

**KRİSTALOGRAFİK YÖNLENMENİN
Li_(1+x)Al_xTi_(2-x)(PO₄)₃ KATI ELEKTROLİTLERİNİN
İYONİK İLETKENLİĞİNE ETKİSİ**

Yüksek Lisans Tezi

Cem Eren ÖZBİLGİN

Eskişehir 2018

KRİSTALOGRAFİK YÖNLENMENİN
 $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ KATI ELEKTROLİTLERİNİN
İYONİK İLETKENLİĞİNE ETKİSİ

Cem Eren ÖZBİLGİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ)

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Temmuz 2018

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Cem Eren ÖZBİLGİN'in "*Kristalografik yönlenmenin $Li_{(1+x)}Al_xTi_{(2-x)}(PO_4)_3$ Katı Elektrolitlerinin İyonik İletkenliğine Etkisi*" başlıklı tezi 23/07/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Malzeme Bilimi Ve Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Unvanı Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı) : Prof. Dr. Servet TURAN	
Üye : Prof. Dr. Ferhat KARA	
Üye : Prof. Dr. Mustafa ANIK	

Prof.Dr. Ersin YÜCEL
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

KRİSTALOGRAFİK YÖNLENMENİN

$\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ KATI ELEKTROLİTLERİNİN İYONİK İLETKENLİĞİNE ETKİSİ

Cem Eren ÖZBİLGİN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2018

Danışman: Prof. Dr. Servet TURAN

(İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ)

Bu tez çalışmasında, lityum iyon katıhal pillerinde kullanım potansiyeline sahip $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) katı elektrolit malzemesinin iyonik iletkenliğinin artırılması amaçlanmıştır. Bu bağlamda LATP malzemesinde iyonik iletkenliğin kristalografik yöne bağlı olarak değişimi incelenmiş ve manyetik hassasiyet özelliğinden yararlanarak kristallerin yüksek iyonik iletkenlik özelliği gösterdiği yönde yönlendirilmesi hedeflenmiştir. Cam ve cam-seramik LATP katı elektrolit malzemeleri eriyik ani soğutma ve ısıtma işlem yöntemleriyle üretilmiştir. Seramik LATP katı elektrolit malzemesi ise katıhal reaksiyonu ile üretilen LATP tozlarının 0 T ve 12 T manyetik alan altında slip döküm tekniği ile üretilmiştir. Üretilen numunelerin yığınsal yoğunlukları Arşimet'in sıvıya daldırma prensibi esas alınarak belirlenmiştir. Faz ve kimyasal analizler XRD ve EDX yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Manyetik alan altında üretilen numunelerde meydana gelen kristalografik yönelme XRD analizlerinin Lotgering Faktörü kullanılarak irdelenmesiyle hesaplanmıştır. Mikro yapı incelemeleri taramalı elektron mikroskopuyla gerçekleştirilmiş ve son olarak iyonik iletkenlik değerleri elektrokimyasal empedans spektrumu yöntemiyle ölçülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda LATP kristallerinin %78 oranında c-ekseni boyunca yönlendirilmesi sağlanarak iyonik iletkenlik değeri, rastgele yönelmiş polikristalin malzemeye kıyasla, yaklaşık 10 kat artırılabilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Lityum İyon Piller, Katı Elektrolit, LATP, Manyetik Alanda Yönlendirme, İyonik İletkenlik

ABSTRACT
EFFECT OF CRYSTALLOGRAPHIC ORIENTATION ON
IONIC CONDUCTIVITY OF $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$
SOLID ELECTROLITES

Cem Eren ÖZBİLGİN

Department of Material Science and Engineering
Anadolu University, Graduate School of Science, July 2018

Supervisor: Prof. Dr. Servet TURAN

(Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Emrah Dölekçekiç)

