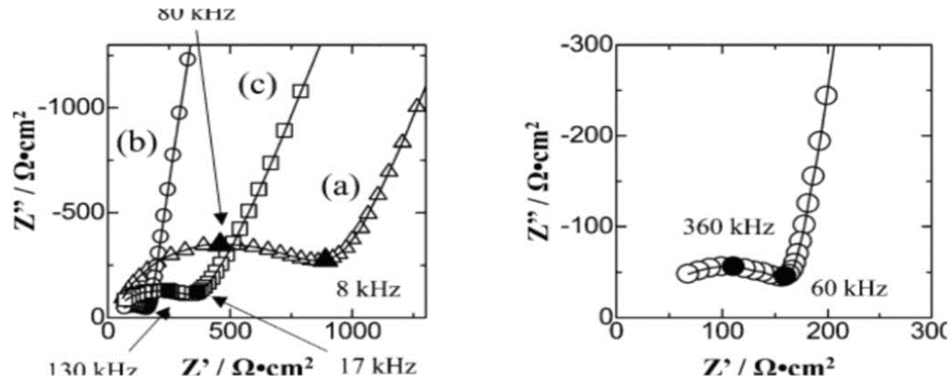
3.4. İletim Özellikleri

Katı elektrolitlerin iletkenliği genellikle, yardımcı elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ile belirlenir. Şekil 3.5. ve şekil 3.6., farklı alüminyum ve fosfor öncüleri kullanılarak sentezlenen iki LATP'nin Nyquist kompleks empedans sonuçlarını göstermektedir. Şekil 3.5.a'da gösterilen Al(C₃H₇O)₃ kullanılarak sentezlenen LATP, şekil 3.5.b'de gösterilen Al(NO₃)₃ kullanılarak sentezlenenden daha düşük bir dirence sahiptir. LATP elektrolitlerinin toplam iletkenlikleri, Al(C₃H₇O)₃ ve Al(NO₃)₃ öncüleri için sırasıyla $4,5 \times 10^{-4}$ S/cm ve $7,1 \times 10^{-5}$ S/cm olarak hesaplandı. Benzer şekilde, Şekil 3.6.'da NH₄H₂PO₄ kullanan LATP' nin, en düşük iletkenlik empedansına ve daha iyi tane sınır şartlarına sahip olmasına bağlanan en yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğunu göstermektedir. (NH₄)₂HPO₄ sistemi kullanan LATP, lityum iyon iletimini engelleyen bir direnç tabakası olan

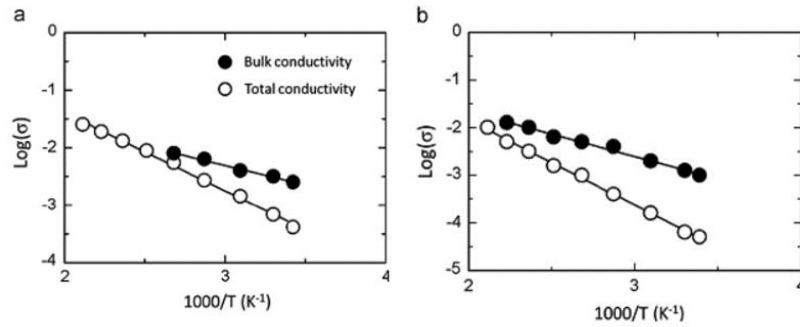
AlPO_4 empüritesinin olmaması dolayısıyla H_3PO_4 öncüsü kullandandan daha iyi bir iyonik iletkenliğe sahiptir. Ancak böyle bir LATP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sistemi ile sentezlenen LATP ile karşılaştırıldığında daha kötü tane sınır koşullarına sahiptir. H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ tarafından hazırlanan LATP peletlerinin toplam iletkenlikleri 9.95×10^{-5} , 2.16×10^{-4} ve 5.22×10^{-4} S/cm'dir [71].



Şekil 3.5. (a) $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ve (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ kullanılarak sentezlenen LATP'nin Nyquist grafikleri [35].



Şekil 3.6. Farklı fosfor öncüleri (a) H_3PO_4 , (b) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (c) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ kullanılarak sentezlenen LATP'nin Nyquist grafikleri. Sağdaki şekil (b)'nin yakınlaştırmasıdır [35].



Şekil 3.7. (a) $\text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3$ ve (b) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ile sentezlenen LATP örneklerinin Arrhenius grafikleri [35].

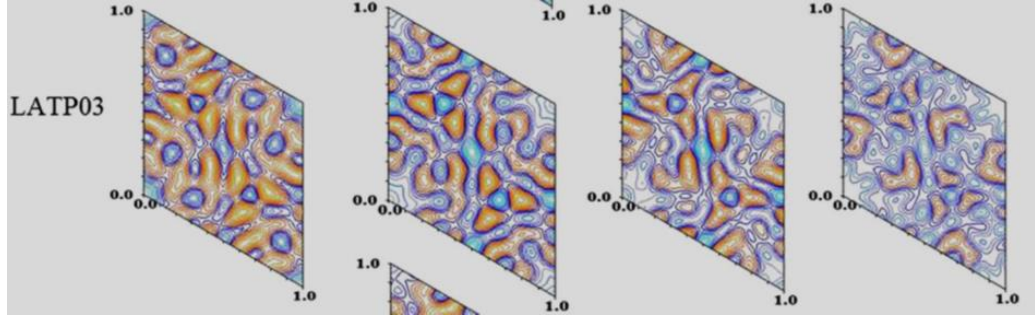
İletimin aktivasyon enerjisi, denkleme dayalı Arrhenius grafiklerinden hesaplanabilecek bir başka faktördür:

$$\Sigma * T = \sigma_0 \exp (-E_a / RT) \quad (3.2)$$

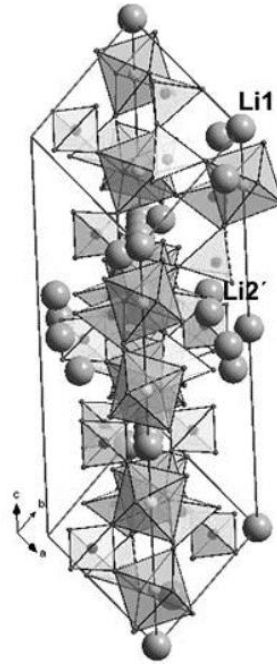
T mutlak sıcaklık ise, R gaz sabiti, σ_0 üstel sabiti ve E_a aktivasyon enerjisidir. (a) $Al(C_3H_7O)_3$ ve (b) $Al(NO_3)_3$ 'ten sentezlenen iki LATP'nin Arrhenius grafikleri, Şekil 3.7.'de gösterilmektedir. Doğrusal sistemler, 0,99'dan büyük doğruluklara (R2) çok iyi uymaktadır. Kütle ve toplam aktivasyon enerjileri, sırasıyla $Al(C_3H_7O)_3$ ve $Al(NO_3)_3$ [72] kullanılarak LATP için 0,13 eV ve 0,28 eV; 0,19 ve 0,35 eV'dir.

3.5. İletken Mekanizma

LATP yapısında Li^+ iyonlarının göç yolunu anlamak için yüksek çözünürlüklü nötron kırınım analizleri bildirildi. Fourier'in haritaları, gerçek yapı ile NASICON modelleri arasındaki farkı görselleştirmek ve orijinal modelde eksik olan atomların yerlerini göstermek için hesaplandı. Buna göre, lityum iyonlarının yerleri belirlenebilir. Şekil 3.8., Fourier'in $LATPO_3$ haritasını 77K- 540K aralığında göstermektedir. Lityum, nötronlarla karşılaştırıldığında negatif tutarlı saçılma uzunluğuna sahip olduğundan, negatif saçılma yoğunluğu olarak ortaya çıkar. Li^+ iyonlarının M1 bölgesinde oldukça anizotropik termal yer değiştirme olduğu görülmektedir. 77K'da M1 bölgesi (0; 0; 0) negatif saçılma yoğunluğu. Artan sıcaklıkla, negatif saçılma yoğunluğunun genişlemesi tanımlanır ve yüksek termal katsayı değerlerine (B) bağlı olarak M1 konumu yerinden edilir. Ti oktahedral nedeniyle, bu B katsayısı, M1 bölgesinde bulunan iyonları, x-y düzleminde tercih edilen bir termal yer değiştirme sağlayacak ve z yönü boyunca ihmal edilebilir hale getirecektir. Bu haritaların daha ayrıntılı analizi, y yönü hariç M2 konumuna yakın olan M2 '(b; 0,31; 1/4) konumu ile saçılma yoğunluğunu gösteren ek lityum atomlarını göstermektedir. Böylece, lityum iyonları M1-M2'-M1 yolu boyunca engellere karşı M1 konumundan speküle edilmiştir [73].



Şekil 3.8. Fourier'in, 77K ila 540K arasında seçilen sıcaklık aralığında $Z = 0$ nötron kırınım verisi olan xy düzleminde LATPO_3 haritaları. Bu haritalarda mavi, negatif temsil eder ve turuncu ise pozitifdir [35].



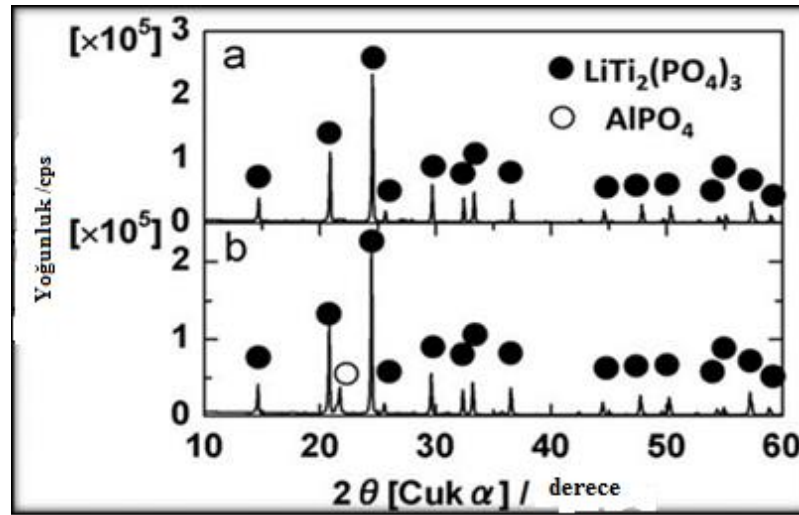
Şekil 3.9. LATP'nin lityum iyonlarının iletken yolunu gösteren kristal yapısı [35].

