

Bilyeli Öğütme Süresinin Garnet Benzeri $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li-iyon İletkeninin Sentezine Etkisi

Sevda AKTAŞ^{1*}, Osman Murat ÖZKENDİR², Ülfet ATAV¹, Şule ATEŞ¹, Gültekin ÇELİK¹

¹ Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, KONYA

²Mersin Üniversitesi, Tarsus Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği, MERSİN

*e-mail: sevdaaktas@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada lityum karbonat (Li_2CO_3), lantan oksit (La_2O_3) ve zirkonyum oksit (ZrO_2) maddelerine mekaniksel karışım ve ardından ısı işlem uygulanarak $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li-iyon iletkeni sentezlenmiştir. Sentez sırasında uygulanan farklı öğütme sürelerinin kristal yapıdaki faz oluşumlarına, morfolojik özelliklere ve parçacık boyutlarına etkisi X-ışını kırınımı deseni (XRD) ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Elde edilen yapıya ait XRD görüntüsünün MAUD yazılımı ile yapılan ayrıntılı kristal yapı analizi, ilk öğütme süresinin $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ kristalinin yüksek iyonik iletken faz sentezinde etkili olduğunu gösterirken son öğütme süresinin ise kristalite boyutunda etkili olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Katı elektrolitler, Bilyeli öğütme, Li-iyon piller, Lityum iyon iletkeni

The Effect of Ball Milling Time on the Synthesis of Garnet-like $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li-ion Conductor

Abstract: In this study $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li-ion conductor was synthesized by applying a mechanical activation followed by heat treatment to a mixture of lithium carbonate (Li_2CO_3), lanthanum oxide (La_2O_3) and zirconium oxide (ZrO_2). The effect of different milling times during synthesis on the formation of crystal structure phases, morphological properties and particle size were investigated by X-ray diffraction (XRD) pattern and scanning electron microscope (SEM). Detailed crystal structure analysis done by MAUD software demonstrated while first milling time is effective on synthesis of the high ionic conductive phase of the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ crystal last milling time is effective on the crystallite size.

Keywords: Solid electrolytes, Ball milling, Li-ion batteries, Lithium ion conductor

1. Giriş

Bilyeli öğütücü ile malzeme sentezi kimyasal risk oluşturabilecek herhangi bir çözücü gerektirmedikinden dolayı ekolojik olarak zararsız etkili bir sentez yöntemidir. Malzeme sentezi için kullanımının yanında ayrıca bilyeli öğütücü parçacık boyutunun küçültülmesinde, malzemelerin

parçalanmasında, homojen olarak karıştırılmasında ve mekaniksel alaşımlamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Ajaal ve ark., 2002; Wills ve ark., 2006). Bilyeli öğütücünün hem kendi eksenini hem de belirli bir eksen etrafında gezegen dönüşü yaparak parçacıklar ve öğütücü kavanozun duvarları

arasında oluşturduğu çarpışma ve aşındırma kuvvetleri parçacıklar arasındaki kimyasal bağları kırarak ve parçacıklar arasında yeni bağlar oluşturarak kristal yapının değişmesini sağlamaktadır. Öğütme işlemi süresince tekrar tekrar gerçekleşen parçalanma, birleşme ve deformasyon olayları, yapıda değişiklikler oluşmasına neden olur. Bununla beraber kristal yapıların bozulup amorf yapıya dönüşmesi ya da yapıda kristal kusurların oluşması da mekanik öğütme sürecinin sonunda karşılaşılabilen durumlardır (Chicinas, 2006). Mekanik öğütme yöntemiyle malzeme sentezlemek için farklı sistemler tasarlanmıştır. Bu sistemlerden bazıları atritör, titreşimli, magnet kontrollü ya da gezegensel sistemlerdir (Varin ve ark., 2009). Yaptığımız bu çalışmada malzeme sentezlemek için gezegensel mekanik öğütme sisteminde agat kavanoz ve agat bilyeler $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li-iyon pil katı elektrolitini sentezlemek için kullanılmıştır.

