**LLZO Pil Elektrolitlerinde Kalsiyumun Yerel Ortamının Belirlenmesi**

**Osman Murat ÖZKENDİR** [[1]](#footnote-1)

**Özet**

Lityum iyon pilleri günümüz mobil cihazlarının enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında en önemli enerji depolama araçlarının başında yer almaktadır. Elektronik ve bilişim alanlarında gerçekleşen büyük ilerlemeler, enerji depolama araçlarının performans değerlerinin var olanlardan daha üstün özelliklere sahip olması hedefi, araştırmalara yön vermektedir. Mobil enerji depolama cihazlarının teknolojik önemi nedeniyle, ülkeler Lityum iyon piller gibi cihazların depolama kapasitesini geliştirmek için her türlü çabayı ve çalışmaları desteklemektedir. Sunulan bu çalışmada, üstün performans özellikleriyle dikkat çeken Li7La3Zr2O12 (LLZO) katı elektrolit malzemesinde, lityum koordinasyonlarına öncelikle Ca2+ iyonları katkılanmış, daha sonraki adımda ise kalsiyum koordinasyonlarına galyum ikamesi ile oluşan Li5Ca2-xGaxLa3Zr2O12 katı hal elektrolitlerinin performansları üzerindeki etkisi elektronik ve kristal özellikleri bakımından incelenmiştir. Li-ion enerji depolama sistemlerinin diğer enerji depolama sistemleri arasında en önemli avantajı, taşınabilir boyutu ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olmasıdır. Ga-ikame edilmiş Li5Ca2-xGaxLa3Zr2O12 (x; 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20) (LCLZO) örneklerinin kristal yapı özellikleri, alınan x-ışını kırınımı modelleri (XRD) ve x-ışını absorpsiyonu ince yapı spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Ana LLZO bileşiği ile Ca ikame edilmiş ana malzemelerin kristal yapısı "I41 / acd" uzay grubu ile tetragonal geometride olduğu görülmüştür. Ga ile ikame edilmiş örneklerde karakteristik tetragonal piklerin kaybolmuş olduğu ve yeni piklerin ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kristal Yapı; Elektronik Yapı; Li-ion Piller; Oksitler.

**Determination of the Local Environment of Ca in LLZO Battery Electrolytes**

**Abstract**

Lithium ion batteries are one of the most important energy storage tools to meet the energy needs of today's mobile devices. The major advances in the fields of electronics and informatics, and the aim of the performance values ​​of energy storage vehicles to have superior features than those of the existing ones lead the researches. Due to the technological importance of mobile energy storage devices, countries support every effort to improve the storage capacity of devices such as Lithium ion batteries. In this study, the Li7La3Zr2O12 (LLZO) solid electrolyte material, which attracts attention with its superior performance characteristics, was firstly added Ca2 + ions to the lithium coordination, and in the next step, the effect of Li5Ca2-xGaxLa3Zr2O12 solid state electrolytes formed by gallium substitution on the calcium coordination was examined in terms of their electronic and crystal properties. The most important advantage of Li-ion energy storage systems among other energy storage systems is that they have high energy storage capacity with portable size. The crystal structure properties of the Ga-substituted Li5Ca2-xGaxLa3Zr2O12 (x; 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20) (LCLZO) samples, x-ray diffraction models (XRD) and x-ray absorption were investigated by thin-structure spectroscopy methods. The main structure of the main LLZO and Ca-substituted parent materials was found to be in the tetragonal geometry with the "I41 / acd" space group. In the Ga-substituted samples, it was determined that the characteristic tetragonal peaks were lost and new peaks were formed.

