

## XAFS Tekniği ile İkameli Hafif Atomların Yer Tespiti

Osman Murat ÖZKENDİR\*

Tarsus Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, 33400, Mersin

### YAYIN BİLGİSİ

**Tarihçe:**

Alınış: Ekim 2019  
Kabul: Aralık 2019  
Online Yayınlanma: Aralık 2019

**Anahtar Kelimeler:**

Elektronik malzemeler  
Kristal yapı  
Oksitler  
XAFS

### ÖZET

Bu çalışmada, inaktif katod olarak bilinen  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  malzemesi içindeki mangan atomlarının koordinasyonlarına bor atomlarının ikamesi sürecinde bor atomlarının varlığı ve yer tespiti üzerine çalışılmıştır. Li-iyon katod malzemesinin bor ikameli kristal ve elektronik özellikleri, " $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ " genel formülü için x-ışını teknikleriyle (XRD ve XAFS) incelenmiştir; burada  $x=0.00$  ve  $0.10$  dur. Toz kırınım analizi, ana katod malzemesi olan  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'ün monoklinik yapıda oluştuğunu ortaya koymuştur. Ana katod malzemesine %10 bor ikamesiyle üretilen örnekte, bor atomların yapıyı,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiBO}_2$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristallerinin varlığında polikristal bir malzeme haline geldiği belirlenmiştir. Bu etkilere sebep olan bor atomlarının, malzeme içinde düşünüldüğü gibi mangan atom koordinasyonlarına oturup oturmadığının tespiti için, "k" ağırlığı hesabı uygulanmış ve bor atomlarının mangan atomu noktalarında yerleşerek, elektrokimyasal özellikleriyle bilinen  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$  genel formül ile benzer bir yapıya dönüştüğü görülmüştür.

## Determination of Atomic Distances and Coordinations by the XAFS Technique

### ARTICLE INFO

**History:**

Received: October 2019  
Accept: December 2019  
Available online: December 2019

**Keywords:**

Electronic materials  
Crystal structure  
Oxides  
XAFS

### ABSTRACT

In this study, the presence of boron atoms in the manganese atoms' coordination in the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  material, which is known as an inactive cathode, and the location of boron atoms were investigated. The boron substituted crystal and electronic properties of the Li-ion cathode material were investigated by X-ray techniques (XRD and XAFS) for the general formula " $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ "; where  $x=0.00$  and  $0.10$ . Powder diffraction analysis revealed that the main cathode material,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , was formed in monoclinic structure. In the sample prepared with 10% boron substitution to the main cathode material, the structure of boron atoms was determined to be a polycrystalline material in the presence of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ - $\text{LiBO}_2$ - $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  crystals. In order to determine whether these boron atoms sit at manganese atomic co-ordination, the "k" weight is calculated for the manganese atomic points of boron atoms and  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is a well known general formula.

### 1. Giriş

Hareketli ve taşınabilir teknolojilerin önemi uzun süren yüksek kapasiteli ve taşınabilir enerji depolama sistemlerine olan karşı konulmaz talebi ortaya çıkarmaktadır. Bilim dünyasında, düşük maliyetli, daha yüksek performanslı taşınabilir enerji kaynaklarının araştırılması her zaman büyük ilgi kaynağı olmuştur. Pil yapılarında her

zaman ana oyun alanı, dar malzeme çeşitliliği nedeniyle pillerin katodu olmuştur. Katod malzemesi olarak lityum yanında yer alan Ni ve Co metali malzemeler yoğun olarak çalışılmıştır. Bununla birlikte, bu katod malzemeleri, yeniden doldurulabilme döngüsünde kayıplara neden olan oksijen kaybı gibi önemli bir soruna sahiptir. Ayrıca, kobalt zehirli ve pahalı olması nedeniyle araştırmacılar, farklı içerikli yeni katod