İlk öğütme süresi istenen kristal yapının oluşmasında etkili olan homojen bir karışım elde etmek için çok önemlidir. Son öğütme süresi ise kristalite boyutunun azaltılmasında ve son öğütmeden hemen önceki adımda oluşmaya başlayan kristal yapının bozulmasında çok etkilidir. Bu nedenle, bu çalışmada beş farklı $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ katı elektrolit malzemeleri ilk ve son öğütme süreleri değiştirilerek sentezlenmiştir.

Günümüzde Li-iyon pillerde kullanılan organik sıvı elektrolitler korozyon, sızıntı, buharlaşma ve yanıcı olma gibi özellikler içerdiğinden dolayı bu problemleri tamamen ortadan kaldıracak olan katı elektrolit çalışmaları sıvı elektrolitlerin yerini alması yönünde son zamanda hız kazanmıştır. Katı hal Lityum elektrolitleri arasında en çok gelecek vadeden elektrolitler birim formül başına 3'den fazla Li^+ iyonu içeren Garnet olarak adlandırılan malzemelerdir. Bu malzemeler manyetik ve optiksel cihazlar için ideal malzemeler olmalarını sağlayan çok yararlı fiziksel ve kimyasal özellikler içermektedir. Bu malzemelerin pek de bilinmeyen ama eşsiz ve en önemli özelliği iyonik iletken olmalarıdır. Genel olarak çalışılan Garnetler birim formül başına 5 ila 7 Li atomu içerirler, bu nedenle tetrahedral konumlarda yer alabilecek Li sayısından daha fazla Li içerdikleri için bu malzemeler Li istiflenmiş Garnetler olarak adlandırılırlar (Cussen, 2010). Literatürde Garnet yapılarının tetragonal ve kübik olmak üzere iki farklı kristal yapısı tanımlanmaktadır. $Ia-3d$ uzay grubuna sahip olan kübik faz, $I41/acd$ uzay grubuna sahip olan tetragonal faza göre iki kat fazla iyonik iletkenlik göstermektedir (Wagner, ve ark., 2016).

Li-iyon pil gibi enerji hücrelerinde güç kayıplarını minimize etmek ve aynı anda iyonik akıma karşı direnci düşürmek için elektrolitin yüzey alanını genişleterek omik kaybın azaltılması gerekmektedir. Elektrolit

ve elektrotun yakın teması ve yüksek iyonik iletkenlik için gerekli olan geniş yüzey alanı parçacık boyutunun indirgenmesi ile elde edilir. Bu amaçla bu çalışmada, bilyeli öğütücü $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ yapısının sentezi için kullanılmış ve farklı öğütme sürelerinin kristal yapıya, morfolojik özelliklere ve parçacık boyutuna etkisi araştırılmıştır.

Hazırlanan $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ malzemelerinin kristal yapı özellikleri x ışını toz kırınımı (XRD) ile morfolojik özellikleri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. XRD ile elde edilen veriler kullanılarak ayrıntılı kristal yapı analizi MAUD yazılımı (Lutterotti ve ark., 2004) ile yapılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Li-iyon İletkeninin Sentezi

Sentez için öncü kimyasallar olarak Li_2CO_3 , La_2O_3 , ZrO_2 bileşikleri istenen stokiometrik oranlarda agat havanda agat bilyelerle karıştırılarak farklı öğütme

sürelerine sahip beş farklı numune her adımın iki aşamadan oluştuğu üç adımda hazırlanmıştır. Birinci aşamada toz numuneler karıştırılarak Çizelge 1’de verilen süre boyunca öğütülmüştür. İkinci aşamada ise öğütülen numuneler yine Çizelge 1’de verilen sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Örneğin 1. numunenin hazırlanışı şu şekildedir; istenen stokiometrik oranlarda karıştırılan öncü kimyasallar 1. adımda 12 saat (ilk öğütme) öğütülmüş ve ardından 500°C ’de 6 saat ısıl işleme maruz bırakılmıştır, 2. adımda 4 saat (ikinci öğütme) öğütülmüş ve ardından 900°C ’de 6 saat ısıl işleme maruz bırakılmıştır, son adım olan 3. adımda ise numune tekrar 4 saat (son öğütme) öğütülmüş ve ardından 1100°C ’de 24 saat ısıl işleme maruz bırakılmıştır. Burada diğer numuneler 1. numuneye göre sadece ya ilk ya da son öğütme öğütme süreleri değiştirilerek hazırlanmıştır.

