**Li5Ca2-xGaxLa2Zr2O12 Katı Pil Elektrolitinin Elektronik ve Kristal Yapı Çalışması**

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

**Özet**

Elektromanyetik cihaz teknolojilerindeki büyük ilerleme, daha iyi performansa sahip mobil enerji depolama cihazlarında yüksek bir talebe neden olmaktadır. Mobil enerji depolama cihazlarının teknolojik önemi nedeniyle, ülkeler Lityum iyon piller gibi cihazların depolama kapasitesini geliştirmek için her türlü çabayı ve çalışmaları desteklemektedir. Bu teknoloji ile ilgili çalışmalarda ana hedef, yüksek performans ve yüksek dayanıklılık ile taşınabilir enerji kaynaklarının eksikliğini gidermektir. Bu çalışmada, galyum dopinginin Li5Ca2-xGaxLa2Zr2O12 katı hal elektrolitlerinin performansları üzerindeki etkisi elektronik ve kristal özellikleri üzerinde incelenmiştir. Li-ion akülerinin diğer enerji kaynakları arasında en önemli avantajı, taşınabilir boyutu ile yüksek enerji depolama kapasitesine sahip olmasıdır. Ga-ikame edilmiş Li5Ca2-xGaxLa2Zr2O12 (x; 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20) (LCLZO) örneklerinin kristal ve elektronik yapı özellikleri, alınan x-ışını kırınımı modelleri (XRD) ve x-ışını absorpsiyonu ince yapı spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. İkame olmayan ana malzemenin kristal yapısı "I41 / acd" uzay grubu ile tetragonal geometride belirlenmiştir. Numune için kafes parametreleri; a: 14.680 Å ve c: 18.680 Å. Bununla birlikte, LCLZO örneğindeki XRD desenlerindeki karakteristik tetragonal pikler, Ga ile ikame edilmiş örneklerde kaybolmuş olup ve yeni pikler, Ga atomları ile oluşturulan farklı bir kristal yapısını vurgulamıştır; "Li5GaO4".

**Anahtar Sözcükler:**

Kristal Yapı; Elektronik Yapı; Li-ion Piller; Oksitler

**Electronic And Crystal Structure Study of the Li5Ca2-xGaxLa2Zr2O12**

**Solid Battery Cathode**

**Abstract**

Huge progress in electromagnetic devices causes a high demand in mobile energy storage devices with better performances. Due to the technological importance of the mobile energy storage devices, countries support every effort and studies to improve the storage capacity of the devices such as Lithium ion batteries. Main target in the studies on this technology addresses lack of portable energy sources with high performance and high durability. In this study, influence of gallium doping in the Li5Ca2La2Zr2O12 solid state electrolytes' performances are probed on their electronic and crystal properties. Most important advantage of the Li-ion batteries among other energy sources has a high energy storage capability with its portable size. Crystal and electronic structure properties of the Ga susbtituted Li5Ca1-xGaxLa3Zr2O12 (x; 0.00, 0.05, 0.10, 0.15 and 0.20) (LCLZO) samples were studied with the taken x-ray diffraction patterns and x-ray absorption fine structure spectroscopy methods. The crystal structure of the parent sample without substitution is determined in tetragonal geometry with " I41/acd" space group. The lattice parameters for the sample are; a: 14.680Å and c: 18.680Å. However, the characteristic tetragonal peaks in LCLZO sample vanished in Ga substituted samples and new peaks appeared emphasizing a different crystal structure formed with the Ga atoms; "Li5GaO4".