malzemelerine yönelmiştir. Lityum pilleri üzerine odaklanan bilim adamlarının üzerinde durduğu ve yukarıda anılan dezavantajları içermeyen popüler katod malzemesi olarak  $\text{LiMO}_2$  (M = Metal (Co, Fe, Mn ... vb.)) genel formülü ortaya konmuştur. Ayrıca yapı, çok daha yüksek kapasiteler sergilemesi nedeniyle popüler bir formül haline gelmiştir [1].  $\text{LiMO}_2$  genel formülüne sahip en popüler katod materyallerinden biri, toksik olmayan, düşük maliyetli ve yüksek batarya performans değerleri nedeniyle popülerliğini hak eden " $\text{LiMnO}_2$ " dir [2].  $\text{LiMnO}_2$  kristali, yeniden doldurulabilen elektrokimyasal özelliklere sahip aktif bir katod materyalidir. Mangan metali katod bileşikleri iyi performans değerleriyle bilinmelerine karşılık genellikle yapısal kararsızlıklarla anılmıştır. Bu bağlamda pasif katod olarak bilinen malzemesi diğer kararsız olarak bilinen yapılarla biraraya getirilince ortaya çıkan kompozit malzeme durumunda diğer malzemelerdeki yapısal kararsızlığı giderdiği tespit edilmiştir [3].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , "C2 / m: b1" alan grubuyla monoklinik geometride şekillenir. Bu geometride, lityum ve mangan atomları oktahedral bölgeler oluşturur. Geometrideki atomik konfigürasyonlar nedeniyle, bu yapıya bir "Li" ataması mümkün değildir çünkü  $\text{Mn}^{5+}$  değerinden daha fazla oksitlenemez. Bununla birlikte,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ün 600 °C'nin üzerine ısıtılmasıyla tersinir oksijen kaybı belirlenmiş, 1100 °C civarında, oksijen kaybının %1'i ile  $\text{Li}_2\text{MnO}_2.97$  şeklinde yapının oluştuğu gözlenmiştir [4].  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'teki oksijen aktivitesine, Mn bölgelerini lityum-çıkarıcı redoks işlemi olarak muamele edilmiştir. Li-ion pillerinde, pil verimliliği, esas olarak katotlar tarafından kontrol edilen şarj / deşarj faaliyetleri sırasındaki Li-iyon transfer kabiliyetleri ile ilgilidir.

Bu nedenle, katod eşdeğerlerini geliştirmek için yapılan çalışma, her zamanki bilinen materyallerin fiziksel veya kimyasal çalışılmasına bağlıdır. Bu çalışmada, katod materyali içindeki mangan metali yerine ikame edilen bor elementinin çeşitli tekniklerle yerini belirlemedeki zorluğu aşmada kullanılan x-ışını soğurma ince yapı (XAFS) spektroskopisinin bir uygulamasını ortaya konmuştur.

XAFS spektroskopisi malzemelerin elektronik yapı araştırmalarına yönelik en kullanışlı yöntemlerden biridir [5]. XAFS yöntemi, özellikle son yıllarda, elektronik yapı hesaplamaları, moleküler bağlar, değerlik özellikleri, katalitik özellikler, yörünge ve atomik yapılandırmalar için önemli bir yol haline gelmiştir [6]. Atomların ana soğurma kenarlarının 40-50 eV üzerinden 800-

1000 eV uzunluğundaki bir spektruma kadar uzanan kısım, genişletilmiş XAFS (EXAFS) kısmı olarak bilinir ve atomun çekirdeğe yakın iç kabuklarındaki elektronların iyonizasyon işleminin x-ışını soğurumunda gözlemlenen yakın yapı, atomik mesafelere, yerel koordinasyona ve yerleşik elektronik yapıya karşı oldukça hassastır. EXAFS bölgesi, atomların arasında hareket edip saçılan fotoelektronların etkileşmesiyle ortaya çıkan salınımların ürünüdür.