M2 alanları Al kationlarının değiştirilmesi ile üretilir ve kafes parametrelerini azaltabilir ve engel boyutunu artırabilir. Şekil 3.9. lityum iyonlarının iletken yolunu ve ayrıca M1(Li1) ve M2'(Li2') içindeki atomları göstermektedir. Engel boşluklarının en dar yerleri, tüm ağı değiştirmeden, lityum iyonun geçmesi için yeterince büyüktür [73].

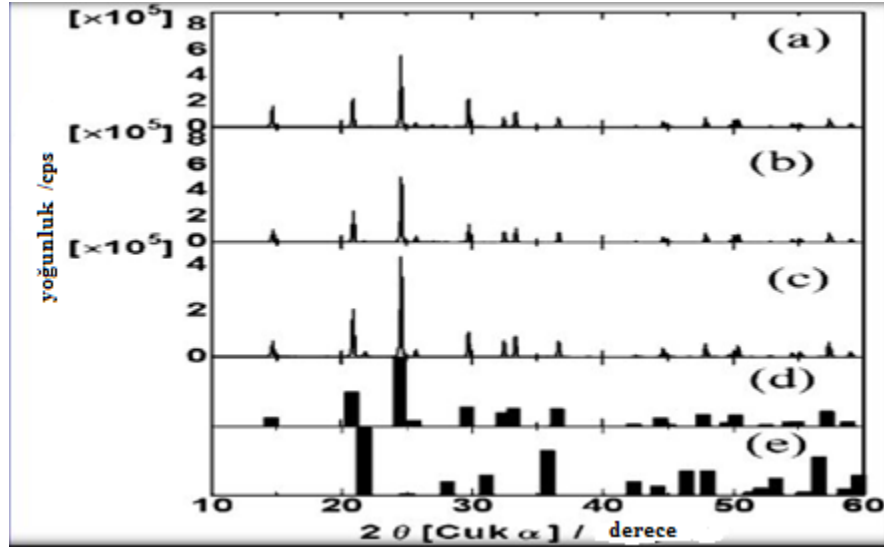
3.6. LATP Yapıları ve Özelliklerini Etkileyen Temel Faktörler

3.6.1. Çeşitli öncüller

Farklı sentez yöntemleri ile birçok öncül araştırıldı. Örneğin, LATPO₅ katı elektrolitler, iki farklı öncül, örneğin suda çözünür Al(NO₃)₃ ve suda çözünmeyen Al(C₃H₇O)₃ kullanılarak sol-gel yöntemiyle sentezlendi. Şekil 3.10., tam olarak aynı sentez prosedürlerinden sonra iki LATP numunesinin XRD şablonlarını göstermektedir [74]. XRD spektrumları Al(NO₃)₃ tarafından hazırlanan LATP numunesinin Al(PO₄)₃ ürettiğini gösterirken, Al(C₃H₇O)₃'ten sentezlenen diğer LATP empüriteye sahip olmadığını gösterdi. Farkın nedeni, farklı öncüller arasındaki suda çözünürlük farkı olduğu sonucuna varılır. Örneğin, Al(NO₃)₃ suda çözünür, ancak Ti (C₃H₇O)₄ suda çözünür değildir. Al kaynağı ve Ti kaynağının yetersiz karışması, Al(PO₄)₃ empüriteye neden oldu. Başarısız özellik sonuçlarından kaçınmak için öncüllerin seçildiği zaman suda çözünürlüğün göz önünde bulundurulması önerilmektedir.



Şekil 3.10. Farklı alüminyum öncülleri kullanılarak hazırlanan LATP'lerin XRD spektrumları. (a) Al (C₃H₇O)₃ ve (b) Al(NO₃)₃ [35].



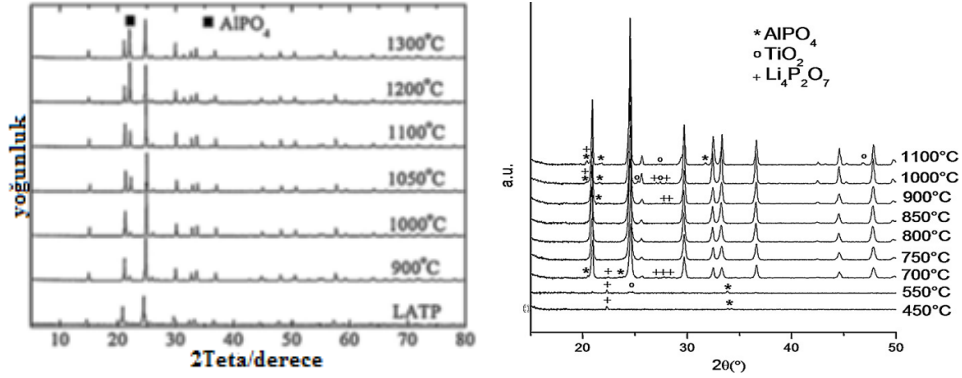
Şekil 3.11. Farklı fosfor öncülleri kullanılarak hazırlanan LATP'lerin XRD spektrumları. (a) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (b) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (c) H_3PO_4 , (d) LTP, (e) AlPO_4 [35].

Farklı PO_4 kaynaklarının kristal yapılar ve LATP ürününün morfolojisi üzerinde de önemli etkileri vardır. Şekil 3.11., çeşitli PO_4 kaynakları ile $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 6 saatte kalsine edilmiş LATP'nin XRD modellerini gösterir, yani (a) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, (b) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, (c) H_3PO_4 , (d) LTP, (e) AlPO_4 . NASICON-yapılı LATP, beş öncülün hepsinden başarıyla oluşturuldu. Ancak H_3PO_4 ile hazırlanan örnekte AlPO_4 empüriteler gözlemlendi. H_3PO_4 sistemindeki AlPO_4 empüriteleri, sentez sırasında dikkat edilmesi gereken asidik pH değerlerine bağlanmıştır.

3.6.2. Sıcaklık

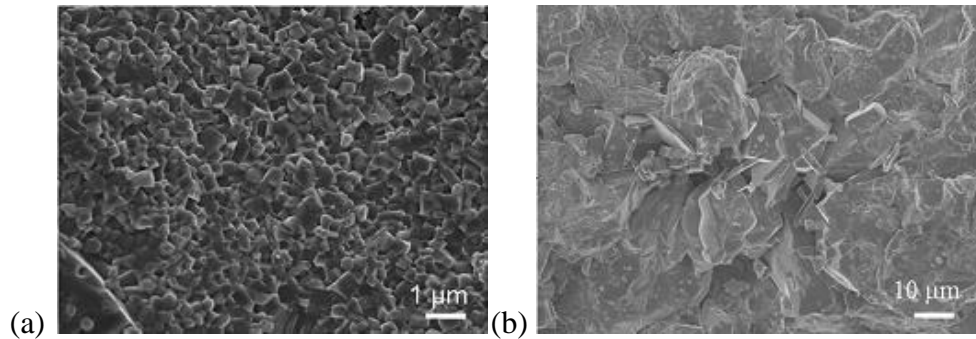
Sentez işlemini optimize etmek için, diğer önemli faktör ısı işlem sıcaklığıdır. Birçok araştırma, sinterleme sıcaklığının LATP ürünlerinin bağlı yoğunluğu, empürite bileşenleri ve morfolojisi üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Şekil 3.12., farklı sinter sıcaklıklarından sonra LATP peletlerinin XRD spektrumlarını göstermektedir. Sinter sıcaklığının artırılması, LATP örneklerinin son bileşimlerini etkileyecektir. Örneğin, Lezhi ve arkadaşları, 900 ila $1300\text{ }^\circ\text{C}$ arasındaki bir sıcaklıkta tam olarak aynı birlikte çökeltme yöntemiyle sentezlenen LATP peletlerini kalsine etmiş. Şekil 3.12.(a)'da, AlPO_4 'ün başlangıçta $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olduğu ve yoğunluğun sıcaklık artışı ile artmaya devam ettiği görülebilir. Benzer olaylar,

Sandrine ve arkadaşları tarafından, TiO_2 ve $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gibi diğer empüritelerin ortaya çıkmasıyla birlikte bildirilmiştir (bakınız Şekil 3.12.(b)) [75].



Şekil 3.12. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş LATP'nin XRD spektrumları a) Birlikte çöktürme ile LATPO_4 ; b) Solüsyon kimyası ile LATPO_3 [35].

Yüksek sıcaklıktaki kalsinasyon, aynı anda tane büyümesine neden olur. Şekil 3.13. farklı sinter sıcaklıklarından sonra tane yapılarının farklılığını göstermektedir. Artan sinter sıcaklığı difüzyon prensibine göre daha büyük tane boyutuna neden olur. Sinter sıcaklığı belirli bir seviyeye ulaştığında, büyük taneler arasındaki uyum dayanıksızdır, bu da taneler arasındaki kırılmaya neden olur. Bu durum, LATP katı elektrolitinin optimizasyonu için önlenmesi gereken iyonik iletkenlik üzerinde ciddi bir etkiye yol açacaktır.

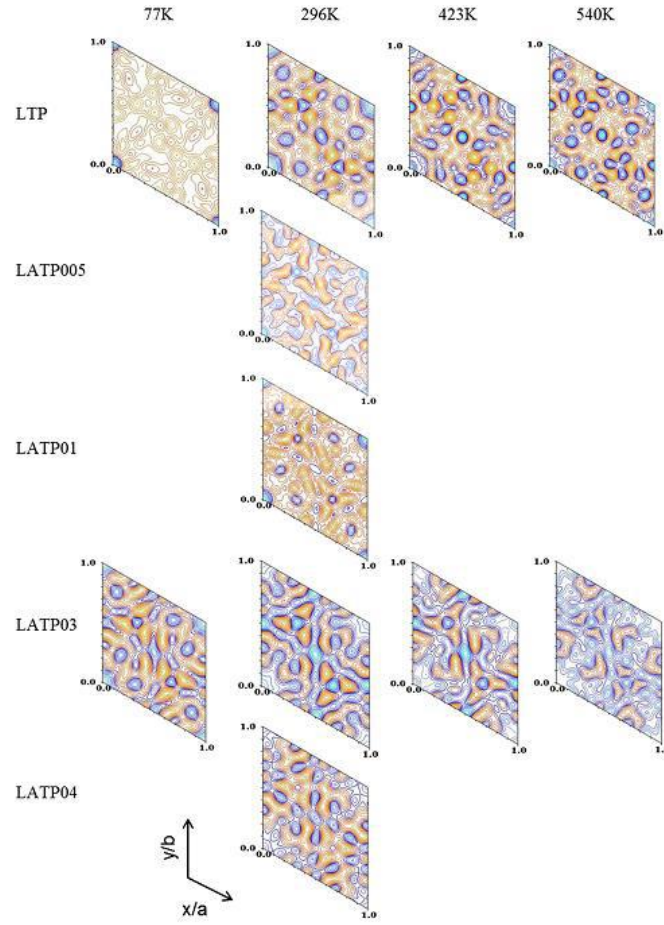


Şekil 3.13. (A) 950 °C, (b) 1000 °C de sinterlenmiş LATP tane yüzeylerinin SEM görüntüleri [35].