In this thesis, enhancement of ionic conductivity of $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) solid electrolyte material that has potential to use in lithium ion solid state batteries was aimed. Within this context, ionic conductivity change with changing crystallographic orientation in LATP was investigated and it was found that the increased ionic conductivity was observed on the direction which has magnetic susceptibility. LATP solid electrolyte material was produced by melt quenching and solid state reaction methods. The samples that were subjected to magnetic orientation treatment were produced by slip casting of solid state reacted powders and these samples were prepared by applying magnetic field parallel and perpendicular to slip casting direction under 0 T and 12 T magnetic field. Bulk densities of produced samples were determined based on Archimedes' water immersion principle. Phase and chemical analyses were performed by XRD and EDX methods. The crystallographic orientation of the samples produced under magnetic field was calculated by scrutinizing of XRD analyses by using Lotgering Factor. Microstructural investigations were carried out by using scanning electron microscopy and lastly, ionic conductivity values were measured by using electrochemical impedance spectrometer method. As a result of performed work, ionic conductivity value could be increased about 10-fold by obtaining orientation of LATP crystals at the ratio of around 78%.

Keywords: Lithium Ion Batteries, Solid Electrolyte, LATP, Orientation Under Magnetic Field, Ionic Conductivity

TEŞEKKÜR

Bir fizikçiye malzemeci olmanın inceliklerini gösteren, akademik ve sosyal tecrübeleriyle her görüşmemizde bana farklı bakış açıları kazandıran, her zaman bana olan güvenini hissettirerek özgür çalışma ortamı yaratan, hayallerin peşinden koşulması gerektiğini ve ilimin Japonya’da bile olsa gidip alınması gerektiğini bana aşıl原因 saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Servet TURAN’a,

Her hafta yaptığı grup toplantılarıyla kısa zamanda çok şey öğrenmemi sağlayan, laboratuvar çalışmalarına bizzat yardım ederken bir yandan yaptığımız fikir alışverişlerinde benimle aynı heyecanı paylaşan değerli eş danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Emrah DÖLEKÇEKİÇ’e,

Üç ay gibi kısa süre de olsa birlikte çalışma fırsatı bulduğum, bana azami faydayı sağlayabilmek için üstün çaba sarfeden değerli hocam Dr. Francisco MUÑOZ FRAILE ve tüm İspanyol Araştırma Konseyi–Cam ve Seramik Enstitüsü (CSIC–ICV) Madrid çalışanlarına,

Fikirlerime ve hayallerime inanan, onları gerçekleştirebilmemi mümkün kılan değerli hocalarım Dr. Yoshio SAKKA ve Dr. Tohru SUZUKI’ye ve tüm Japon Ulusal Malzeme Enstitüsü (NIMS) çalışanlarına,

Yüksek lisansım boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sürekli fikir alışverişinde bulunduğum değerli arkadaşlarım, Dr. Kamil Burak DERMENCİ, Dr. Umut SAVACI, Tayfun KOÇAK, Semih ENGÜN Sinem BAŞKUT, Alper ÇINAR, Ayberk ÖZDEN, Ezgi AKKAŞOĞLU, Dr. Ufuk AKKAŞOĞLU ve başta Seyfi YAMAK olmak üzere bölümümüz ve Seramik Araştırma Merkezi (SAM) çalışanlarına,

Bana olan güvenlerini her zaman hissettiğim ve hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen ailem Didem DEMİR, Yaprak DEMİR ve Aynur ARSLAN’a

Son olarak, yanımda olduğu zaman her şeyi başarabileceğimize inandığım, yüksek lisansımızda benden çok çeken ve doktora çalışmalarımızda daha çok çekeceğini bildiğim değerli eşim İrem ÖZBİLGİN’e,

Sonsuz teşekkür, sevgi ve saygılarımla.