**Keywords:** Crystal Structure; Electronic Structure; Li-ion Battery; Oxides.

**GİRİŞ**

Sahip olduğu üstün enerji depolama özellikleri nedeniyle Lityum iyon pilleri (LİP), özellikle taşınabilirliğin gerekli olduğu teknolojide oldukça yüksek bir talebe sahiptir. Katı elektrolitli pil yapıları, çeşitli üstün özellikleri nedeniyle çok çalışılan depolanabilir pil türüdür. Sıvı elektrolitli pillere göre üstün özellikleri şu şekilde sıralanabilir: daha güçlü, güvenli ve verimli enerji depolama özellikleri. Katı elektrolitli pillerin, sıvı elektrolitli pillerdeki en büyük sıkıntılardan bir olan yanma ve patlama riskini ortadan kaldırması ve sızıntıya yol açma olasılığının en az seviyede olması, bu tür pillere olan güveni ve talebi arttırmıştır. Pil yapıları üzerine yürütülen çalışmalardaki başlıca amaçlar; yüksek performanslı katod üretebilmek ve katıhal pillerin performanslarını, iyi kimyasal kararlılık, yüksek iyonik iletkenlik ve düşük arayüz direnci gibi daha iyi özelliklere sahip geliştirmesi olarak sıralayabiliriz. Üçten fazla lityum iyonuna sahip olan Li içeren oksit materyallerin en çok istenen katı hal elektrolit materyalleri olduğu bildirilmiştir [Wagner, 2016-a]. Kısa adı "LLZO" olarak bilinen Li7La3Zr2O12 elektrolit malzemesi popülaritesini kimyasal kararlılığa ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip olmasından almaktadır [Chen, 2014]. Katı elektrolit malzemesi olan LLZO materyalleri iki farklı geometride kristalleşir [Wu, 2014]. LLZO malzemelerinin kübik formu, yüksek Li iyonik iletkenliği, termal ve kimyasal kararlılığı ile rapor edilir ve bu da onu katı hal elektroliti olarak ümit verici bir malzeme haline getirir [Wagner, 2016-b]. Bununla birlikte, "*I41 / acd*" uzay grubundaki LLZO malzemelerinin tetragonal formu olup ve oda sıcaklıklarında (RT) düşük iyonik iletkenlik gösterir (~10-6 S.cm-1).

Kübik LLZO malzemelerinin yapısındaki yüksek iyonik iletkenlik, Li iyonlarının koordinasyon numaralarına, vakum konsantrasyonlarına, lityum oksijen bağlarının mukavemet ve uzunluğuna, numunenin mikro yapılarına ve mobil yük taşıyıcıların miktarına bağlı olarak ifade edilir. Kübik LLZO'nun, oda sıcaklığında Al3+, Ga3+ ve Fe3+ katyonlarının dopingi ile stabilize edilebilen kübik polimorf yapı ile de stabil olmadığı bildirilmiştir [Wagner, 2016-b]. 2011 yılında, LLZO yapısının kübik geometri ile stabilizasyon süreci ilk olarak Al3+ iyonları tarafından incelenmiştir. Ga3+ iyonları kullanılarak tamamlayıcı bir çalışma yapılmış ve kübik LLZO'nun başarılı stabilizasyonu da bildirilmiştir [Rettenwander, 2014].