Sinter sıcaklığı belirli bir seviyeye, örneğin 900 °C' ye ulaştığında, lityum buharlaşması başlayabilir. Ve bu tür bir durum artan sıcaklıktan sonra şiddetlenecek ve yüksek sıcaklıklarda sinterleme süresini uzatacaktır. LATP numunelerinde lityum bileşeninin ayrışması, yoğunluk kaybına neden olur. LATP 900 °C' de 6 saat sinterlendikten sonra ani bağıl yoğunluk düşüşü gözlemlendi.

3.6.3. Alüminyum içinekiler

Şekil 3.14. farklı sıcaklıklarda ölçülen farklı stokiometrilik LATP örneklerinin Fourier haritalarını göstermektedir. Ti^{4+} 'ün Al^{3+} ile yer değiştirmesinin, M1 bölgesi etrafındaki negatif saçılma yoğunluğunun genişlemesini sağladığı ve x'in bir molar oran olarak 0,3'ten büyük olması durumunda tamamen yerinden çıktığı görülmektedir. Bu sonuçlar Al katyonunun artışının Li^+ iyon hareketliliğini arttırdığını göstermiştir. Ancak, $AlPO_4$ empürite oluşumunu önlemek için alüminyum katkı maddelerinin miktarı uygun oranlarda kontrol edilmelidir. Daha önce tartışıldığı gibi (bakınız Şekil 3.2.) LATP numunelerinde Al^{3+} katkı maddesi molar yüzdesi 0,4'e ulaştığında, tane sınırı iletkenliği için dirençli bir katman olan $AlPO_4$ empürite oluşturma şansı büyüktür [73].



Şekil 3.14. Seçilen $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,3; 0,4$) elektrolit sıcaklığında nötron kırınımının farklı Fourier haritaları [35].

3.7. Özet

LATP'nin özgün NASICON yapısı ve $\text{M1-M2}^2\text{-M1}$ iletken mekanizması, LATP'nin yüksek seviyede lityum iyonik iletkenliği ($10^{-4}\sim 10^{-3}$ S/cm) sağlar. LATP'nin, basit katı hal reaksiyonu veya sol-jel sulu kimyasal yol kullanılarak kolayca sentezlenebileceği gösterilmiştir. LATP yapılarını ve morfolojilerini etkileyen kilit faktörler, bileşimin yanı sıra öncülleri, sinterleme sıcaklığını ve süresini içerir. Yüksek iletkenliklerin elde edilmesi için bu faktörlerin iyi kontrol edilmesi gerekir [35].

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

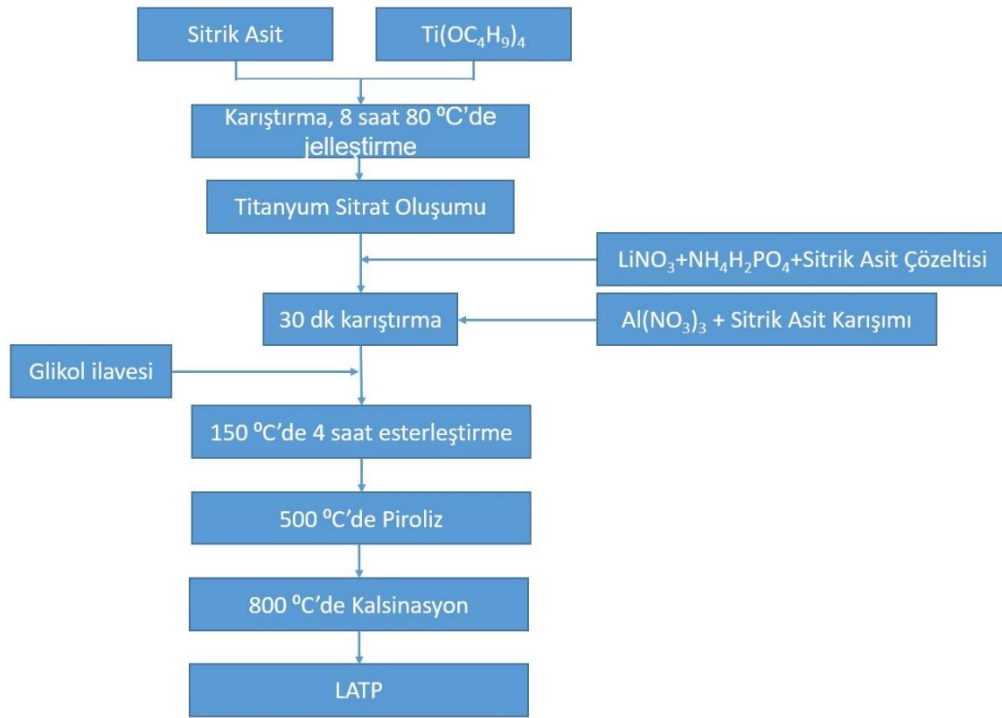
4.1. LATP Cam Seramiklerinin Sentezi

Katı elektrolit cam seramikler, katı hal şarj edilebilir pillerde önemli bir potansiyele sahip yeni bir malzeme türüdür. Hosono ve ark. [76,77] ve Chowdari ve ark. [78] oda sıcaklığında 10^{-4} Scm⁻¹ üzerinde iyonik iletkenliğe sahip hızlı lityum-iyon iletken cam seramikler elde ettiklerini raporlamışlardır. İletken kristal fazının esas olarak NASICON tipi bir yapıdan oluştuğu LiTi₂(PO₄)₃ cam seramiklerinin, oda sıcaklığında 10^{-6} Scm⁻¹ iyonik iletkenlik gösterdiği ve yapı içerisine Al⁺³ katkılı olduğu ise iletkenlikte iki kattan daha fazla artış gösterdiği rapor edilmiştir. Yüksek iyonik iletkenlikleri nedeniyle, Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃'ün cam seramikleri pratik uygulamalarda ve temel araştırmalarda ümit vericidir. Şimdiye kadar, Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ cam-seramikleri geleneksel olarak ergitme-hızlı soğutma yöntemi ile hazırlanmıştır [79]. Bu yöntemdeki en ciddi sorunlardan biri 1500 °C'ye kadar yüksek ısı işlem sıcaklığı gerektirmesidir. Yüksek sıcaklıkta ergitme ve ısı işlem gibi prosesler önemli ölçüde lityum kaybına neden olmaktadır. Bu nedenle, Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ cam seramiklerinin düşük sıcaklıklarda üretimini sağlayabilecek uygun bir metoda ihtiyaç vardır. Sol-gel yöntemi, çok bileşenli oksitleri düşük sıcaklıklarda sentezlemek için etkili bir teknik olarak bilinmektedir [80]. Literatür çalışmaları sol-jel yönteminin lityum bazlı katı elektrolitlerin sentezi için umut verici olduğu gösterilmiştir [81,82]. Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO₄)₃ cam seramiklerinin homojen bir solunu elde etmenin en önemli adımı, alkoksitlerin kullanılmasını önlemek için yüksek oranda suda çözünür bir kimyasal öncül hazırlamaktır. Bazı araştırmacılar, Ti⁺⁴ iyonlarını içeren solların hidrojen peroksit ve amonyak çözeltisinde Ti metalinin doğrudan çözüldürülmesi ile elde edilebileceğini raporlamışlardır [82,83]. Bazı araştırmacılar ise (NH₄)₂TiO(SO₄)₂H₂O kimyasalı yoluyla Ti⁺⁴ içeren sollar üretilabileceğini raporlamışlardır [84]. Ancak, metal alkoksitlerin pahalı olması ve

neme karşı son derece duyarlı oldukları da bilinmektedir. Bunun yanı sıra, Ti metalinin çözünmesi uzun bir sürece ihtiyaç duymaktadır.

Bu tez çalışmada, sitrik asit destekli sol-jel yöntemiyle $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ cam seramiklerinin sentezi düşük sıcaklıklarda ve yüksek safiyette üretilmiştir. Analitik safiyette $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{LiNO}_3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{9H}_2\text{O}$ ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, polimerleştirici olarak sitrik asit ve çözücü olarak ise saf su kullanılmıştır. $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ cam seramik bileşeninin aynı molar oranında sağlayacak şekilde tartılmıştır. Çözeltinin homojenleştirilmesinden sonra, polyesterleşmeyi ve polikondensasyon reaksiyonlarını teşvik etmek için belirli bir miktarda glikol ilave edilmiştir. Metal iyonlarının konsantrasyonu her zaman $0,20 \text{ molL}^{-1}$ 'de olması sağlanmıştır. “Sitrik asit: glikol” molar oranının başlangıç metal iyonlarına orası ise “1:1” olması sağlanmıştır.

Elde edilen sol, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık 8 saat ısıtıldıktan sonra viskoz jel elde edilmiştir. Elde edilen jelin glikol ve sitrik asit arasında esterleşmeyi ve polimerleşmeyi sağlamak amacıyla için 4 saat boyunca $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir etüvde bekletilmiştir. Kurutulan jelden elde edilmiş tozlar 4 saat süre ile $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de ısıtılma tabi tutulmuştur. Isıl işlem sonrası elde edilmiş kahverengi amorf tozlar hava atmosferinde $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de havada 2 saat süreyle kalsine edilerek kristalin $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ cam seramik tozlarının sentez işlemi tamamlanmıştır. Bu tez çalışmasında $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ cam seramik tozlarının üretim şeması Şekil 4.1.'de gösterildiği gibidir. Elde edilen tozlar çelik bir kalıp içerisinde 200 MPa 'lık bir pres kullanılarak çapı ve kalınlığı 13 mm ve yaklaşık 1.5 mm olan peletler haline getirilmiştir. Elde edilen peletler $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenerek yoğun bir cam seramik yapısı elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Sol-jel yöntemi ile LATP cam seramiklerinin sentezi.