Cem Eren Özbilgin

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Cem Eren ÖZBİLGİN

İÇİNDEKİLER

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. LATP KATI ELEKTROLİTLER VE YAPI ÖZELLİK İLİŞKİLERİ	10
2.1. LATP'nin Yapısı ve İyon İletimi	10
2.1.1. Malzeme ve İyonik Özelliğın Simetri İlişkisi.....	11
2.2. Seramik Malzemelerin Yönlendirilmesi	14
2.2.1. Malzeme ve Manyetik Hassasiyet Özelliğının Simetri İlişkisi	17
3. ÇALIŞMANIN AMACI	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1. LATP Malzemesinin Üretim Yöntemleri	21
4.1.1. Eriyik ani soğutma yöntemiyle LATP üretimi	22
4.1.2. Katıhal reaksiyonu yöntemiyle LATP üretimi.....	23
4.1.2.1. Toz üretimi	23
4.1.2.2. Slip dökümlere manyetik alan yönlendirme işlemi	23
4.2. LATP Malzemesinin Karakterizasyonu	25
4.2.1. Yoğunluk tayini.....	25
4.2.2. Kalitatif faz analizi.....	25
4.2.3. Mikro yapı analizi	25
4.3. Yönlendirme Miktarının Tayini	25
4.4. İyonik İletkenlik Tayini.....	26

5. DENEYSEL BULGULAR	27
5.1. Yoğunluk Tayini	27
5.2. Kalitatif Faz Analizi.....	27
5.3. Yönlenme Miktarının Tayini	31
5.4. Mikro Yapı Analizi	32
5.5. İyonik İletkenlik Tayini.....	39
6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	40
6.1. Genel Sonuçlar	40
6.2. Öneriler	42
KAYNAKÇA	43
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Lityum-iyon pillerde kullanılan başlıca katı elektrolit malzemeler	7
Tablo 1.2. Çeşitli katı elektrolitli pil sistemlerinde performans ölçütlerinin özeti	9
Tablo 4.1. Üretilen numunelerin üretim yöntemleri ve deneysel parametrelere göre isimlendirilmesi	22
Tablo 5.1. Numunelerin göreceli yoğunluk değerleri	27
Tablo 5.2. Numunelerin oda sıcaklığında sahip oldukları iyonik iletkenlik değerleri ...	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ kristal yapısının şematik gösterimi	11
Şekil 2.2. Fiber ve plaka tipi yönlenmenin şematik ve stereografik şekilde gösterimi ..	15
Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan deneysel yöntemlerin akış şeması	21
Şekil 4.2. Süper iletken elektromıknatıs; (a) Önden görünüm, (b) üstten görünümü.....	24
Şekil 4.3. Yatay ve dikey yönde uygulanan manyetik alan altında slip döküm işleminin şematik gösterimi	24
Şekil 5.1. Eriyik ani soğutma yöntemi ile üretilen camsı $14\text{Li}_2\text{O}:9\text{Al}_2\text{O}_3:38\text{TiO}_2:39\text{P}_2\text{O}_5$ levha. Beyaz bölgeler soğuma esnasında meydana gelen kristallenmelerdir.	28
Şekil 5.2. LATP-C numunesinin XRD deseni.....	28
Şekil 5.3. LATP-CS numunesinin XRD deseni	29
Şekil 5.4. LATP-0T numunesinin XRD deseni	29
Şekil 5.5. LATP-12T-Y numunesinin XRD deseni. Parantez içerisindeki sayılar kırınım piklerine karşılık gelen Miller indislerini (hkl) göstermektedir	30
Şekil 5.6. LATP-12T-Y numunesinin XRD deseni. Parantez içerisindeki sayılar kırınım piklerine karşılık gelen Miller indislerini (hkl) göstermektedir	31
Şekil 5.7. LATP-C numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. Üç farklı morfolojide oluşum gözlenmiştir. (a) cam faz, (b) soğuma sırasında meydana gelen kristallenme, (c) soğuma sırasında meydana gelen dendiritik kristal oluşumu	33
Şekil 5.8. LATP-C numunesinde soğuma esnasında meydana gelen farklı yapılarıdaki katılma ürünlerinin enerji dağılımlı x-ışını tekniği ile elementel analizi. (1) camsı faz, (2) dendiritik kristalleşme, (3) yöne bağlı olmayan kristalleşme..	33
Şekil 5.9. LATP-CS numunesinin mikroyapı görüntüleri, EDX grafiği ve elementel analiz sonuçları. Aynı bölge sırasıyla; (a) 1000x büyütme oranında, (b) 5000x büyütme oranında ve (c) 68000x büyütme oranında fotoğraflanmıştır.....	34
Şekil 5.10. LATP-0T numunesinin parlatılmış yüzey SEM görüntüleri. (a) 1000x büyütme oranında, (b) 2500x büyütme oranında fotoğraflanmıştır	35