## 2. Materyal ve Metot

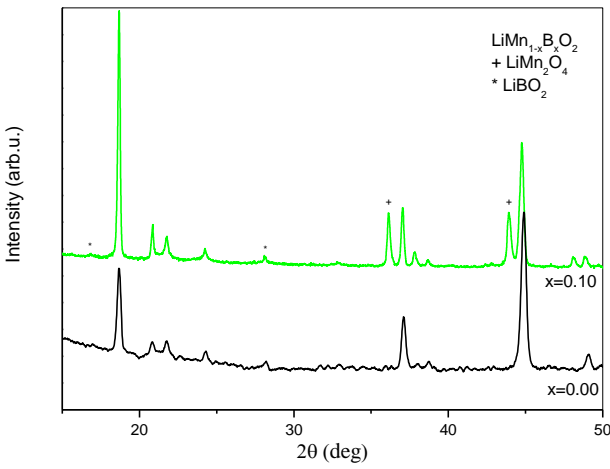
Bu çalışma ile ilgili olarak;  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  malzemesi ve bu malzemenin mangan koordinasyonlarına 10% bor ikamesi ile elde edilen  $\text{Li}_{12}\text{Mn}_{0.90}\text{B}_{0.10}\text{O}_3$  örnekleri hazırlanmış ve çalışmalar yürütülmüştür. Örnekler,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin yüksek saflıktaki (Sigma-Aldrich) ince tozlarından sol-gel yöntemiyle sentezlenmiştir (> 99,99%). Çalışma için ilk adımda üretilen malzemelerin kristal yapı özelliklerini araştırmak için x-ışını toz kırınım (XRD) desenleri kullanılmıştır. XRD desenleri için ölçümler, Cu K- $\alpha$  ışığı ( $\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ ) ile Rigaku Smartlab modeli kullanılarak Mersin Üniversitesi (Mersin, Türkiye) MEITAM araştırma laboratuvarında alınmıştır. Çalışmada bor malzemesinin uçucu olma özelliği göz önüne alınarak, numune hazırlama bor kaybını önlemek için birkaç adımda işlendi. Hazırlanan örnekler içindeki bor varlığı EDX (Energy Dispersive X-ray Analysis) ölçümleri ile kontrol edildi. EDX sonuçları borun kütlede olduğunu gösterdi. Ayrıca, XAFS verileri, yer değiştirmiş numunelerde kristal yapı değişikliklerine neden olan kütlede bor etkisinin olduğunu göstermiştir.

EXAFS bölgesi, fotoelektron dalga fonksiyonlarının etkileşimi sonucu, yapıcı girişimler pozitif spektrum dalgalanmaları ve yıkıcı girişim sonucunda ise negatif spektrum dalgalanmalarını ortaya çıkarır. EXAFS verilerinin, analizi için ATHENA ve ARTEMIS yazılımlarından destek alınmıştır [7, 8]. XAFS analizleri, Allan, Ürdün'de bulunan "üçüncü nesil" bir sinkrotron ışık kaynağı olan SESAME de bulunan XAFS deney hattında toplanan verilerle yapılmıştır. XAFS / XRF ışın hattı, SESAME ve Orta Doğu bölgesindeki ilk operasyonel XAFS deney hattıdır. Deney hattı, 4.5 keV ila 30 keV arasında değişen bir enerji aralığını kapsayan yüksek enerjili x-ışınları için optimize edilmiştir ve x-ışını soğurma spektroskopisi çalışmalarına yönelik geniş yelpazede çalışmalar yürütülebilmektedir. XAFS tekniğinde yüksek enerjili ışın kullanılır ve enerji aralığı, çekirdek kabuklarındaki elektronların seçilen bağlanma

enerjisi için ayarlanabilir. Bu çalışma, çalışma katod malzemelerindeki mangan atomları üzerinde gerçekleştirildi. Veriler,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ve  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0,90}\text{B}_{0,10}\text{O}_3$  numuneleri için XAFS tekniğiyle oda sıcaklığında toplandı.

### 3. Bulgular

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  temel katod malzemesi ile %10 bor katkılı  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0,90}\text{B}_{0,10}\text{O}_3$  numunelerinin kristal yapı özellikleri alınan XRD kırınım desenleriyle çalışıldı. Yapı içinde çok zayıf şekillenmeler ve ortaya çıkan yansıma pikleri bor ile ilişkilendirildi, fakat sinyallerin zayıflığı bu yapılar için kesin bir şeyler söylemeyi güçleştirmektedir. Bu iki numuneye ait kırınım deseni şekil 1'de sunulmuştur.