4.2. Karakterizasyon

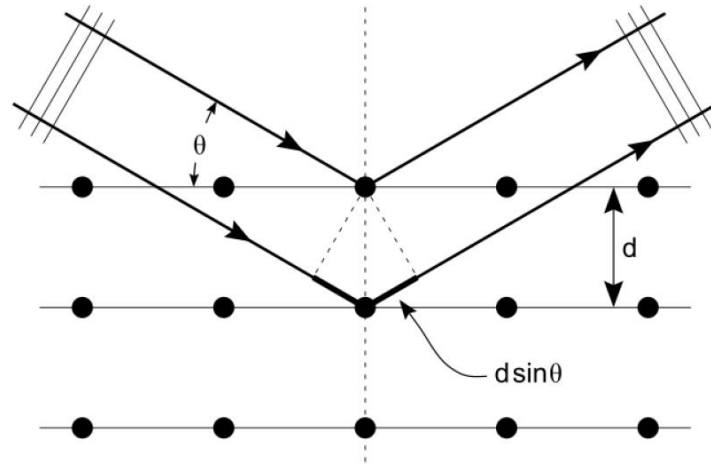
4.2.1. Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu

Yeni sentezlenen malzemelerin mikro yapısı ve morfolojik özelliklerinin tanımlanmasında kullanılan en önemli analiz cihazı “Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)” dir. Tipik bir SEM cihazı bir vakum sistemi, bir elektron tabancası ve bir görüntüleme sistemi olmak üzere üç bileşenden oluşmaktadır. Tarama düzeninde SEM, örnek yüzeyini odaklanmış elektron demetleriyle tarayarak görüntüler oluşturur. Daha sonra, birincil elektronlar, örnek yüzeyine yakın atomların K-kabuğundan (<50 eV) çıkarılan ikincil elektronları, yansıyan/geri saçılmış elektronları ve karakteristik X ışınlarını kullanarak farklı analiz sonuçlarının elde edilmesi sağlar. İkincil elektronlar, numunenin yüzey topografyası ve kompozisyonu hakkında bilgi içerdiğinden, tespit edilen sinyal ile birleştirilmiş huzmenin konumu çoğunlukla yüksek çözünürlüklü bir görüntü (1 nm’den küçük) oluşturmak için kullanılır.

Elektron ışını numuneye çarptığında ve enerjisinin bir kısmını numunenin atomlarına aktardığında, bu enerji, atomların elektronları tarafından daha yüksek enerjili bir enerji kabuğuna “atlamak” veya atomdan ayrılmak için kullanılmaktadır. Serbest bırakılan karakteristik X ışınları, bu iki kabuk arasındaki enerji farkının karakteristiği olan enerjiye sahiptir. Farklı atom numaraları nedeniyle X ışınları her elementin bir “parmak izi” dir ve bir numunedeki elementlerin türünü tanımlamak için kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında örneklerin morfolojisini ve numunelerin element dağılımını belirlemek için FEI Quanta Q400 FESEM kullanılarak incelenmiştir.

4.2.2. X-ışını toz kırınımı

X-ışını toz kırınımı (XRD), kristalin bir malzemenin birim hücre yapısı hakkında bilgi ile faz tanımlaması için hızlı bir analitik tekniktir. Monokromatik X ışınları, monokromatik radyasyon üretmek üzere süzölmüş, konsantre olmak üzere toplanmış ve yüklü bir dedektör ile saçılmış ışın demeti üreterek kristale yönlendirilmiş bir katot ışın tüpü tarafından üretilmektedir. Bu ışın demetinin kuvvetleri ve açıları, Bragg Yasasını karşılaştırılacak şekilde kaydedilmektedir ($n\lambda = 2d \sin \theta$, bakınız (3.1)). Bu yasa, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu, kristalli bir numunedeki kırınım açısı ve kafes boşluğu ile ilişkilendirilmektedir. Bu tespit edilen kırınımlı X-ışınları hesaplanabilmektedir. Numuneyi 2θ açısı aralığında tarayarak, toz numunenin rastgele oryantasyonu nedeniyle kafesin tüm olası kırılma yönleri elde edilmektedir. Kırınım piklerinin, d aralıklarına dönüştürülmesi, benzersiz d mesafesi nedeniyle kristalin tanımlanmasını sağlamaktadır.

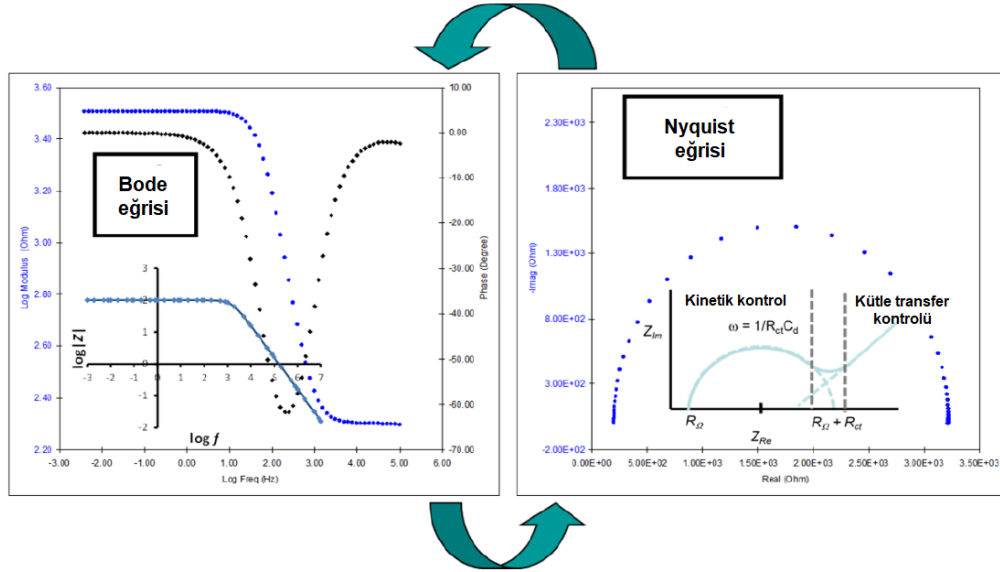


Şekil 4.2. İki atomdan dağılmış bir dalganın girişim geometrisi

Bu tezde ana X-ışını kaynağı olarak Cu $K\alpha$ radyasyonu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) kullanılmıştır (Rigaku D/MAX 2000).

4.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), bir frekans aralığı ($10^{-6} \sim 10^{-2} \text{ Hz}$) üzerinde potansiyel küçük bir genlik AC sinüsoidal sinyali ile uyarılan elektrokimyasal sistemleri karakterize etmek için kullanılan deneysel bir yöntemdir. Uyarma sinyalinin genliği (yarı) denge durumundaki sistem için yeterince küçük olduğundan, EIS yöntemi ile kapasitif davranış, yük transferi ve iyon difüzyonu etkili bir şekilde değerlendirilebilmektedir. EIS verileri normal olarak Bode grafiği veya Nyquist grafiği (Şekil 4.3.) içinde grafiksel olarak ifade edilmektedir ve gerçek EIS sonucu, pasif elektrik devresi elemanları ağı, yani eşdeğer devre ağı olarak modellenmektedir. Her eleman, yani, Warburg empedansı, sabit faz elemanı, direnç ve eşdeğer devrede kapasitör bazı spesifik elektrokimyasal aktiviteye karşılık gelmelidir. Örneğin, direnç genellikle bir hücrede iyonik konsantrasyona, iyon türlerine, çalışma sıcaklığına ve yüzey geometrisine bağlı önemli bir faktördür. Toplam iletkenlik σ_t , $\sigma_t = l/A \cdot R_t$ denkleminde hesaplanmıştır. Burada σ_t , A ve R_t sırasıyla elektrotun ortalama kalınlığını (cm), yüzey alanı (cm^2) ve toplam direnci (Ω) göstermektedir.



Şekil 4.3. Bir elektrokimyasal Bode ve Nyquist diyagramında AC frekansının EIS tepkisi

4.2.4. Galvanostatik çevrim testleri

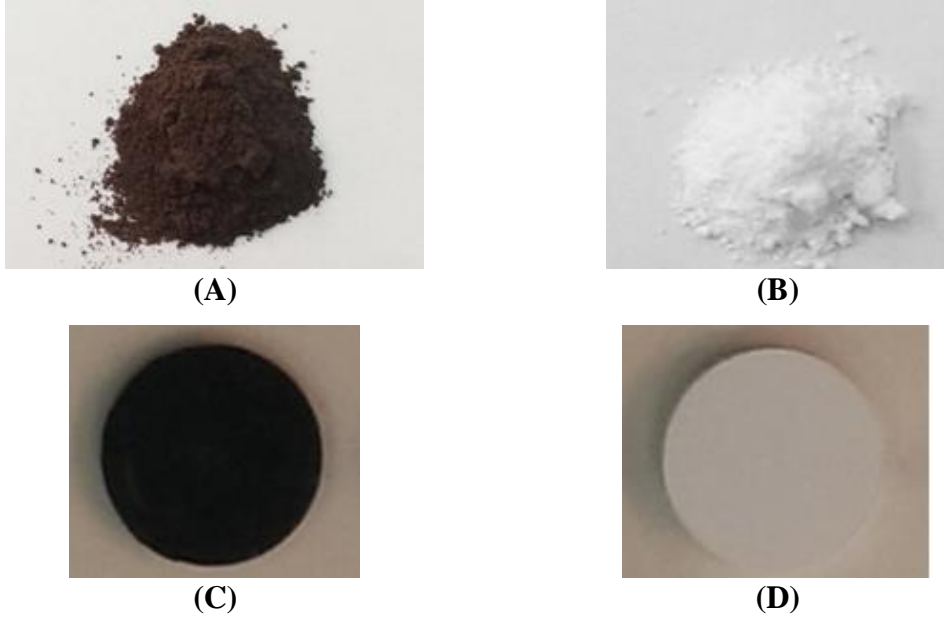
Galvanostatik çevrim tekniği, enerji depolama karakterizasyonu için yaygın olarak uygulanmaktadır. Galvanostatik modda, çalışma elektrotu ve karşıt elektrotu arasında kontrollü bir akım yoğunluğu (Ag^{-1}) uygulanarak çalışma elektrotu ve referans elektrotu arasındaki çalışma potansiyeli izlenilmektedir. İki elektrotlu bir sistemde, potansiyel, elektrot/elektrolit arayüzünden ve elektrotun kendisiyle, tam hücre boyunca ölçülmektedir. Bu nedenle, tüm hücrenin elektrokimyasal kapasite davranışı incelenebilmektedir.