**MATERYAL VE METOD**

Sunulan çalışma temelde iki aşamada yürütülmüştür. Birinci aşama olarak LLZO içinde Li koordinasyonlarına Ca2+ ikame edilmiş ve kalsiyum iyonu için iki adet Li iyonu eksiltilmiştir. Daha sonra Ca2+ koordinasyonlarına daha geniş iyonik duruma sahip Ga3+ iyonu ikamesi yapılmıştır. Li5Ca2-xGaxLa2Zr2O12 (x; 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20) genel formülüne sahip Ca ve Ga ile ikame edilmiş LLZO numuneleri, Li2O, La2O3, ZrO2, CaCO3, Ga2O3 tozunun stokiyometrik oranlarından sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Bileşikler (yüksek saflıkta Sigma-Aldrich>% 99.99). Reaktif tozları karıştırılmış ve 2 saat boyunca 1000 rpm'de manyetik bir karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım seyreltilmiş HNO3 içinde çözündürülmüş ve oda sıcaklığında 1 saat karıştırılmıştır. 1 saat karıştırıldıktan sonra çözelti, jel formu elde edilene kadar 110 oC'de karıştırmaya devam edilmiştir. Bu aşamadan sonra, jelin stabilize edilmesi için etilen glikol ilave edilip ve saf kahverengimsi bir toz oluşana kadar 150 °C'de havada kurutulmuştur. Kurutulmuş tozlar bir havanda öğütülmüş ve fırında 450 oC'ye kadar sinterlenmiş ve 6 saat boyunca 5 oC/dak oranında karıştırılmıştır. Birinci tavlama işleminden sonra, tozlar havan içinde öğütülmüş ve 12 saat süreyle 1000 oC'ye kadar fırın içinde ikinci kez tavlanmış ve elde edilen beyaz ince Li5Ca1-xGaxLa3Zr2O12 tozları elde edilmiştir.
XRD kırınım modelleri, hazırlanan katı hal elektrolit materyallerinin kristal yapı Bruker D8 Advance x-ışını difraktometresi ile Cu K (= 1.54059 A) ışını kullanılarak alındı.

Toz kırınım modeli analizi, toplanan XAFS spektrumlarından ekstrakte edilen EXAFS (Genişletilmiş X-ışını Absorpsiyon İnce Yapı) verilerinin analizi ile de desteklenmiştir. Sert röntgen bölgesinde XAFS tekniği, elektronik ve kristal yapı çalışması için yararlı araçlar sağlayabilir. Ölçümler, Tayland Nakhon Ratschasima'daki Siam Foton Laboratuvarı (SPL) Synchrotron Radyasyon tesisindeki Beamline-BL8: XAS'da LCLZO örneklerinin Ca K-kenarı için gerçekleştirilmiştir [Wagner, 2016-b]. BLX ışını, x-ışını absorpsiyon spektroskopisi tekniği için çalışır. Işın çizgisi, bir bükme mıknatısından yüksek bir akı ışığı sağlar ve 1.25 keV ila 10 keV arasında bir enerji aralığına sahiptir. Ölçümler, iletim modunda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

**BULGULAR VE TARTIŞMA**

Katı hal LLZO pil elektrolitlerinde kalsiyumun yerel ortamının belirlenmesi çalışmalarında, kalsiyumun çevre haritasının çıkarılabilmesi için öncelikle kristal yapı analizleri yapılmıştır. Bunun için ilk adım olarak, kristal yapı bilgileri Ca katkılı ve Ca koordinasyonlarına Ga katkılanmış LCLZO katı elektrolit malzemelerinden alınan x-ışını kırınım (XRD) desenleri alınmış olup yapılan Rietveld analizleri sonucunda aşağıda sunulan sonuçlar belirlenmiştir.

LLZO yapısına eklenen Ca atomlarının oluşturduğu yapı, genel formülde x=0.00 değeri için Li5Ca1-xGaxLa3Zr2O12 (Li5CaLa3Zr2O12: LCLZO)yapısı çalışılmıştır. Elde edilen kırınım desenlerine ait analizler sonuçları, malzemenin tek bir kristal yapı ortaya koyduğunu, bu kristal yapının ise tetragonal geometride *I41/acd:2* uzay grubu simetrisine sahip olduğu ortaya koymuştur. Bu yapı için belirlenen örgü parametreleri; a=b=1.4680 nm and c= 1.8680 nm olarak tespit edilmiştir. Çalışmanın sonraki adımlarında ise Ga atomları Ca koordinasyonlarına belirli oranlarda ikame edilmiş ve Ca ile birlikte Ga katkısının yapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. LCLZO malzemesine yapılan katkılamalar, genel formülde x ile tanımlanan indislerin yapı içerisinde 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 değerlerine karşılık gelen miktarlarda eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ga katkılı malzemelerin analizleri x=0.05 katkılı numunenin yapısının diğer katkılı malzemeler gibi polikristal yapıda şekillendiğini ortaya koymuştur. Yapının %95 inin ana Li5CaLa3Zr2O12 kristalinden, %5 inin ise Li5GaO4olduğu bulunmuştur. Bu yapıda katkılanan galyum atomlarının sahip oldukları farklı iyonik durum nedeniyle kalsiyum atomlarının örgüdeki yerlerine oturmayıp kendi etraflarında ayrı ve yeni bir kristal yapı oluşturdukları görüldü. Yapılan analizler sonucu, bu yapının ortorombik geometride ve *C222* uzay grubu simetrisine sahip Li5GaO4olduğu ve aynı kalsiyumlar gibi etrafında beş tane Li atomunun yer aldığı tespit edildi. Ortorombik Li5GaO4 nın bulunan örgü parametreleri; a= 1.0566 nm b= 0.7643 nm c= 0.5246 nm'dir. Diğer numunelerde ise aynı yapı katkı oranı ile paralel yapısal özellik göstermektedir.