Şekil 5.11. Isıl dağlanmış LATP-0T numunesinin mikro yapısı. (a) 1000x büyütme oranında ve (b) 2500x büyütme oranında fotoğraflanmıştır	35
Şekil 5.12. LATP-0T numunesinin SEM görüntüsü. Daire içine alınan bölgelerde transgranüler mikro çatlak oluşumu gözlenmiştir	36
Şekil 5.13. Parlatılmış (a) LATP-12T-Y ve (b) LATP-12T-D numunelerinin SEM görüntüleri	37
Şekil 5.14. Isıl dağlanmış (a) LATP-12T-Y ve (b) LATP-12T-D numunelerinin SEM görüntüleri	37
Şekil 5.15. (0T) LATP-0T, (Y) LATP-12T-Y ve (D) LATP-12T-D numunelerinin SEM görüntüleri ve sağ alt köşelerinde kristallerin yönelme doğrultuları ve kırmızı oklar ile kristalografik c-eksenleri gösterilmiştir. Numunelerin yüzdece yığınsal yoğunlukları verilmiştir. SEM görüntülerinde siyah alanlar yapıdaki boşluklardır.....	38

1. GİRİŞ

Enerji ve yaşamı birbirinden ayrı düşünmek olanaksızdır. İlk insan ile birlikte enerjiye hükmetmek, onu depolamak ve gerektiğinde kullanmak bir lüks değil aksine hayati bir ihtiyaç olmuştur. Örneğin, iklim koşullarına ve diğer etkenlere bağlı olan düzensiz besin kaynaklarını ihtiyaç halinde kullanabilmek için önce vücutlarında ve daha sonraları harici saklama yöntemlerinin keşfiyle, yaşam alanlarında depolamışlardır. Gündüz ve gecenin yarattığı sıcaklık farkı ve karanlık gibi hayatlarını etkileyen doğal olumsuzluklar karşısında önce ateşi evcilleştirmiş ve ateş için gerekli doğal kaynakların depolanmasına yönelmişlerdir. Kısacası insanoğlu enerjinin erişilebilirliği, etkin kullanımı ve ihtiyaç halinde ulaşılabilirliği adına depolanması üçgeninde hayatlarını şekillendirmektedir.

Günümüzde insanoğlunun ihtiyaçları ve bu ihtiyaçlara eşlik eden sorunları, bundan çok değil, bir-iki yüzyıl öncesine kıyasla mukayese edilemeyecek kadar artmıştır. Ulaşım, haberleşme ve enformasyon alanlarındaki muazzam teknolojik atılımlar insanları birbirlerine hiç olmadığı kadar yakınlaştırmış, onları birbirlerine görünmez ipler ile bağlamış ve insanoğlu bu bağı hiç olmadığı kadar benimsemiştir. Bu bağı korumak umuduyla teknolojinin getirisi olan aygıtları yanlarında her an bulundurmaya talep etmişlerse de, gereken enerjiyi depolamak yine ana sorun haline gelmiştir. Alessandro Guiseppe Anastasio Volta 1800 yılında farklı metallerin aralarındaki elektronegatiflik farklarını kullanarak ilk elektrokimyasal pil yapısını (Voltaik yığın) oluştururken, elektrik akımının ilk kez düzenli üretilmesini de sağlayarak insanların hayallerini iki asır öteden şekillendirebilmiştir [1]. Sabit ve düzenli elektrik akımının icadının ardından Sör Humphry Davy, deneyleri için 1813 yılında İngiliz Kraliyet Topluluğunun bodrum katında yaklaşık 83 m² lik bir alana 2000 plakalık Voltaik yığın yaptırmıştır. İnsanlığın henüz başlayan elektrik enerjisi depolama isteği, durmak bilmeyen ihtiyaçları doğrultusunda şekillenmiş, onlarca dehanın açtıkları yollarda binlerce bilim insanının tükenmeyen gayretleri sonucu günümüz koşullarına ulaşmıştır.