Bu tezde, tüm hücreler argon dolu eldivenli kutu içerisinde (MB200, Mbraun GmbH) birleştirilmiş ve 2 saat boyunca yaşlandırılmıştır. Tüm elektrokimyasal testler çok kanallı bir potansiyostat sistemi (Gamry Reference 1000) kullanılarak analiz edilmiştir.

BÖLÜM 5. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

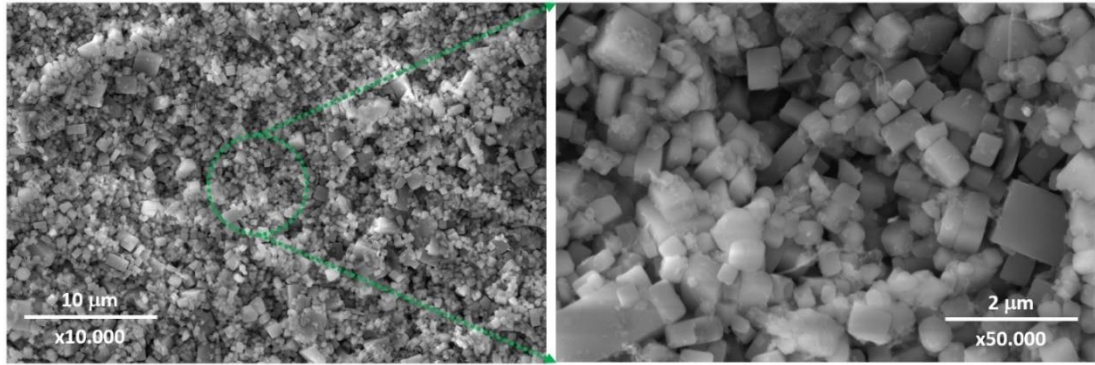
5.1. Morfolojik İncelemeler

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan LATP cam seramiklerinin makro ölçekte görünüşleri Şekil 5.1.'de gösterilmektedir. Sol-jel sentezinin ilk basamağında 500 °C'de yapılmış piroliz işlemi sonunda Şekil 5.1.(a)'dan da görülebileceği üzere kahverengi amorf toz şeklinde elde edilmiştir. İkinci basamakta 800 °C'de gerçekleştirilmiş ana kalsinasyon işlemi sonunda ise Şekil 5.(b)'den de görülebileceği üzere beyaz renkli kristalin LATP cam seramiği elde edilmiştir. Ön piroliz işlemi öncesinde 200 MPa basınç kullanılarak çelik bir kalıp içerisinde preslenmiş amorf LATP tozları 13 mm çapında ve kalınlığı 1,5 mm olan peletler formunda Şekil 5.(c) ve 5.(d)'den de görülebileceği gibi elde edilmiştir.



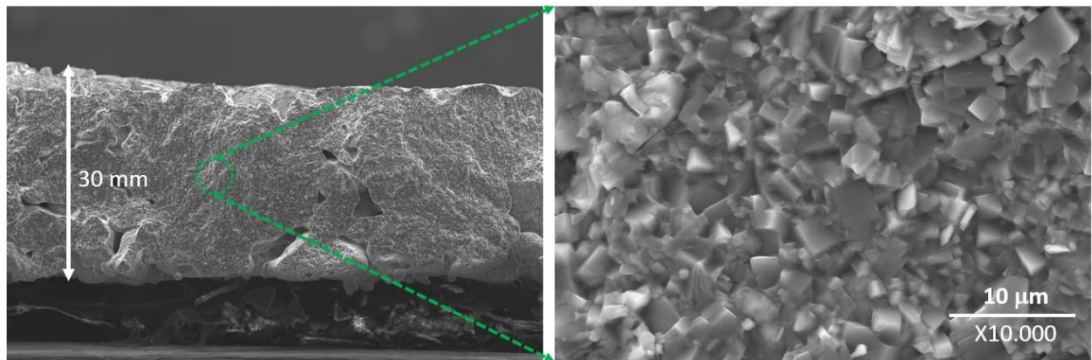
Şekil 5.1. (a) Amorf yapıdaki LATP tozu, (b) Kristalize LATP tozu, (c) Preslenmiş amorf yapıdaki LATP ve (d) kristalize LATP peletleri.

Şekil 5.2.'de ise 800 ° C'de gerçekleştirilmiş ana kalsinasyon işlemi sonunda elde edilmiş LATP cam seramik tozlarının FESEM görüntüleri sunulmaktadır. Şekillerden de anlaşılacağı üzere elde edilen LATP tozlarının ortalama tane boyutu yaklaşık 200 nm ile 30 nm arasında değişim göstermektedir.



Şekil 5.2. 800 ° C'de kalsine edilmiş LATP cam seramik tozlarının morfolojik incelemesi.

Şekil 5.3.'de ise 800 ° C'de işlem görmüş ve peletlenmiş numunenin kesit görüntüsü görülmektedir. Şekillerden de anlaşılacağı üzere sinterleme işlemi sonrasında numunelerin hem yoğunluk hem de tanecik boyutunda artışa yol açtığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, sinterlenmiş ürünlerde çok az sayıda gözenek ve çatlak içeren çok yoğun bir yapının elde edildiği anlaşılmaktadır. Elde edilen cam seramik ürünlere Arşimet yöntemi ile yapılan yoğunluk hesaplamalarında nispi yoğunluk değerinin yaklaşık olarak %96 olarak hesaplanmıştır. Ergitme-döküm yöntemi ile karşılaştırıldığında elde edilen yoğunluk değerlerinin benzer ölçülerde olduğu tespit edilmiştir [85].

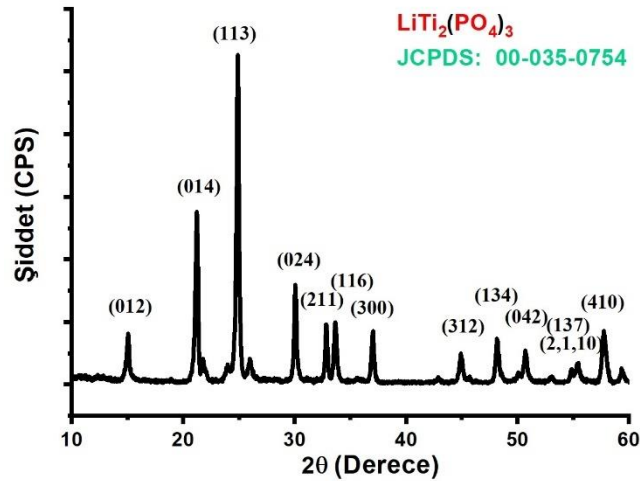


Şekil 5.3. 800 ° C'de işlem görmüş ve peletlenmiş LATP numunesinin kesit görüntüsü.

5.2. Faz Bileşimlerinin İncelenmesi

Şekil 5.4.'de ise 800 °C'de işlem görmüş ve peletlenmiş LATP numunesinin X-ışınları kırınım desenleri görülmektedir. Şekilden de görülebileceği üzere NASICON yapısında LATP cam seramiğinin başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılmaktadır.

Chowdari ve ark. [78], Fu [79] ve Birke ve ark. [41] LATP cam seramik sisteminde örnekler hazırlamışlardır. Ancak, bu araştırmacıların hazırladıkları tüm ürünlerde $AlPO_4$ empürileri kaçınılmaz olarak elde edilmiştir. Ancak, bu tez çalışmasında sentezlenmiş LATP cam seramiklerinde pH seviyesinin 7 civarında tutulması sağlanarak herhangi bir empürite fazının ortaya çıkmasına engel olunmuştur.



Şekil 5.4. 800 °C'de işlem görmüş ve peletlenmiş LATP numunesinin X-ışınları kırınım desenleri.

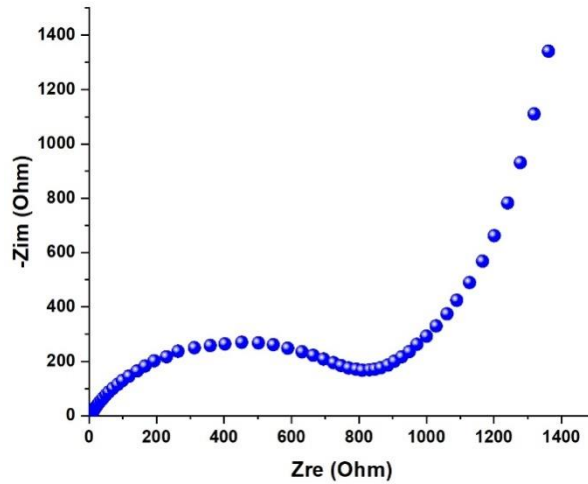
$LiTi_2(PO_4)_3$ tipi fazın altıgen kafes parametreleri, en küçük kareler yöntemi ile hesaplanmıştır. PH değerinin 7'ye ayarlanması ile hazırlanan numune için a - ve c -parametreleri sırasıyla $8.483 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ve $20.826 \pm 0.005 \text{ \AA}$ olarak belirlenmiştir. Bu değerler sinterlenmiş $LiTi_2(PO_4)_3$ ($a = 8.513 \text{ \AA}$ ve $c = 20.878 \text{ \AA}$) için literatürde bildirilenlerden biraz daha küçüktür [86]. Bu, $LiTi_2(PO_4)_3$ yapısındaki Ti^{+4} iyonlarının Al^{+3} iyonları ile değiştirilmesinden kaynaklanan yapısal modifikasyonları göstermektedir.

5.3. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Elektrokimyasal karakterizasyon öncesi 0,1 mm kalınlığında LATP peletleri hazırlanmıştır. Empedans ölçümleri öncesinde peletin her iki yüzeyi SiC zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Parlatılan yüzeylere 50 W DC gücünde 100 sn boyunca her iki yüzey manyetik sıçratma yöntemi ile altın kaplanmıştır. Empedans ölçümleri Gamry Reference 600 galvanostatı kullanılarak 10^{-1} ile 10^{-6} frekans aralığında testler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Empedans testleri sonrasında elde edilen Nyquist eğrilerinden iyonik iletkenlik değerleri ise aşağıdaki formül esas alınarak hesaplanmıştır;

$$\sigma = \frac{L}{R_b S} \quad (5.1)$$

Denkleminde, R_b , L ve S sırasıyla bulk elektrolit direncini, katı elektrolitin kalınlığını ve arayüzey temas alanını ifade etmektedir.