Kristal yapı analizlerini desteklemek üzere, toplanan XAFS verilerinin ana soğurum kısımlarının ardından gelen genişletilmiş XAFS (EXAFS) analizleri, kalsiyum atomlarının çevresinde hangi atomların yerelleştiğini ve kalsiyum atomlarından ne kadar uzakta bulunduğunu tespit için kullanılmıştır. Çalışmada, kalsiyum atomlarından elde edilen fotoelektronların soğurum süreci kullanılmıştır.

Yapılan EXAFS analiz bulgularında başlıca şu sonuçlara ulaşılmıştır:

 Ga atomlarının katkılanması ile, kalsiyum atomları civarında bulunan oksijen kümeleri, elektronegativitesi kalsiyuma göre daha yüksek olan galyum atomları civarında toplanmış ve ana yapıdan ayrı ortorombik Li5GaO4 kristal yapısında şekillenmiştir. Bununla birlikte, fazla oksijen baskısından kurtulan kalsiyum atomları, galyum atomlarının etkisiyle tetragonal yapıdan kübik faza geçiş sağlamıştır. Ortamdaki oksijen varlığının bir başka yapı ile ana LCLZO yapısında ayrılmasıyla fotoelektronlar daha uzak menzillere ulaşmışlardır. Bütün numuneler içinde, %15 katkılı numune hem XRD desenlerindeki gürültü hem de EXAFS verilerindeki sivri soğurum tepeleri nedeniyle kendisini farkettirmiştir. Bu farklılaşmanın nedeninin diğer malzemelere göre daha küçük kristalit yapıların oluştuğu numunede kısa menzilli düzensiz yönelimlerin etken olduğu görülmüştür.

Fourier dönüşümü ile elde edilen veriler gerçek uzaya çevrilerek, atomların bir boyutlu eksen sistemi üzerinde kalsiyum atomundan ne kadar uzaklığa yerleştikleri tespit edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan veriler %20 Ga katkılı numune üzerinde yürütülmüş olup, elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

* Kalsiyuma en yakın atom bir Li (lityum) atomu olarak 0.820 nm (nanometre) uzaklıkta tespit edilmiştir.
* İkinci en yakın komşuların farklı uzaklıklarda yer alan oksijen (O) atomlarının olduğu belirlenmiştir. Bu atomların uzaklıkları sırasıyla, 1.170 nm ve 1.712 nm dir. İlk sırada gelen oksijen atomları LCLZO kristaline ait iken, ikinci sırada yer alan oksijen atomlarının Li5GaO4 kristaline ait olduğu belirlenmiştir.
* Üçüncü komşu atomun ise yine bir kalsiyum (Ca) atomu olduğu görülmüştür. Bu atomun merkezde oturan Ca atomundan uzaklığı ise 2.420 nm olarak bulunmuştur.
* En yakın Zr (zirkonyum) atomlarının 2.741 nm de,
* En yakın La (lantan) atomlarının 3.064 nm de,
* En yakın Ga atomunun ise 2.810 nm uzaklıkta,

yer aldıkları belirlenmiştir.