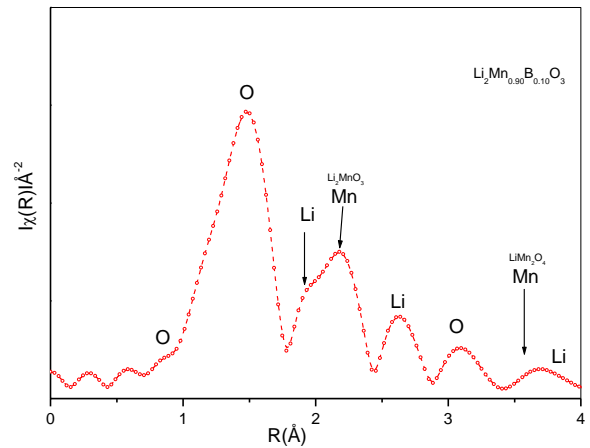


**Şekil 1.** Bor katkısıyla şekillenen örneklere ait XRD desenleri.

Güçlü yansıma pikleri, örneklerin büyük oranda aynı kristal yapıyı barındırdıklarını ortaya koymuştur. Buna karşılık, ana kristal olan  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  de olmayıp %10 bor katkılı örneklerde ortaya çıkan şiddetli pikler yapının içinde temel oksit malzemesi oranına yakın ölçekte yeni bir kristal yapının ortaya çıktığını ortaya koymuştur. Ayrıca, çok zayıf birkaç tepe noktasının ise bor merkezli yeni bir oluşumu işaret ettiği düşünülmüştür. Bu yeni yapılar ile tek bir kristal yapıdan oluşmuş olan temel oksit katod malzemesi, bor ikameli örneklerde, bünyesinde üç farklı kristal oluşumun yer aldığı bir polikristal yapıya dönüşmüştür. Henüz bor ikamesi yapılmamış ana malzemenin düşük kristal simetrisinde, monoklinik geometride olduğu belirlenmiş olup, gürültülü bir kırınım desenine sahip olduğu görülmektedir. Gürültünün, daha önceki kristal yapı çalışmaları deneyimizden yola çıkarak, tekli kristal yapısında oluşmuş olan malzemede farklı kristal boyutları nedeniyle ortaya çıktığını söyleyebiliriz.

Mangan koordinasyonuna %10 bor ikame edilmiş malzemenin daha düzgün kırınım deseni dikkat çekmektedir. Ayrıca, bor ikameli numunede ana oksit malzemesine göre daha fazla pik yapısının olması bor katkısıyla farklı kristal yapılarının ortaya çıktığı işaret etmektedir. Yapılan kristal yapı çalışması sonucu, temel katod malzemesinin tamamının ve %10 bor ikameli örneğin %57 sinin  $\text{C}2/m:b1$  uzay grubuna sahip monoklinik  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  oksit yapısında olduğu tespit edilmiştir. Buna karşılık, %10 bor ikameli örneğin bünyesinde  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  yanında iki ayrı kristal yapısında olduğu belirlenmiştir. Bor ikameli malzemenin %40'ının kübik " $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ " olarak kristalleştiği bulunmuştur. Kristalin kalan %3 lük hacminde ise monoklinik  $\text{LiBO}_2$  kristali " $\text{P}21/c:b1$ " olarak olduğu belirlenmiştir.

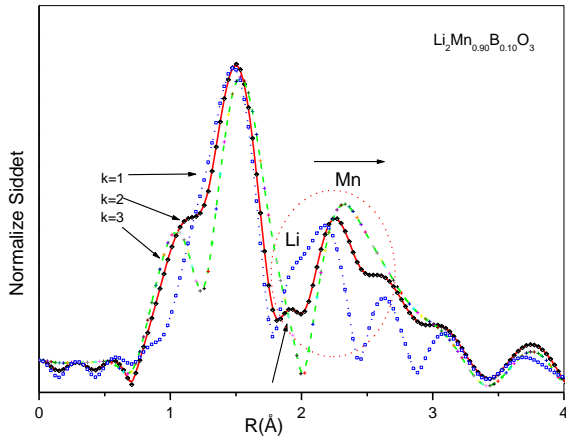
%10 bor ikameli  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  malzemesinin EXAFS saçılma çalışmaları yapısal düzende küçük kaymalar olduğunu ortaya koymuştur. Bağlı olduğu atomda yerleşirken, x-ışını fotonuyla uyarılan ve uyarım enerjisinin fazlasıyla komşu atomlar arasında saçılmak suretiyle hareket eden atomun açığa çıkan enerji etkileşimlerin Fourier dönüşümü (FT) ile enerji uzayından gerçek uzaya dönüşmesi sonucu atomik yerleşmelerin bilgisi elde edilebilmektedir. FT tarafından işlenen verilere radyal dağılım fonksiyonu (RDF) denir. RDF analizi ile soğurucu atomdan komşu atomlara olan atomik mesafelerin ve atomik türlerin belirlenmesi için önemli veriler sağlar. Şekil 2'de verilen bilgilere ulaşmak için yapılan analiz çalışmalarında soğurma spektroskopisi temelinde hesaplar yapabilen FEFF8.2 kodu ile işbirliği içinde gerçekleştirilmiştir [8].