**Key Words:**

Crystal Structure; Electronic Structure; Li-ion Battery; Oxides

**GİRİŞ VE YÖNTEM**

Lityum iyon pillerinin (LİP) sahip olduğu üstün enerji depolama özellikleri nedeniyle, özellikle taşınabilirliğin gerekli olduğu teknolojide yüksek bir talebe sahiptir. Katıhal pilleri, sıvı elektrolitli pillere kıyasla daha güçlü, güvenli ve verimli enerji depolama özelliklerinden dolayı en çok istenen depolanabilir pil türüdür. Lityum iyon pillerinin katı elektrolit içerenlerinin üstünlüğünün nedeni yanma riskinin olmaması ve sızıntı olasılığının yok denecek kadar az olmasıdır [Wagner, 2016-a]. Lityum iyon piller üzerine yürütülen bilimsel çalışmaların ana hedeflerini; yüksek performanslı katod üretebilmenin yanında katıhal pillerinin performanslarını, iyi kimyasal kararlılık, yüksek iyonik iletkenlik ve düşük arayüz direnci gibi daha iyi özelliklere sahip bir yapı olarak 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]. Li7La3Zr2O12 (LLZO) kimyasal kararlılıkye ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip bir granat tipi olarak rapor edilen en popüler katı hal elektrolit materyalden biridir [Chen, 2014]. Katı elektrolit malzemesi olan LLZO materyalleri iki farklı geometride kristalleşir [Wu, 2014]. "I41 / acd" uzay grubundaki LLZO malzemelerinin tetragonal formu olup ve oda sıcaklıklarında (RT) düşük iyonik iletkenlik gösterir (~10-6 S.cm-1). Bununla birlikte, LLZO malzemelerinin kübik formu, yüksek Li iyonik iletkenliği, termal ve kimyasal kararlılıksi ile rapor edilir ve bu da onu katı hal elektroliti olarak ümit verici bir malzeme haline getirir [Wagner, 2016-b]. LLZO malzemelerin kübik formundaki iyonik iletkenlik, vakum konsantrasyonlarına, Li iyonlarının koordinasyon numaralarına, lityum oksijen bağlarının mukavemet ve uzunluğuna, numunenin mikroyapılarına 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].

**1. MATERYAL VE METOD**

Yapılan çalışma iki aşamada yürütülmüştür. İlk aşamada 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/min oranında karıştırılmıştır. Birinci tavlama işleminden sonra tozlar havan içinde öğütülmüş ve 12 saat süreyle 1000 oC'ye kadar fırın içinde ikinci kez tavlanmıştır. İşlemler sonucu beyaz ince Li5Ca1-xGaxLa3Zr2O12 tozları elde edilmiştir.   
XRD kırınım desenleri, hazırlanan katı hal elektrolit materyallerinin kristal yapıları Bruker D8 Advance x-ışını difraktometresi ile Cu K (= 1.54059 A) ışını kullanılarak alındı.

Toz kırınım modeli analizi, toplanan XAFS spektrumlarından özüt 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.

LCLZO örneklerinin elektronik yapı özellikleri ile ilgili tamamlayıcı bir çalışma olarak, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi (XAS) ile ELETTRA synchrotron radyasyon tesisinde (Trieste, İtalya) elementler (La ve O) yumuşak x ışınları. Oda sıcaklığında ve ultra yüksek vakum (UHV) (~ 10-10 Torr) koşullarında TEY (Toplam Elektron Verim) modunda BACH ışın hattında La M5,4-kenar ve O K-kenar absorpsiyon spektroskopisi ölçümleri yapıldı. BACH ışın hattı, 35 eV ile 1650 eV arasındaki aşırı UV-yumuşak röntgen foton enerjisi aralığında ışık sağlar. Işık, deneysel süreçler (doğrusal yatay ve dikey, dairesel ve eliptik) için seçilebilir polarizasyona sahiptir [Zangrando, 2004].

**2. BULGULAR VE TARTIŞMA**

Lityum koordinasyonlarına Ca katkılı ve Ca koordinasyonlarına Ga katkılanmış LCLZO katı elektrolit malzemelerinin kristal analizleri alınmış olan x-ışını kırınım desenleri ile yapılmış olup, analizleri aşağıda sunulmuştur.