Michael Faraday'ın 1830'lu yıllarda galvanik hücrelerin ve elektrolizin bilimsel temellerini atmasıyla [2], 1836 yılında John Daniel tarafından "ilk modern pil hücresi" olarak adlandırılabilen *yoğunluk pili* icat edilmiş [3] ve özgün tasarımıyla Alessandro Volta'nın voltaik yığınınındaki gaz çıkışı sorununa çözüm getirilmiştir. Telgraf ve raylı ulaşım sinyalizasyon sistemlerinde kullanılmaya başlanan yoğunluk piline 1839 yılında William Robert Grove'un kendi adını verdiği Grove hücresi (nitrik asit pili) [4] rakip

olmuş ve bir süre Amerikan Telgraf Ağı'nda yaygın olarak kullanılmıştır. Nitrik asit pili yoğunluk piline göre daha yüksek akım sağlaması ve neredeyse iki kat yüksek potansiyel enerjiye sahip olması nedeniyle tercih edilse de, bu pil hücresinin kullanımında çıkan azot oksit gazının hava kirletici ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca depolanan yükün azalmasıyla meydana gelen keskin voltaj düşüşleri ve platin kullanımı nedeniyle oluşan ekonomik etkenler bu pilin kullanımını kısıtlamıştır. Fakat Grove takip eden yıllarda kendisini büyük bir üne kavuşturan, kendi deyimiyle *gaz voltaik pili*, tersine elektroliz yöntemiyle hidrojen ve oksijenin birleşim reaksiyonu ile çalışan ilk yakıt hücrelerini icat etmiştir [5].

1859 yılında Gaston Planté sülfirik asit içerisinde konumlandırılan metalik kurşun anot ve kurşun(IV)oksit katottan oluşan ilk şarj edilebilir pil hücrelerini icat etmiştir [6]. Bu zamana kadar icat edilen piller ile kıyaslandığında kurşun asit hücreleri; kısa süreliğine çok yüksek akım verebilmeleri ve düşük iç direnç gibi özellikleri ile öne çıkmalarına karşın, oldukça ağır ve kırılgan yapıdaydılar. Ancak günümüzde de kullanılan, ağırlık faktörünün hayati olmadığı otomotiv ve benzeri uygulamalarda kullanılan kurşun asit bataryaların temelleri aynı kalmıştır. Tersinir özellik gösteren bu piller, akım üretimi esnasında kimyasal tepkinleri tüketen tersinmez (birincil) pillerin ardından *ikincil* piller olarak anılmaya başlanmıştır.

1866 yılına gelindiğinde Georges Leclanché, amonyum klorür ortamında gözenekli seramik bir çömlek ile birbirinden ayrılmış çinko anot ve mangan(IV)oksit katot malzemeleri kullanarak oluşturduğu *Leclanché hücrelerini* icat etmiştir [7]. Sahip olduğu 1,4 V'luk potansiyel enerji sayesinde Leclanché hücresi, telgraf ve sinyalizasyon alanlarında oldukça ivmeli bir yükseliş göstermiştir. Daha da önemlisi, Leclanché hücresi tasarımının sonraki yirmi yıl içerisinde fenerlerde ve hatta pille çalışan radyolarda taşınabilir hale gelmesidir. Bir diğer detay ise mangan(IV)oksit malzemenin elektriksel iletkenliğinin artırılması ve daha verimli pil tepkimelerinin gerçekleştirilmesi amacıyla Leclanché tarafından katot malzemesine az miktarda karbon takviyesi yapılmasıdır. Bu fikir günümüzde kullanılan en gelişmiş katot malzemelerinde dahi sıklıkla kullanılmaktadır [8-11].