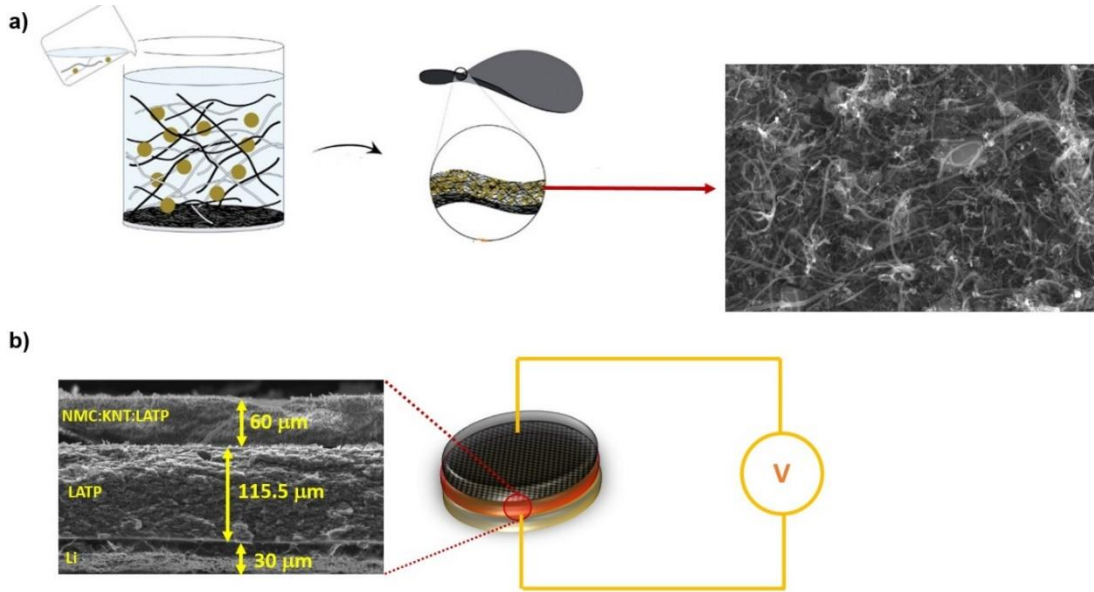
Şekil 5.5. LATP cam seramiklerinden elde edilmiş empedans eğrisi.

LATP cam seramiklerine yapılmış olan empedans testlerinin sonuçları Şekil 5.5.'deki gibidir. Şekilden de görülebileceği üzere 10^{-1} ile 10^{-6} frekans aralığında yapılan testler sonucunda sadece tek bir yarım daire elde edilmiştir [78, 79, 86]. Şekil 5.5.'de verilmiş olan Nyquist eğrisindeki yarım dairenin sağ ve sol bölümlerinden sırasıyla numunenin toplam direnci ($R_b + R_{gb}$) ve kütle direnci (R_b) elde edilmiştir. Elde edilen değerler ışığında σ_b (bulk iletkenlik) ve σ_t (toplam iletkenlik) iletkenlik değerleri,

karşılık gelen her iki dirençten de hesaplanmıştır. Şekil 5.5.'den de anlaşılacağı üzere 800 ° C'de işlem görmüş ve peletlenmiş LATP numunesinin σ_b (bulk iletkenlik) ve σ_t (toplam iletkenlik) iletkenlik değerleri sırasıyla 2.09×10^{-3} S/cm ve 6.13×10^{-4} S/cm olarak elde edilmiştir. Empedans verilerinden elde edilmiş iyonik iletkenlik sonuçları ince taneli yapılarıdaki difüzyon verileri ile uyum göstermektedir. Taneler arasındaki bölgelerde daha yüksek konsantrasyon değerlerinin elde edilmesi ve yüksek iyon hareketliliğinden ötürü sentezlenmiş olan cam seramiğin hem elektriksel hemde iyonik özellikleri kontrol edebilmesini sağlamaktadır [87, 88, 89].

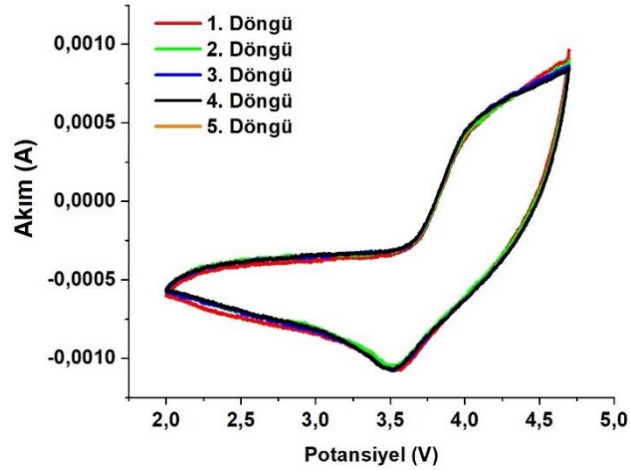
5.4. Tam Hücre Testleri

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenmiş metalik Li anot, LATP katı elektrolit ve ticari olarak satın alınmış Li (Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}) O₂ (NMC) katot elektrotlarından tam hücre bataryalar hazırlanmıştır. Katı elektrolit olarak kullanılan LATP peletlenmiş ve 800 ° C'de işlem görmüş 16 mm çapında 115 µm kalınlığında pelet halinde hazırlanmıştır. NMC katot elektrotları ise kompozit serbest elektrot formunda hazırlanmıştır. Ağırlıkça sırasıyla %40 NMC, %40 LATP ve %20 çok çeperli karbon nanotüp içeren kompozit karışım vakum filtrasyon yöntemi ile serbest elektrotlar hazırlanmıştır. CR2032 pil test düzeneğinin ve serbest elektrot üretiminin şematik olarak görüntüsü Şekil 5.6.'da gösterilmektedir. Tüm elektrot hazırlama işlemleri nemin 1 ppm'in altında olduğu içi argon dolu bir eldivenli kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir.



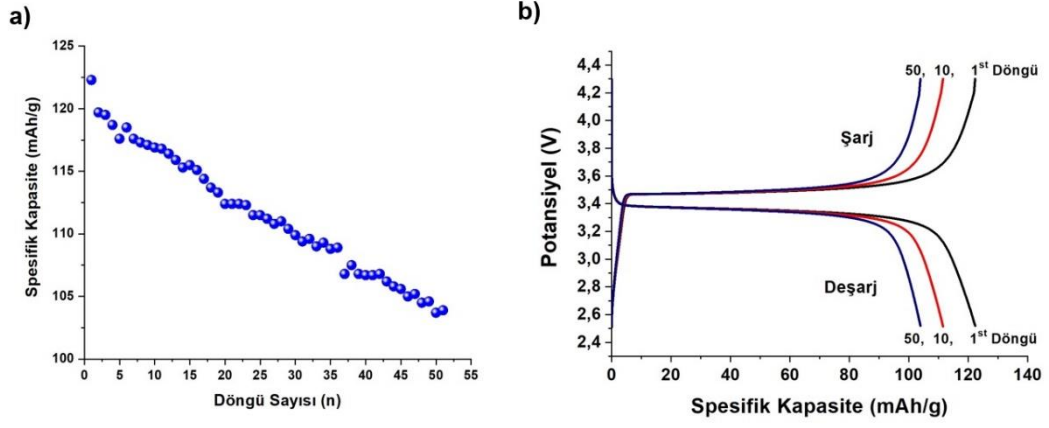
Şekil 5.6.(a) NMC tabanlı serbest katot elektrotlarının üretimi; (b) Tez kapsamında üretilmiş tam hücrelerin şematik olarak gösterilmesi.

Şekil 5.7.'de ise Li: LATP:(NMC+KNT+LATP) tam hücrelerinden elde edilmiş CV eğrisi görülmektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere 3,6 V ile 4,0 V potansiyel aralığında bir adet anodik ve bir adet katodik pik elde edilmiştir. CV analizi sonucunda elde edilmiş piklerin $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$ ün redoks çiftlerine bağlı olarak oluştuğu anlaşılmaktadır [90]. CV eğrilerinden elde edilmiş ve yaklaşık olarak 3,9 V gözlemlenen oksidasyon piki $\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}^{+4}$ redoks reaksiyonlarına bağlı olarak elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, yaklaşık olarak 3,0 V elde edilmiş olan indirgenme piki ise tersinir olan $\text{Ni}^{+4}/\text{Ni}^{+2}$ redoks reaksiyonlarına bağlı olarak oluşmuştur [91]. 5 döngü sonunda 3,0 V civarında başka ilave piklerin oluşmaması NMC yapısı içerisindeki Mn iyonlarının yapı içerisinde +4 oksidasyon formunda kararlı olarak kaldığını işaret etmektedir. NMC yapısı içerisine katılan Mn^{+4} iyonlarının yapıyı önemli derecede kararlı hale getirdiği ve elektrokimyasal prosesler sonunda ise inaktif olarak davranarak yapıyı önemli derecede koruduğu literatür çalışmalarında raporlanmıştır [92]. 5 döngü sonunda CV eğrilerinin integral alanında herhangi bir değişimin gözlemlenmemesi elde edilen pilin oldukça kararlı olduğunu da göstermektedir.



Şekil 5.7. Li: LAMP:(NMC+KNT+LAMP) tam hücrelerinden elde edilmiş CV eğrisi.

Li: LAMP:(NMC+KNT+LAMP) tam hücrelerinin galvanostatik şarj deşarj işlemleri katot limitli gerçekleştirilmiştir. Çevrimsel performansı ve galvanostatik şarj/deşarj testleri sabit akım yoğunluğunda 3 ile 4,7 V arasında gerçekleştirilmiş ve sırasıyla Şekil 5.8.'de verilmiştir. Yüksek deşarj kapasitesi ve hızının, elektrot ve pil uygulamalarında önemli elektrokimyasal performans etkeni olduğu iyi bilinmektedir. Dolayısıyla, Li: LAMP:(NMC+KNT+LAMP) tam hücrelerinde görülen yüksek performanslı deşarj kapasitelerinin saf NMC elektrotlarının teorik kapasite değerlerinden her ne kadar düşük olsada 50 döngü sonunda oldukça kararlı bir düşüş gösterdiği görülmektedir. Tez kapsamında elde edilmiş LAMP katı elektrolitlerinin ve NMC katot elektrotunda karbon nanotüp ile takviye edilmesi, elde edilen yüksek kapasite ve yüksek hız kapasite değerleri Li^+ un daha kısa ve daha kolay difüzyonundan ileri geldiği işaret etmektedir. Şekillerden anlaşılacağı üzere 50 döngü sonunda elde edilmiş kapasite değeri ise sırasıyla 104 mAh g^{-1} 'dir. 50 döngü sonunda ayrıca toplam pil performansının yaklaşık olarak %87'si korunmuştur.