**Şekil 2.** Mn'nin K-kenarından toplanan EXAFS verilerinin Fourier Dönüşüm grafiği.

Şekil 3'te verilen bütün bilgiler çalışmalar sonucu kesin değerler olarak tespit edilmiş olup,

merkezde oturan ve fotoelektronun yayıldığı merkez atoma en yakın mesafede oksijen atomlarının 1.90 Å (0.190 nm) uzaklıkta yer aldığı bulunmuştur. En yakın mangan atomunun 2.845 Å (0.2845 nm) uzaklıkta yer aldığı tespit edilmiş olup, mangan ve oksijen atomlarının arasında ise lityum atomlarının 2.840 Å (0.284 nm) yer aldığı belirlenmiştir. Mangan ve lityum atomlarının uzaklık değerlerinin yakın olması bu atomların yaklaşık aynı uzaklıkta fakat farklı nokta veya açılarla kristal örgüde yer aldıklarını işaret etmektedirler. Atomların yapıları veya türlerinin tespit edilmiş olmasına karşın, ikame edilen bor atomlarına ait ize rastlanmamış olması, RDF analizlerini bir başka yöntemle incelenmesi ihtiyacını ortaya koymuştur. Bu yöntem k-ağırlığı olarak anılan ve atomların ağırlığı oranında data değerlerini yükseltme çalışması olarak kısaca özetlenebilir. Bu amaçla, %10 bor ikameli  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{B}_{0.10}\text{O}_3$  katod malzemesine ait RDF verisi üzerinde bu çalışma yapılmıştır. Çalışmaya ait grafik Şekil 3'te sunulmuştur.



**Şekil 3.** "k" ağırlıklarına göre EXAFS verilerinin normalize edilmiş  $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.90}\text{B}_{0.10}\text{O}_3$  kompozit katod materyalinin karşılaştırılması.

Bor atomlarının yerel yerleşimlerinin tayini için alınan XRD desenleriyle Rietveld analizi yapıldı ve ana oksit kristallerinde mangan koordinatlarında olası lokalizasyonlar bulundu. Bor atomlarının kesin pozisyonunu bulmak, hem çalışmayı güçlü bir şekilde inşa etmek hem de borun çevresindeki atomlar üzerindeki etkisini ortaya çıkarmak için büyük bir zorluktur. Rietveld analizleri, borun Mn koordinasyonlarına oturduğunu gösterdiğinden, çalışma sırasında Mn atomlarının enerji ve atom lokalizasyonlarındaki değişime odaklanılmıştır. Bu nedenle, bir numunenin Fourier dönüşümü yapılmış EXAFS verilerinden birine "k-ağırlık" işlemi uygulanmıştır. Aynı numunenin k ağırlıklı EXAFS verilerinin normalleştirilmiş Fourier

dönüşümü (k = 1., 2. ve 3. güç için), Şekil 3'te karşılaştırılmıştır. Şekle göre, yapısal farklılaşmanın olmaması durumunda, verilen aynı malzemeye ait olması nedeniyle, RDF pik özelliklerinde yapısal değişiklik veya asimetri gözlenmemesi beklenir. Bu durum 2 Å uzaklığındaki Mn koordinasyonu haricinde gözlenmiştir. Fakat, 2 Å uzaklığındaki Mn koordinasyonunda belirgin bir şekilde artan k-ağırlığı ile tepe noktalarında değişiklik ve kayma gözlenmektedir. Örtüşen sinyaller nedeniyle oksijen koordinatlarında küçük bir kayma ve genişleme gözlenmiş olup, yine de simetrisinin genel anlamda korunduğu tespit edilmiştir, yani, oksijenler içinde bor izi yoktur. Ancak Mn koordinatlarında gözlenebilir bir kayma ve asimetri belirlenmiştir. Bölgeyi gösterge olarak vurgulamak için şekilde oklar ve noktalı daire kullanılmıştır. Li koordinasyonu olarak belirlenen zirve, k ağırlığındaki artışa paralel olarak yüksek bir azalmaya sahiptir. Lityum hafif bir elementtir ve bu mesafede az sayıdadır. Böylece, daha ağır ve fazla sayıdaki atom türleri (O ve Mn) arasında, lityum atomlarından gelen sinyaller artan k ağırlığı ile zayıflamıştır. Mangan sinyallerinin tepe pozisyonlarındaki kayma, kristal yapıyı bozmayan ama ön kısmındaki çökmeyle ortaya çıkan, aynı mesafelerde farklı bir atomik tipin varlığına işaret eder. Dolayısıyla, bor atomunun mangan koordinasyonlarına yerleştiği anlaşılmaktadır.