Artık insanoğlu geliştirdiği pili telgraf ve sinyalizasyon gibi durağan sistemlerin yanında hareketli sistemlere de uyarlanabilmesi açısından taşınabilir pillerin hayalini kurmaktadır. Bunun gerçekleştirilebilmesi, pilin çok büyük bir kısmını oluşturan elektrolit sıvılarının pil içerisinde güvenli olacak bir biçimde zapt edilmesinden geçtiği

düşünülmektedir. Henüz 1812 yılında Giuseppe Zamboni, elektrolitik sıvıların olumsuzluklarına bir çözüm olarak belki de ilk kuru hücre denilebilecek olan *Zamboni yığının*ı icat etmiştir [12]. Ancak bu yığın çok kısa bir süre akım verebilme özelliğine sahip olduğundan pratikte başarısız sayılmaktadır. 1886 yılında Carl Gassner, Laclanché pilini geliştirerek pratikte ilk kuru hücreyi icat etmiştir [13]. Sıvı amonyum klorür elektrolitini alçı tozuyla karıştırarak önce sıvı elektroliti hareketsizleştirmiş ardından çinko klorür katarak pilin raf ömrünü artırmayı başarmıştır. Carl Gassner'in bu buluşu ilk kuru hücre olmasının yanı sıra çinko karbon pillerin temellerini atmıştır. Carl Gassner'in sayesinde piller artık taşınabilmekte ve insanlık ilk defa taşınabilir elektronik cihazların (saat, el feneri, radyo vb.) hayallerini kurmaya başlamaktadır.

1899 yılında ise Ernst Waldemar Jungner, alkali potasyum hidroksit elektrolit çözeltisi içerisinde pozisyonlandırılan nikel ve kadmiyum elektrotlar ile ilk NiCd pili icat etmiştir [14]. Daha sonraları bu pilde kullanılan elektrot malzemeleri değişse de bu pillere elektrolit çözeltisindeki alkali metallere atfen *alkalin piller* adı verilmiştir. 1900'lü yıllara henüz girildiğinde, kurşun asit pillerin ağır olması ve düşük dayanımı nedeniyle Thomas Alva Edison tarafından nikel demir alkalin pili geliştirilmiştir [15]. Nikel kadmiyum pillere göre daha ucuz ve daha çevreci olan nikel demir pilleri Edison tarafından elektrikli arabalar gibi ulaşımda birincil enerji kaynağı olarak hayal edilse de, içten yanmalı motorlarda kullanılan petrol türevi yakıtların rekabet edilemeyecek kadar ucuz olması nedeniyle Edison'un hayalleri hiçbir zaman gerçekleşmemiştir. Ancak nikel demir pilleri günümüzde ağır sanayi uygulamalarında halen kullanılmaya devam etmektedir.

Yaklaşık 50 sene boyunca çinko karbon piller birincil pil piyasasında zirvede yer almıştır. Çok daha uzun ömürlü olmasına karşın alkalin pillerin oldukça yüksek maliyetli oluşu, 1949 yılında Lewis Frederic Urry'nin daha düşük maliyetli ve daha yüksek performanslı alkalin pil tasarımıyla son bulmuş ve ilk ticari alkalin pil 1950'li yıllarda hayatımıza girmiştir [16]. Urry, çinko anot ve mangan(IV)oksit katot kullanılan pilde elektrolit olarak aşındırıcı etkileri olan amonyum klorür yerine potasyum hidroksit kullanarak ve anodun yüzey alanını artırmak için çinko metalini toz haline getirerek o zamana kadar üretilen alkalin pillerden 5-8 kat daha uzun ömürlü alkalin piller üretmeyi başarmıştır.

Pillerin modernizasyonu ne pahasına olursa olsun devam etmektedir. Farklı uygulama alanlarında eş zamanlı olarak farklı kimyasal depolama sistemlerinin keşfedilmesi nedeniyle her tip pilin büyük önemi olsa da, tüketici elektroniklerinde

“minik” bir devrim niteliğinde olan düğme tipi piller 1947 yılında Samuel Ruben tarafından icat edilmiştir [17]. Kameralar, kalp ve işitme protezlerinde kendilerine derhal yer bulan bu pillerin, içerisinde bulunan civa nedeniyle kısa sürede piyasanın zirvesinde yükselen kadmiyum içeren piller gibi, zaman içerisinde toplum ve çevre yararı gözetilerek satışları sınırlandırılacak ve hatta üretimi kısıtlanacaktır.