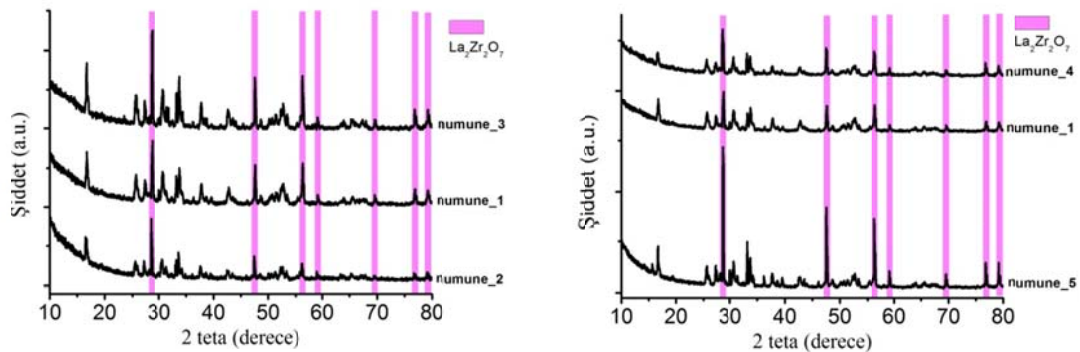
Çizelge 1. $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ malzemesine uygulanan öğütme süreleri ve sıcaklık değerleri

	1. Adım: 500°C de 6 saat ısıl işlem görmeden önceki öğütme süresi (s)	2. Adım: 900°C de 6 saat ısıl işlem görmeden önceki öğütme süresi (s)	3. Adım: 1100°C de 24 saat ısıl işlem görmeden önceki öğütme süresi (s)
1. Numune	12	4	4
2. Numune	6	4	4
3. Numune	24	4	4
4. Numune	12	4	8
5. Numune	12	4	2

3. Sonuçlar ve Tartışma

Hazırlanan katı elektrolit malzemelerinin kristal yapı özelliklerini (kristal geometrisi, kristalite boyutları) tanımlamak için XRD ölçümleri Selçuk Üniversitesi ILTEK (İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi)' de Cu K α ($\lambda=1.54059$ Å) kaynağını kullanan Bruker D8 x-ışını difraktometresi ile alınmış ve XRD sonuçları Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de tüm numuneler benzer yansıma piklerine sahip olmakla birlikte kristalite boyutları ile ilgili bilgi veren pik şiddetlerinde farklılıklar vardır. XRD sonuçlarına göre tüm sistemde Li₇La₃Zr₂O₁₂

ve La₂Zr₂O₇ iki farklı kristal yapının yansıma pikleri görülmektedir. Bu kristal yapıların hangi miktarlarda oluştukları, örgü parametreleri, kristal geometrileri ve uzay gruplarını belirlemek için ayrıntılı kristal yapı analizi temel olarak Rietveld metoduna dayalı MAUD yazılımı kullanılarak yapılmıştır. Toz numunelerin ortalama kristalite boyutları ise XRD verileri kullanılarak Scherrer denklemi (Abd- Alkader ve Dearz, 2013) ile hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 2 ve Çizelge 3'de verilmiştir.

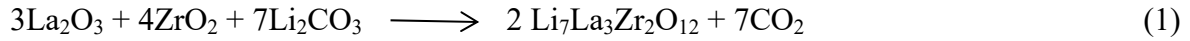


Şekil 1. Sırası ile ilk öğütme ve son öğütme süreleri farklı olan numunelere ait XRD kırınım desenleri

Ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçlarına göre Li₇La₃Zr₂O₁₂ kristalinin kimyasal olarak özdeş fakat atomların farklı düzenlendiği iki farklı fazının oluştuğu görülmüştür. Bu fazlar örgü parametreleri a=b=13.1 Å ve c=12.7 Å şeklinde olan I41/acd:2 uzay grubundaki tetragonal faz ve örgü parametreleri a=b=c=12.95 Å şeklinde olan Ia-3d uzay grubundaki kübik fazdır.