Malzemeler ilk adımda x=0.00 değeri için Li5Ca1-xGaxLa3Zr2O12 (Li5CaLa3Zr2O12)genel formülü çalışıldı. Yapılan krıınım deseni analizleri, malzemenin tek bir kristal yapı ortaya koyduğunu, bu kristal yapının ise tetragonal geometride *I41/acd:2* uzay grubu simetrisine sahip olduğu tespit edildi. Bu yapı için belirlenen örgü parametreleri; a=b=1.4680 nm and c= 1.8680 nm. Çalışma için hazırlanan diğer numunelerde is Ga atomları Ca koordinasyonlarına belirli oranlarda ikame edilmiş ve Ca ile birlikte Ga katkısının yapı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Katkılama, genel formülde x ile tanımlanan indislerin yapı içerisinde 0.05, 0.10, 0.15 ve 0.20 değerlerine karşılık gelen miktarlarda eklenmesiyle gerçekleştirilmiştir.

x=0.05 katkılı numunenin yapısının polikristal şekilde oluştuğu belirlendi. 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 Li5GaO4 olduğu 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 numunlerde ise aynı yapı katkı oranı ile paralel yapısal özellik göstermektedir.

Şekil 1'de, Li5Ca1-xGaxLa3Zr2O12 serisinin seçilmiş numunelerinin normalleştirilmiş Ca K-kenarı soğurma spektrumları gösterilmiştir. Elektronik yapı üzerine ölçümler için kalsiyumun seçilmesinin nedeni, LLZO ana materyalindeki lityum koordinasyonlarındaki yer değiştirme Ca ikamesi ile meydana gelmesinden dolayıdır. Yapı LCLZO yapısına dönüştükten sonra ise Ca koordinasyonlarına Ga ikamesi yapılmış ve yapı içindeki Ca atomları anahtar elementler noktasına gelmiştir. Tüm örneklerdek kalsiyum kenarından alınan ölçümlerde büyük uyum gözlenmiştir ve spektral yapı 4037.3 eV'de artmaya başlamıştır. Bu yapılar kıyaslandığında katkılanmış örneklerin ana (x=0.00) örnekten farklı pik yapısında olması, katkılanmış yapıların tetragonal geometriden farklı bir geometride oluştuğunu göstermektedir. Tetragonal LCLZO örnek spektrumları "A", "B" ve "C" olarak atanan üç tepe noktasına sahipken, ikame edilmiş örnekler sadece ikisine sahiptir. İkame edilmiş örneklerdeki simetri, kalsiyum atomlarının Ga katkısına rağmen yer ve yapısını değiştirmediği şeklinde yorumlanmştır.