Şekil 5.8. (a) 50 döngülük çevrim performansı testi, (b) galvanostatik şarj-deşarj testi.

BÖLÜM 6. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışması kapsamında yüksek safiyette LATP katı elektrolitlerinin sentezi sol-jel yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüksek safiyetli katı elektrolitlerin tam hücre testleri ise NMC-KNT kompozit yapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez kapsamında elde ettiğimiz genel sonuçlar ise aşağıdaki gibi verilebilir;

1. Analitik safiyette $Ti(OC_4H_9)_4$, $LiNO_3 \cdot H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ve $NH_4H_2PO_4$, polimerleştirici olarak sitrik asit ve çözücü olarak ise saf su kullanılarak sol-jel yöntemi ile LATP katı elektrolitlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.
2. Elde edilen LATP cam seramik tozları peletler haline getirilerek $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmiştir. Geleneksel ergitme-döküm yöntemi ile $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik sıcaklıklarda sentezlenebilen yapı sadece $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çok düşük bekleme sürelerinde başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.
3. Elde edilen cam seramiklere uygulanan X-ışınları analizi herhangi bir empürite içermeyen LATP cam seramiklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde geleneksel ergitme-döküm yöntemi ile üretilen LATP cam seramiklerinde önemli ölçüde $AlPO_4$ empürite fazının bulunduğunu göstermektedir.
4. Söz konusu cam seramiklere uygulanan FESEM analizleri kübik yapıda ve yaklaşık olarak ortalama tane boyutu 200 nm ile 30 nm arasında değişim gösteren cam seramik tozlarının sentezlendiğini göstermektedir. Sentez

aşamasında elde ettiğimiz tecrübe pH, konsantrasyon gibi parametrelerin değişimi ile toz boyutunun kontrol edilebileceğini göstermektedir.

5. Elde edilen cam seramik ürünlere uygulana iyonik iletkenlik sonuçları, σ_b (bulk iletkenlik) ve σ_t (toplam iletkenlik) iletkenlik değerleri sırasıyla 2.09×10^{-3} S/cm ve 6.13×10^{-4} S/cm olarak elde edilmiştir. Bu değerler literatür çalışmaları ile karşılaştırıldığında oldukça başarılıdır.
6. Li: LATP:(NMC+KNT+LATP) tam hücrelerine uygulanmış 1C galvanostatik şarj-deşarj testleri sonucunda 50 döngü sonunda elde edilmiş kapasite değeri ise sırasıyla 104 mAh g⁻¹'lik bir spesifik kapasite değeri elde edilmiştir. 50 döngü sonunda ayrıca toplam pil performansının yaklaşık olarak %87'si korunmuştur.

6.2. Öneriler

Tez çalışmamız kapsamında elde ettiğimiz bilgi birikimi ve tecrübeler ışığında elde etmiş olduğumuz başarılı sonuçları aşağıda sunmuş olduğumuz öneriler yoluyla daha ileri taşınabilir;

1. Sol-jel aşamasında farklı konsantrasyon ve pH değerleri kullanılarak mikro yapının kontrolü sağlanarak optimum tane boyutu çalışması yapılabilir.
2. Sinterleme sıcaklığı ve süresi optimize edilerek galvanostatik şarj-deşarj işlemleri daha da geliştirilebilir.
3. Y, Ge ve B gibi elementlerin yapı içerisine katılarak iyonik iletkenlik değerleri geliştirilebilir.
4. NCA, LiFePO₄ ve LiMn₂O₄ gibi katot elektrotları ile de tam hücre testleri gerçekleştirilebilir.

5. Tez çalışmamız kapsamında metalik Li anot olarak kullanılmıştır. Si, C, Grafen, Sn ve Cu_6Sn_5 gibi anot elektrotları kullanılarak da spesifik kapasite değerleri geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tarascon J. M., Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414, 359-367, 2001.
- [2] Armand M., Tarascon J. M., Building better batteries. *Nature* 451, 652-657, 2008.
- [3] Cho, S., Kim, S., Kim, W., Kim, S., Ahn, S., A new all-solid-state lithium-ion battery working without a separator in an electrolyte. Preprints, 2018.
- [4] Choi, J., Engineering Solid Electrolyte/Electrode Interfaces For All Solid-State Lithium-Ion Battery. 2018.
- [5] Xu, K., Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 04, 4303–4418, 2004.
- [6] Fergus, J. W., Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 195, 4554–4569, 2010.
- [7] Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G., Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today*, 18(5), 252-264, 2015
- [8] Fergus J. W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195, 4554-4569, 2010.
- [9] Mohri M., Yanagisawa N., Tajima Y., Tanaka H., Mitate T., Nakajima S., Yoshida M., Yoshimoto Y., Suzuki T., Wada H., Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode. *J. Power Sources*, 26, 545-551, 1989.
- [10] Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad, E., Asraf L., Gnanaraj J.S., Kim H. J. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: a review. *Electrochim. Acta*, 50, 247-254, 2004.
- [11] Liu Wei, Multilayer composite solid electrolytes for lithium ion batteries. *Dissertations All. Paper*, 442, 2016.
- [12] M. Gellert et al., Charge transfer across the Interface between $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high-voltage cathode films and solid electrolyte films. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 4, pp. A754–A759, Jan. 2015.

- [13] Trevey, J. E., Advances and development of all-solid-state lithium-ion batteries. Mechanical Engineering Graduate Theses and Dissertations, 17, 2011.
- [14] Goodenough, J. B., Kim, Y., Challenges for rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 196, 6688–6694, 2011.
- [15] Asl N. M., Keith J., Lim C., Zhu, L., Kim Y., Inorganic solid/organic liquid hybrid electrolyte for use in Li-ion battery. *Electrochim. Acta*, 79, 8-16, 2012.
- [16] Nakajima K., Katoh T., Inada Y., Hoffman B., Lithium ion conductive glass ceramics: Properties and application in lithium metal batteries. *Symposium on Energy Storage beyond Lithium Ion*, 2010.
- [17] Knauth P., Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*, 180, 911-916, 2009.
- [18] Jeong E., Hong C., Tak Y., Nam S. C., Cho S., Investigation of interfacial resistance between LiCoO₂ cathode and LiPON electrolyte in the thin film battery. *J. Power Sources*, 159, 223-226, 2006.
- [19] Takahashi K., Hattori K., Yamazaki T., Takada K., All-solid-state lithium battery with LiBH₄ solid electrolyte. *J. Power Sources*, 226, 61-64, 2013.
- [20] Kim S., Hirayama M., Suzuki K., Kanno R., Hetero-epitaxial growth of Li_{0.17}La_{0.61}TiO₃ solid electrolyte on LiMn₂O₄ electrode for all solid-state batteries. *Solid State Ionics*, 262, 578- 581, 2014.
- [21] Zheng G. Y., Lee S. W., Liang Z., Lee H. W., Yan K., Yao H. B., Wang H. T., Li W. Y., Chu S., Cui. Y., Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nature Nanotech.*, 9, 618-623, 2014.
- [22] Jin, Y., Processing and characterization of secondary solid-state li-ion batteries, 2013.
- [23] Howell D., U.S. DOE Perspective on Lithium-ion battery safety. *Technical symposium: Safety considerations for EVs powered by Li-ion batteries*, 2011.
- [24] Wen J. W., Yu Y., Chen C. H., A Review on lithium-Ion batteries safety issues: Existing problems and possible solutions. *Mater. Express*, 2, 197-212, 2012.
- [25] Golubkov A. W., Fuchs D., Wagner J., Wiltsche H., Stangl C., Fauler G., Voitic G., Thaler A., Hacker V., Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metaloxide and olivin-type cathodes. *RSC Adv.*, 4, 3633-3642, 2014.

- [26] Wang Q. S., Jinhua Sun J. H., Chu G.Q., Lithium ion battery fire and explosion. Fire Safety Science-Proceedings of the Eighth International Symposium, 375-382, 2005.
- [27] Linden D., Reddy T.B., Handbook of batteries. Third Edition, McGraw-Hill, 2017.
- [28] Aurbach D., Zinigrad E., Cohen Y., Teller H., A Short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. Solid State Ionics, 148, 405-416, 2002.
- [29] Tenhaeff W. E., Yu X., Hong K., Perry K. A., Dudney N. J., Ionic transport across interfaces of solid glass and polymer electrolytes for lithium ion batteries. J. Electrochem. Soc., 158 (10), A1143-A1149, 2011.
- [30] Kotobuki M., Kanamura K., Sato Y., Yoshida T., Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al₂O₃-added Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte. J. Power Sources, 196, 7750-7754, 2011.
- [31] Luntz A.C., Voss J., Reuter K., Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries. J. Phys. Chem. Lett., 6, 4599-4604, 2015.
- [32] Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C.C., Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries. J. Power Sources, 77, 183-197, 1999.
- [33] Rahman M. A., Wang X. J., Wen C., A review of high energy density lithium-air battery technology. J. Appl. Electrochem., 44, 5-22, 2014.
- [34] Jung H. G., Hassoun J., Park J.B., An improved high-performance lithium-air battery. Nature Chem., 4, 579-585, 2012.
- [35] Yang J., Synthesis and Characterizations of Lithium Aluminum Titanium Phosphate (Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃) Solid Electrolytes for All-Solid-State Li-ion Batteries. Electronic Thesis or Dissertation, 2017.
- [36] Thokchom J.S., Kumar B., The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic. Journal of Power Sources, 195, 2870, 2010.
- [37] Feng J. K., Lu L., Kai M. O., Lithium storage capability of lithium ion conductor Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃. Journal of Alloys Compound, 501, 255, 2010.
- [38] Kotobuki, M., Kobayashi, B., Koishi, M., Mizushima, T., Kakuta, N., Preparation of Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte via coprecipitation using various PO₄ sources. Materials Technology, 29 , A93–A97, 2014.