Örgü parametreleri a=b=c=10.8 Å şeklinde olan Fd-3m:2 uzay grubundaki kübik La₂Zr₂O₇ kristal yapısı ise her bir numune için % 23-39 aralığında istenmeyen faz olarak oluşmuştur. İstenmeyen faz oluşumunun nedeni düşük sıcaklıklarda (< 650°C) ara ürünleri (La₂Zr₂O₇) oluşturan reaksiyonlardır (Chen ve ark., 2015).

Garnet reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Fakat burada garnet oluşumu gerçekleşmeden daha düşük sıcaklıklarda



denk. (2) ile ifade edilen kimyasal reaksiyonu gerçekleşmekte ve oluşan ara ürün garnet oluşumu önünde bir engel oluşturmaktadır. Diğer taraftan iletkenliği kötü etkileyen istenmeyen fazları tamamen kaldırma ve tetragonal fazdan kübik faza geçişi kolaylaştıracak sentez çalışmaları literatürde geniş oranda yer almaktadır. Bu çalışmada ise kübik fazın sentezi yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden bu yüksek sıcaklıklarda Li₂CO₃ kaybı meydana gelmekte ve sistemde yeterli Li atom kaynağı kalmadığı için istenmeyen faz olan

La₂Zr₂O₇ yapısı tamamen Li₇La₃Zr₂O₁₂ yapısına dönüşmemektedir. Farklı öğütme sürelerinin malzeme sentezine etkisini anlamaya yönelik yapılan bu çalışma doğrultusunda saf garnet yapısını elde edebilmek için başlangıç Li kaynağı olan Li₂CO₃ öncü malzemesinin miktarının Li kaybını baskılayacak oranda artırılması ve diğer taraftan tetragonal fazdan kübik faza geçişi kolaylaştırmak için ilk öğütme süresinin ve ısı işlem sürelerinin artırılması gerektiği düşünülmektedir.

Çizelge 2. İlk öğütme süreleri farklı olan numunelere ait ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

İLK öğütme süresi yukarıdan aşağı doğru artmaktadır	Kristal	α	β	γ	a (Å)	c (Å)	Geometri	Kristallite boyutu (nm)	Uzay Grubu	%
2. Numune	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	90	90	90	13.1131	12.7000	Tetragonal	9.81	I41/acd:2	76.63
	La ₂ Zr ₂ O ₇	90	90	90	10.8190	--	Kübik	37.713	Fd-3m:2	23.37
1. Numune	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	90	90	90	13.0620	12.7133	Tetragonal	12.53	I41/acd:2	70.41
	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	90	90	90	12.9598	--	Kübik	--	Ia-3d	3.68
	La ₂ Zr ₂ O ₇	90	90	90	10.7944	--	Kübik	33.385	Fd-3m:2	25.91
3. Numune	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	90	90	90	13.07824	12.6726	Tetragonal	11.63	I41/acd:2	69.15
	Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	90	90	90	12.9598	--	Kübik	--	Ia-3d	6.19
	La ₂ Zr ₂ O ₇	90	90	90	10.7912	--	Kübik	39.451	Fd-3m:2	24.66

Kristal yapı analiz sonuçları öğütme süresinin istenen yapının elde edilmesinde büyük oranda etkili olduğunu

göstermektedir. İlk öğütme süresi oldukça düşük iken Li₇La₃Zr₂O₁₂ kristalinin kübik fazı oluşmamış (Tablo 2, 2. numune) ve ilk

öğütme süresinin artması homojen bir karışım oluşmasına yardımcı olarak kübik faz miktarının da artmasını sağlamıştır. Son öğütme süresinin artması (Çizelge 3) ise bir

önceki adımda oluşmaya başlayan kübik yapının bozulmasına neden olarak kübik faz miktarını azaltmıştır.