Şekil 1. Mn K-kenarı soğurma spekroskopik karşılaştırması

Karşılaştırma için x=0.05 ve 0.15 katkılı örnekleri seçilmiştir. Numunenin x = 0.15 kenarlarının spektrumu, daha yüksek enerjiye küçük bir kayma göstermiştir. Numunenin Ca K-kenarı soğurma spektrumlarındaki tepe genişlemesi kübik LCLZO yapısının özelliğini göstermektedir. Ga atomları Ca koordinasyonları yerine izole kristal yapıları oluşturmaya eğilimliyken, oksijenler ve bağlı lityum atomları Ga atomlarını daha ağır La ve Zr atomlarından ayırmış ve Ga'nın etkisini yakın çevresinde kalsiyum atomları üzerindeki etkisini azaltmıştır. Bu yapılar "A", "B" ve "C" olarak verilmiştir. "C" kenarı ana soğurma kenarı olup 4051.4 eV'de yer almıştır. 4040.3 eV'de yer alan "A" tepe noktası, 1 'elektronların geçişi 1s elektronlarının oksijen valans seviyeleriyle melezleşmiş kalsiyumun 3d (O 2p) moleküler bantlarına geçişini göstermektedir. Kuantum seçim kurallarından dolayı, s elektronlarının s ve d durumlarına uyarımları yasaklanmıştır. Dipol geçişi sadece 1s -> np uyarımlarına izin verilir. Ancak, 1s elektronlarının boş 3d seviyelerine az miktarda kuadrupol geçişi melez seviyelerin varlığında gerçekleşebilir. 4044.5 eV'deki "B" tepesi, geniş moleküler bandın düşük enerji seviyeleri (t2g), hem d hem p (O 2p ve Ca 3d arasında melezleme yoluyla) kuantum simetrisi taşır, karıştırma yoluyla elektronların geçişini sağlar. Ana soğurma kenar 1s -> 4p geçişinin bir sonucudur ve Ca2+ moleküler bandında geniş boş durumdaki p-durumlarının varlığını ele alan daha geniş tepe yapısına sahiptir. Uyarılmış elektronlar, değerlik durumlarının çok üzerinde konumlandırılmamış 4p seviyelerinde nihai bir hal alırlar ve boş 3d seviyeleri boş 4p seviyelerinin altında, aynı zamanda uygun kuantum simetrilerini işgal eden 3d-4p birleşik seviyelerde bir son seviye bulurlar. 4063.7 eV'de 4p seviyelerine normal geçiş yapan uyarılmış 1s elektronlarının soğurma kenarı “D” piki olarak görülmüştür.

**SONUÇ**

Bu çalışmada, kalsiyum katkılı Li7La3Zr2O12 (LLZO) ana katı hal elektrolit materyali önce Li atomları koordinasyonuna Ca2+ katkısı yapılarak sentezlenmiştir. Daha sonra ise kalsiyum koordinasyonlarına Ga3+ katkısı yapılmıştır. Analiz sonuçları, bir kalsiyumun iki lityum koordinatında oturduğunu doğrulamıştır. Yapılan analizlerde, Ca2+ katkılı LCLZO malzemesinin kübik LLZO yapısında değil,, pil elektrolitleri için daha düşük özelliklere sahip tetragonal yapıda oluşturulduğu şekilde belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, Ga3+ iyonlarının Ca2+ koordinasyonlarına ikame edilmesiyle, tetragonal LCLZO yapılarının fazının literatürde bildirildiği gibi kübik LCLZO yapısına dönüştüğü gözlenmiştir. Bu durum, LLZO'daki Ga3+ iyonlarının kübik LLZO yapısını stabilize etkisi daha önceleri yayınlamış bazı makalelerde Ga3+ veya Al3+ iyonik ikameler için bildirilmiştir [[Qin](https://www.researchgate.net/scientific-contributions/2119204177_Shiying_Qin?_sg=d438QVvOZkcrKF4bK_JowWc2fU4f_cM8vS69-b0df_6DKg-uJyJ0SpUHlsg1mYeBXbLxH5A.YLfLHFR0_jiRI9YBlAfmb3k8Bm8tzTkODOCylrHyzNomeKbQ9OUoLuH3uN6R3j343jruz7UP0f5Jp2nmqd_Mxw), 2018] . Ancak, bu çalışmada sunulan katkılı Ga3+ iyonlarının, hem iyonik yarıçaplarda hem de iyonizasyondaki uyumsuzluk nedeniyle, Ca2+ koordinatlarında oturmak yerine izole edilmiş “Li5GaO4” oluşturulduğu belirlenmiştir

**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.

**Qin S**, Zhu X., Jiang Y., Ling M., Zhu J (2018) *Growth of self-textured Ga3+-substituted Li7La3Zr2O12 ceramics by solid state reaction and their significant enhancement in ionic conductivity* Appl. Phys. Lett. 112, 113901

**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

**Zangrando** M., Zacchigna M., Finazzi M., Cocco D., Rochow R., Parmigiani F. (2004). *Polarized high-brilliance and high-resolution soft x-ray source at ELETTRA: the performance of beamline BACH,* Review of Scientific Instruments, Vol. 75 - 31

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)