#### 4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, inaktif katod olarak bilinen  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  malzemesi içindeki mangan atomlarının koordinasyonlarına bor atomlarının ikamesi sürecinde bor atomlarının varlığı ve yer tespiti üzerinde çalışılmıştır. Li-iyon katod malzemesinin bor ikameli kristal ve elektronik özellikleri, " $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{B}_x\text{O}_3$ " genel formülü için x-ışını teknikleriyle (XRD ve XAFS) incelenmiştir; burada x= 0.00 ve 0.10 dur. Çalışmada numune hazırlandıktan sonra yapılan EDX analizleri, %10 bor ikameli örnek içerisinde bor atomlarının varlığı gözlenmiştir. Akabinde yapılan analiz çalışmaları, monoklinik yapıda şekillenen ana katod malzemesinin, bor ikamesiyle birlikte  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  yanında,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve  $\text{LiBO}_2$  kristallerini de içeren polikristal bir yapıda oluştuğunu ortaya koymuştur. Bor  $3^+$  iyon durumuna ve mangandan daha küçük iyon yarıçapına sahip olduğundan, Mn koordinatlarında yer alsa dahi yapının devamında  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ve  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristal alanları arasındaki sınırlar gibi işlenen  $\text{LiBO}_2$  kristalleri oluşturarak çevresindeki Mn atomlarıyla bağları bozduğu sonucuna varılmıştır. B ve O atomları arasındaki

güçlü bağların, Mn atomlarını, başka bir yerde bildirildiği gibi daha iyi elektrokimyasal performanslarla daha yüksek alan simetrisine sahip olan kübik  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kristali oluşturmaya zorladığı düşünölmektedir.

**Not:** Bu çalışma, 25-27 Nisan 2019 tarihleri arasında Antalya/Türkiye'de düzenlenen 4. Uluslararası Akdeniz Bilim ve Mühendislik Kongresi'nde (IMSEC 2019) sunulmuştur.

### Kaynakça

- [1] Jarvis K.A., Deng Z., Allard L.F., Manthiram A., Ferreira P. J. Atomic structure of a lithium-rich layered oxide material for lithium-ion batteries: evidence of a solid solution. *Chem. Mater.* 2011; 23 (16):3614-3621.
- [2] Zhao H., Wang J., Wang G., Liu S., Tan M., Liu X., Komarneni S. Facile synthesis of orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$  nanorods by in-situ carbothermal reduction: Promising cathode material for Li ion batteries, *Ceramics International* 2017; 43 (13): 10585-10589.
- [3] Davidson I.J., McMillan R.S., Murray J.J., Greedan J.E. Lithium-ion cell based on orthorhombic  $\text{LiMnO}_2$ . *Journal of Power Sources* 1995; 54: 232-235.
- [4] Wang F., Xiao S., Li M., Wang X., Zhu Y., Wu Y., Shirakawa A., Peng J. A nanocomposite of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  coated by  $\text{FePO}_4$  as cathode material for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 2015; 287: 416-421.
- [5] Stohr J., *NEXAFS Spectroscopy*. New York: Springer-Verlag; 1992
- [6] Prins R., Koningsberger D. C. *X-Ray absorption: Principles, Applications and Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* edited by Cramer S.P. New York: Wiley-Interscience; 1988.
- [7] Ravel B. *ATOMS: crystallography for the X-ray absorption spectroscopist*. *J. Synchrotron Radiat.* 2001; 8(2): 314-316.
- [8] Ankudinov A. L., Ravel B., Rehr J. J., Conradson S. D. Relativistic calculations of spin-dependent x-ray-absorption spectra. *Phys. Rev. B* 1997; 56: R1712.