**SONUÇ**

Bu çalışmada, üstün performans özellikleriyle dikkat çeken Li7La3Zr2O12 (LLZO) katı elektrolit malzemesine, lityum koordinasyonlarına öncelikle Ca2+ iyonları katkılaması, daha sonra ise kalsiyum koordinasyonlarına galyum ikamesi ile oluşan Li5Ca2-xGaxLa3Zr2O12 katı hal elektrolitlerinin performansları üzerindeki etkisi kristal özellikleri bakımından incelenmiştir. Ga-ikame edilmiş Li5Ca2-xGaxLa3Zr2O12 (x; 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20) (LCLZO) örneklerinin kristal yapı özellikleri, alınan x-ışını kırınımı modelleri (XRD) ve x-ışını soğurum ince yapı spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Ana LLZO bileşiği ile Ca ikame edilmiş ana malzemelerin kristal yapısı "I41 / acd" uzay grubu ile tetragonal geometride olduğu görülmüştür. Ga ile ikame edilmiş örneklerde karakteristik tetragonal piklerin kaybolmuş olduğu ve yeni piklerin ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Yapılan analizler sonucunda, uyarılmış olan fotoelektrona ev sahipliği yapan kalsiyum atomunun en yakın civarında lityum atomun yer aldığı, metal yapılar arasında moleküler bağın en önemli elemanları olan oksijenlerin ise ikincil sırada hem LCLZO hem de Li5GaO4 kristal yapısında birbirine yakın mesafelerde yer aldığı tespit edilmiştir.

**KAYNAKÇA**

**Chen** R.J., Huang M., Huang W. Z., Shen Y., Lin Y. H., Nan C. W. (2014). *Effect of calcining and Al doping on structure and conductivity of Li7La3Zr2O12.* Solid State Ionics 265, 7-12

**Momma** K. and Izumi F. (2011) *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.* J. Appl. Crystallogr., 44, 1272-1276.

**Rettenwander** D., Geiger C. A., Tribus M., Tropper P. and Amthauer G. (2014). *A Synthesis and Crystal Chemical Study of the Fast Ion Conductor Li7–3xGaxLa3 Zr2O12 with x = 0.08 to 0.84.* Inorg. Chem. 53 6264-6269

**Wagner** R., Redhammer G. J., Rettenwander D., Tippelt G., Welzl A., Taibl S., Fleig J., Franz A., Lottermoser W. and Amthauer G. (2016-a). *Fast Li-Ion-Conducting Garnet-Related Li7–3xFexLa3Zr2O12 with Uncommon I4̅3d Structure,*  Chem. Mater. 28, 5943-5951

**Wagner** R., Rettenwander D., Redhammer G. J., Tippelt G., Sabathi G., Musso M. E., Stanje B., Wilkening M., Suard E. and Amthauer G. (2016-b). *Synthesis, Crystal Structure, and Stability of Cubic Li7–xLa3Zr2–xBixO12.*Inorg Chem. 55, 12211-12219

**Wu** J.F., Chen E. Y., You Y., Liu L., Wu Y., Pang W. K., Patterson V. K. and Guo X. (2017).

*Garnet-type fast Li-ion conductors with high ionic conductivities for all-solid-state batteries.*

 Applied Materials&Interface 9 1542-1552

1. # Tarsus Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri bölümü öğretim üyesi.

# Adres: Tarsus Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Bölümü, Takbaş Mevkii,

# 33400-Tarsus, Mersin / TÜRKİYE,

**Tel**: (0324) 6274804/ 88012, **Faks**: (0324) 6274804, **GSM**: 05327420699,

**E-posta**: ozkendir@gmail.comve ozkendir@tarsus.edu.tr [↑](#footnote-ref-1)