Çizelge 3. Son öğütme süreleri farklı olan numunelere ait ayrıntılı kristal yapı analizi

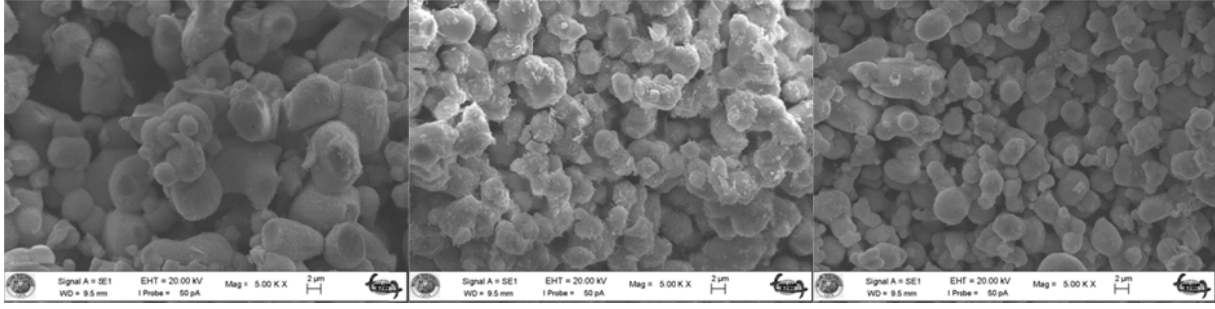
SON öğütme süresi yukarıdan aşağı doğru artmaktadır	Kristal	α	β	γ	a	c	Geometri	Kristalite Boyutu (nm)	Uzay Grubu	%
5. Numune	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	90	90	13.0786	12.6927	Tetragonal	16.62	I41/acd:2	56.28
	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	90	90	12.9598	--	Kübik	--	Ia-3d	4.45
	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	90	90	90	10.8054	--	Kübik	78.891	Fd-3m:2	39.27
1. Numune	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	90	90	13.0620	12.7133	Tetragonal	12.53	I41/acd:2	70.41
	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	90	90	12.9598	--	Kübik	--	Ia-3d	3.68
	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	90	90	90	10.7944	--	Kübik	33.385	Fd-3m:2	25.91
4. Numune	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	90	90	13.0873	12.7169	Tetragonal	11.16	I41/acd:2	59.81
	$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	90	90	12.9598	--	Kübik	--	Ia-3d	3.58
	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	90	90	90	10.8114	--	Kübik	32.138	Fd-3m:2	36.61

İyonik iletkenliği etkileyen kristalite boyutu x- ışını kırınımı verileri kullanılarak

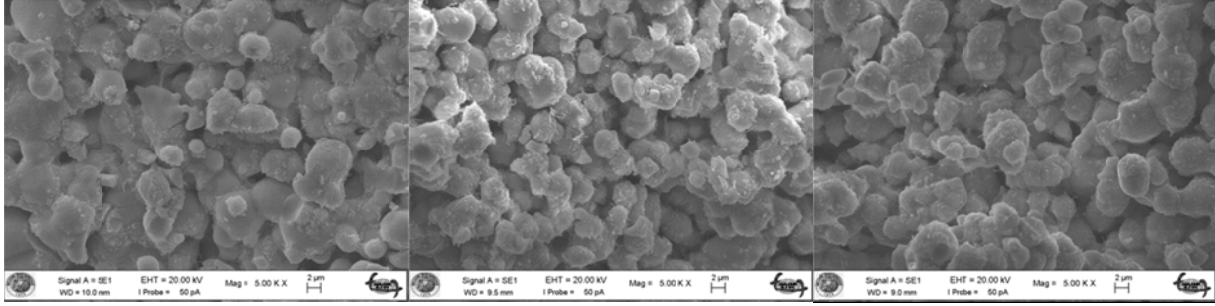
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3)$$

denk.(3) ile verilen Scherrer formülü yardımı ile elde edilmiştir. Burada D , kristalite boyutu; λ , kullanılan x-ışını dalgaboyu; β , dikkate alınan pikin yarı yüksekliğindeki genişliği (FWHM); θ ise dikkate alınan pikin açısıdır. Kristalite boyutu hesap sonuçlarına göre son öğütme süresinin artması ile kristalite boyutunun düştüğü görülmüştür. XRD verilerinden elde edilen Şekil 1. de son öğütme süresin artması ile