- [39] Takada K., Fujimoto K., Inada T., Kajiyama A., Kouguchi M., Kondo S., Watanabe M., Sol-gel preparation of Li^+ ion conductive thin film. *Applied Surface Science*, 189, 300, 2002.
- [40] X. Xu., Z. Wen., J. Wu., 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*, 178, 29, 2007.
- [41] Birke P., Salam F., Doring S., Weppner W., *Solid State Ionics*, 118, 149, 1999.
- [42] Aboulaich A., Bouchet R., Delaizir G., et al., *Adv. Energy Mater.*, 1, 179, 2011.
- [43] Ivanov-Schitz A., Bykov AB., Ionic conductivity of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ single crystals. *Solid State Ionics*, 100, 153–155, 1997.
- [44] Schell K.G., Bucharsky E. C., Lemke F., et al., *Ionics.*, 23: 821, 2017.
- [45] Delmas C., Nadiri A., Soubeyroux J. L., The nasicon-type titanium phosphates $\text{Ati}_2(\text{PO}_4)_3$ (A=Li, Na) as electrode materials. *Solid State Ionics*, 28–30, 419–423, 1988.
- [46] Anantharamulu N., Koteswara Rao K., Rambabu G., Vijaya Kumar B., Radha V., Vithal M., A wide-ranging review on Nasicon type materials. *J Mater Sci.*, 46, 2821–2837, 2011.
- [47] Aono H., Sugimoto E., Ionic conductivity and sinterability of NASICON-type ceramics: the systems $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3 + y\text{Na}_2\text{O}$ (M = Ge, Ti, Hf, and Zr). *J Am Ceram Soc.*, 79, 2786–2788, 1996.
- [48] Xu X., Wen Z., Wu J., *Solid State Ionics*, 178, 29–34, 2007.
- [49] Wolfenstine J., Foster D., Read J., *J. Power Sources*, 182, 626–629, 2008.
- [50] Huang L., Wen Z., Wu M., Wu X., Liu Y., Wang X., Electrochemical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ synthesized by a co-precipitation method. *Journal of Power Sources*, Volume 196, Issue 16, 6943-6946, 2011.
- [51] Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G., Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J Electrochem Soc.*, 137(4), 1023–1027, 1990.
- [52] Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G. Y., Ionic-conductivity of the lithium titanium phosphate ($\text{LiI} + \text{XALXTI}_2\text{-X}(\text{PO}_4)_3$), ($\text{LiI} + \text{XSCXTI}_2\text{-X}(\text{PO}_4)_3$), ($\text{LiI} + \text{XYXTI}_2\text{-X}(\text{PO}_4)_3$), ($\text{LiI} + \text{XLAXTI}_2\text{-X}(\text{PO}_4)_3$) systems. *J Electrochem Soc.*, 136(2), 590–591, 1989.

- [53] Kunshina G.B., Gromov O.G., Lokshin E.P., Kalinnikov V. T., Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte. *Russ J Inorg Chem*, 59(5), 424–430, 2014.
- [54] Narváez J. L., Rodrigues A.C.M., Microstructure and ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ NASICON glass-ceramics. *Solid State Ionics*, 181(25–26), 1197–1204, 2010.
- [55] Huang L., Wen Z., Wu M., Wu X., Liu Y., Wang X., Electrochemical properties of $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ synthesized by a co-precipitation method. *J Power Sources*, 196(16), 6943–6946, 2011.
- [56] Duluard S., Paillassa A., Puech L., Vinatier P., Turq V., Rozier P., Lenormand P., Taberna P. L., Simon P., Ansart F., 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.*, 33(6), 1145–1153, 2013.
- [57] Xu X., Wen Z., Yang X., Zhang J., Gu Z., 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*, 177(26–32), 2611–2615, 2006.
- [58] Morimoto H., Hirukawa M., Matsumoto A., Kurahayashi T., Ito N., Tobishima S., Lithium ion conductivities of NASICON type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes prepared from amorphous powder using a mechanochemical method. *Electrochemistry*, 82(10), 870–874, 2014.
- [59] Hupfer T., Bucharsky E. C., Schell K. G., Senyshyn A., Monchak M., Hoffmann M. J., Ehrenberg H., Evolution of microstructure and its relation to ionic conductivity. *Solid State Ionics*, 288, 235–239, 2016.
- [60] Arbi K., Bucheli W., Jimenez R., Sanz J., High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{M}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ materials (M = Ti, Ge and $0 \leq x \leq 0.5$). *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 5, pp. 1477–1484, 2015.
- [61] Kotobuki M., Koishi M., Preparation of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte via a sol-gel method. *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 3, pp. 5043–5047, 2014.
- [62] Unocic R. R. et al., Direct visualization of solid electrolyte interphase formation in lithium-ion batteries with in situ electrochemical transmission electron microscopy. *Microsc. Microanal.*, pp. 1–9, 2014.
- [63] Pérez-Estébanez M., Isasi-Marín J., Töbrens D.M., Rivera-Calzada A., León C., 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, no. 0, pp. 1–8, 2014.
- [64] Nishi Y., Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *J. Power Sources*, vol. 100, no. 1–2, pp. 101–106, 2001.

- [65] Takada K., Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Mater.*, vol. 61, no. 3, pp. 759–770, 2013.
- [66] Vincent C. A., Lithium batteries: A 50-year perspective, 1959-2009. *Solid State Ionics*, vol. 134, no. 1–2, pp. 159–167, 2000.
- [67] Kotobuki M., Hoshina K., Kanamura K., Electrochemical properties of thin TiO₂ electrode on Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO₄)₃ solid electrolyte. *Solid State Ionics*, vol. 198, no. 1, pp. 22–25, 2011.
- [68] Morimoto H. et al., Preparation of lithium ion conducting solid electrolyte of NASICON-type Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ (x = 0.3) obtained by using the mechanochemical method and its application as surface modification materials of LiCoO₂ cathode for lithium cell. *J. Power Sources*, vol. 240, pp. 636–643, 2013.
- [69] Cheng L., Interface engineering of garnet solid electrolytes. 2015.
- [70] Gil V., Moure C., Durán P., Tartaj J., Low-temperature densification and grain growth of Bi₂O₃-doped-ceria gadolinia ceramics. *Solid State Ionics*, vol. 178, no. 5–6, pp. 359–365, 2007.
- [71] Takahashi K. et al., A super high lithium ion conducting solid electrolyte of grain boundary modified Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}(PO₄)₃. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 4, p. A342, 2012.
- [72] Blake A. J., Synthesis and characterization of graphene oxide/sulfur nanocomposite for lithium-ion batteries. 2013.
- [73] Guan C., Key factors Influencing the structure and electrochemical performances of LiFePO₄/C via sol-gel synthesis. 2012.
- [74] Yao Z., Carbon-based nanostructured materials as electrodes in lithium-ion batteries and supercapacitors. 2013.
- [75] Ockwig N.W., Nenoff T. M., Membranes for hydrogen separation membranes for hydrogen separation. vol. 107, no. 10, pp. 4078–4110, 2007.
- [76] Hosono H., Abe Y., Fast lithium conducting glass-ceramics in the Li₂O-CaO-TiO₂-Al₂O₃-P₂O₅ system. *Solid State Ionics*, vol. 44, pp. 293, 1991.
- [77] Hosono H., Tsuchitani F., Imai K., Abe Y., Porous glass-ceramics cation exchangers: Cation exchange properties of porous glass-ceramics with skeleton of fast Li ion-conducting LiTi₂(PO₄)₃ crystal. *Materials Research Society*, vol.9, pp. 755, 1994.

- [78] Chowdari B.V.R., Subba Rao G.V., Lee G.Y.H., XPS and ionic conductivity studies on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-(\text{TiO}_2 \text{ or } \text{GeO}_2)-\text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics. *Solid State Ionics*, vol. 136–137, pp. 1067, 2000.
- [79] Fu J., Superionic conductivity of glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. *Solid State Ionics*, vol. 96, pp. 195-200, 1997.
- [80] Brinker C.J., Scherer G.W., *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press., 1990.
- [81] Livage J., Sol-gel Ionics. *Solid State Ionics*, 50, 307, 1992.
- [82] Vijayakumar M., Inaguma Y., Mashiko W., Crosnier-Lopez M. P., Bohnke C., Synthesis of fine powders of $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ perovskite by a polymerizable precursor method. *Chem. Mater.*, 16, 2719, 2004.
- [83] Kakihana M., Tada M., Shiro M., Petrykin V., Osada M., Nakamura Y., Structure and stability of water soluble $\text{NH}_4)_8[\text{Ti}_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_4(\text{O}_2)_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, *Inorg. Chem.*, 40, 891, 2001.
- [84] Kunshina G. B., Gromov O. G., Kuz'min A. P., Seitenova E. B., Lokshin E. P., Synthesis and ionic conductivity of lithium-conducting titanium phosphate solid electrolytes. *Russ. J. Appl. Chem.*, 77, 915, 2004.
- [85] Xu X.X., Wen Z.Y, Gu Z.H., Xu X.H., Lin Z.X., Lithium ion conductive glass ceramics in the system $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}(\text{Ge}_{1-x}\text{Ti}_x)_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ ($x=0-1.0$), *Solid State Ionics*, 171, 207, 2004.
- [86] Joint Commission on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Card No. 35–0754, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- [87] Maier J., Point-defect thermodynamics and size effects. *Solid State Ionics*, 131, 13, 2000.
- [88] Schoonman J., Nanostructured materials in solid state ionics. *Solid State Ionics*, 135, 5, 2000.
- [89] Heitjans P., Indris S., *Phys. J.*, Diffusion and ionic conduction in nanocrystalline ceramics. *Condens. Mater.*, 15, R1257, 2003.
- [90] Kim, J.M., Chung, H.T., The first cycle characteristics of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ charged up to 4.7 V, *Electrochimica Acta*, 49(6), 937-944, 2004.
- [91] Kasnatscheew, J., Evertz, M., Streipert, B., Wagner, R., Nowak, S., Laskovic, S. C., Winter M., Changing established belief on capacity fade mechanisms: Thorough investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM111) under high voltage conditions. *J. Phys. Chem. C.*, 121, 1521-1529, 2017.

- [92] Yue W. Z., Investigation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode particles after 300 discharge/charge cycling in a lithium-ion battery by analytical TEM. *J. Power Sources*, 183, 316–324, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Gül Nur BARUT, 15.09.1993'te Ankara'da doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Ankara'da tamamladı. 2011 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2016 yılında bitirdi. 2016 yılında Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı ve eğitimi halen devam etmektedir.