1986 yılında Stanford Robert Ovshinsky nikel metal hidrit (NiMH) pillerin ticarileştirilmesini sağlayarak [18] tüketici elektroniklerinde pazara yeni bir aktör getirmiştir. Her ne kadar ekonomik olarak nikel kadmiyum ve kurşun asit pillere göre tercih edilebilir olamasa da, kurşun asit pillerin iki katından fazla enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle ve nikel kadmiyum pillerden %40 daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasının yanında özellikle çevresel faktörler nedeniyle günümüzde hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Nikel metal hidrit pillerde bulunan hafıza etkisi ve şarj edilirken oluşan ekzotermik reaksiyonlardan kaynaklanan ısınma sorunları bu pillerin dezavantajları olmaktadır.

Oda sıcaklığında en az yoğunluğa sahip (0.534 g/cm^3), 3860 mAh g^{-1} spesifik kapasitesi ve -3.04V standart hidrojen elektrot potansiyeliyle lityum, pil uygulamaları için en umut vadeci element olarak göze çarpmaktadır. Ancak metalik lityumun atmosferik koşullarda nem ve oksijene olan hassasiyeti nedeniyle, 1912 yılında G. N. Lewis tarafından yapılan ilk çalışmalar 1958 yılına kadar sonuç bulamamıştır. Suyun termodinamik olarak 25°C sıcaklıktaki ayrışma potansiyeli olan 1.23 V değeri, lityum metali ile su bazlı elektrolitlerin kullanımını imkansız kılmaktadır. 1958 yılında J. T. Harris tarafından kullanılan sıvı SO_2 , propilen karbonat ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) organik çözücüsünde çözünen LiClO_4 tuz çözeltisi gibi susuz sıvı elektrolitler, metalik lityum anot kullanımını mümkün kılmıştır. Bu araştırmaların sonucunda ilk lityum birincil pilleri 1960’ların sonuna doğru ticari olabilmıştır [19]. 1972 yılında piyasaya sürülen lityum-iyodür pilleri kalp pili piyasasında pil ömrünü 10 yıla çıkararak civa-çinko pillerini saf dışı bırakmıştır. 4 milyon adetten fazla satılan bu piller kimi kaynaklarca zamanının en güvenilir ve kararlı pilleri olarak gösterilmektedir [20, 21].

İkincil lityum pilleri üzerine çalışmalar ilk olarak Prusya mavisi ($\text{M}_{0.5}\text{Fe}(\text{CN})_3$) üzerindeki çalışmaları ile Michel B. Armand tarafından yapılmıştır [22]. Bu çalışmanın ardından Armand tarafından geçiş-metal oksit (CrO_3) yapıları çalışılmış [23], Francis DiSalvo tarafından ise Bell Laboratuvarlarında geçiş-metal dikalkojenit yapıları geliştirilmiştir [24]. Prototip pillerin NiMH pillere göre 3 kat yüksek enerji yoğunluğuna

ve sulu çözümlü hücrelerden daha yüksek voltaj değerlerine ($\sim 3V$) sahip olmaları, onları ticari hale getirme çalışmalarının itici gücü olmuştur [19].

İlk ticari ikincil lityum iyon pilleri Kanada'lı Moli Energy Ltd. şirketi tarafından üretilen Li//MoS₂ (MOLICEL™), deşarj hızına bağlı olarak 2,3-1,3 V arası potansiyele ve C/3 deşarj hızında 60-65 Wh kg⁻¹ enerji yoğunluğuna ($\sim 800mA$) sahiptir. Temel olarak Japonya'daki cep telefonu pazarı için üretilen bu pil ile ikincil pillerin üretiminin zorlukları anlaşılmış, sonrasında ise dendirit oluşumu nedeniyle oluşabilecek yangın riskleri gözetilerek üretilen pillerin tamamı toplatılmıştır [19].