pik genişlemesinin meydana geldiği görülmektedir ve bu da aynı zamanda kristalite boyutunun azaldığını göstermektedir. İlk öğütme süresinin kristalite boyutuna etki etmemesinin sebebi ise yapının henüz oluşmamış olması ve yapının 2. adımda oluşmaya başlamasıdır. Son öğütme süresi arttırıldığında ise kristalite boyutu kötü etkilenmiş ve azalmıştır. Kristalite boyutunun azalması difüzyon için geçiş yolları oluşturabileceğinden pilin performansını iyi yönde etkileyebilir.



Şekil 2. Soldan sağa doğru (2. ,1. ve 3. numuneler) artan ilk öğütme sürelerine göre SEM görüntüleri



Şekil 3. Soldan sağa doğru (5. ,1. Ve 4. numuneler) artan son öğütme sürelerine göre SEM görüntüleri

Bu çalışmadaki SEM görüntüleri ILTEK' de Zeiss / EVO LS10 görüntüleme cihazı ile alınmıştır. Artan ilk öğütme sürelerine göre ve artan son öğütme sürelerine göre sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri sırası ile Şekil 2 ve Şekil 3'de verilmiştir. SEM görüntüleri ilk ve son öğütme sürelerinin parçacık boyutunu etkilediğini göstermektedir. Öğütme süresi arttıkça parçacık boyutunun azaldığı görülmektedir. İlk öğütme süresinin en fazla olduğu 3. numune (Şekil 2) en düşük parçacık boyutuna ve en net görünüme sahipken, son öğütme süresinin en düşük olduğu 5. numunenin (Şekil 3) SEM görüntüsünde parçacıkların birbirinden ayrılmadığı topaklı bir yapı görülmektedir.

Zayıf Li iyon iletkeni olan ikincil fazların Garnet yapısında beraber bulunması tüm yapının iletkenliğini kötü etkileyebileceği için garnet yapısının sentezi için hem yüksek iletken faz sentezindeki etkisi hem de istenmeyen fazların yok olmasındaki etkisi eşit değerde önemlidir. Bu nedenle yapılan bu çalışma doğrultusunda yüksek iletkenlik gösteren kübik garnet sentezi için hem Li kaybını baskılayacak miktarda öncü Li kaynağı olan Li_2CO_3 malzemesinin yüzde oranı artırılmalı hem de ilk öğütme süresi kübik faz miktarını arttırdığı için bu süre oldukça uzun tutulmalıdır.

Kaynaklar

- Abd-alkader OH, Dearz NM (2013). Synthesis and characterization of new copper based nanocomposite. *Int J Electrochem Sci* 8: 8614-8622.
- Ajaal T, Smith RW, Yen WT (2002). The development and characterization of a ball mill for mechanical alloying. *Canadian Metallurgical Quarterly* 41(1): 7-14.
- Chen Y, Rangasamy E, dela Cruz CR, Liang C, An K (2015). A study of suppressed formation of lowconductivity phases in doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets by in situ neutron diffraction. *J Mater Chem A* 3: 22868.
- Chicinas I (2006). Soft magnetic nanocrystalline powders produced by mechanical alloying routes. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8(2): 439-448.
- Cussen EJ (2010). Structure and ionic conductivity in lithium garnets. *J Mater Chem* 20: 5167-5173.
- Lutterotti L, Chateigner D, Ferrari S, Ricote J (2004). Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films* 450: 34-41.
- Varin RA, Czujko T, Wronski ZS (2009). Nanomaterials for solid state hydrogen storage. *Springer Science Business Media*, New York.
- Wagner R, Redhammer GJ, Rettenwander D, Senyshyn D, Schmidt W, Wilkening M, Amthauer G (2016). Crystal structure of garnet-related li-ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: fast li-Ion conduction caused by a different cubic modification? *Chem Mater* 28(6):1861-1871.
- Wills BA, Napier-Munn TJ (2006). Mineral Processing Technology. *Elsevier Science & Technology Books 7th Edition* 450.