Lityum iyon pil fikri yeni olmasa da lityum metalinin kararlılık sorunları ve buna uygun elektrolit malzeme geliştirilememesi nedeniyle 1980 yıllarına kadar üretimi mümkün olamamıştır. 1980 yılında Lazzari ve Scrosati Li_xWO₂/ LiClO₄-PC/ TiS₂ pili, her ne kadar yüksek iç direnç sorunları ve düşük şarj deşarj çevrimi [25] arz etse de, lityum iyon pillerine olan ilgiyi yeniden alevlendirmeyi başarmıştır. John B. Goodenough'un LiCoO₂ katot malzemesini keşfetmesi [26, 27], Michel Armand ve Philippe Touzain'in geliştirdiği karbon esaslı anot malzemesinin [28] ardından 1985'te Sony yeni elektrot malzemeleri arayışına başlamıştır [29]. 1991 yılında Sony, taşınabilir elektroniklerde kullanılmak üzere LiCoO₂ katot ve grafitik olmayan lityumca zengin (LiC₆) anottan oluşan ikincil lityum iyon pillerinin seri üretimine başlamıştır [30].

Günümüze kadarki süreçte insanoğlu pillerin evrimi sonucu oluşturduğu taşınabilir hayat kavramına günden güne alışmış ve yeni depolama sistemleri yardımıyla birçok cihazı güç kablolarından arındırmıştır. Kullanılan cihazların çok yönlülüğü ve kabiliyetleri insanoğlunun beklentilerine göre şekillenirken, yaşanan gelişmeler pil endüstrisinin üzerinde baskı kurmaktadır. Daha küçük, daha hafif, daha ucuz fakat daha güçlü piller için talep sürekli artmakta, üreticiler bu talepleri karşılamak için sınırları zorlamaktadırlar. Ancak küçük bir hacimde depolanan yüksek enerjinin getirdiği riskler göz ardı edilmemelidir. Örneğin; 2006 yılında bir kişisel bilgisayarın hatalı üretilen lityum iyon pil nedeniyle alev almasının ardından söz konusu pillerin üreticisi Sony şirketinin tavsiyesiyle; Apple, Lenovo, Toshiba gibi pazar lideri markalar yaklaşık 7 milyon kişisel bilgisayarı geri çağırılmışlardır [31]. 2017 yılında Güney Kore'nin cep telefonu devi Samsung, Note 7 model 2,5 milyon adet cep telefonunu içerdiği lityum iyon pilden kaynaklı ısınma ve alev alma gerekçesiyle geri çağırmıştır. Bu geri çağırmanın Samsung firmasına maliyetinin 5,4 milyar Amerikan Doları olduğu tahmin edilmektedir [32]. 1994-2016 yılları arası yalnızca Amerika Birleşik Devletleri Federal Havacılık

İdaresi'nin (FAA) tespit ettiği ve lityum içeren pillerin neden olduğu, uçak ya da hava alanında meydana gelen 129 olay rapor edilmiştir [33]. Bu örnekler olayın hem toplumsal hem de ticari risklerinin ne ölçekte olduğunu açıkça göstermektedir. Bu nedenle lityum iyon pillerinde güvenlik, önemi her geçen gün artan bir mesele olmaktadır.

Yaklaşık 200 yıldır pillerde kullanılan sıvı elektrolitler sahip oldukları yüksek iyonik iletkenlik ve elektrot yüzeylerinde oluşturdıkları mükemmel temas özellikleri nedeniyle tercih edilmektedirler. Ancak sıvı elektrolitlerin yeterli ısı ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olmaması, iyon seçici olmamaları üstelik bozulan sıvı elektrolitlerin kanserojen gaz çıkışına neden olmaları gibi güvenlik sorunlarına çözüm olarak, özellikle yüksek enerji gereksinimi duyulan uygulamalar için katı elektrolit içeren sistemler önerilmektedir.

Katılarda iyonik taşınımı 1830'lu yıllarda Faraday tarafından yüksek sıcaklıkta Ag_2S ve PbF_2 bileşiklerinde gösterilmiş olsa da [34] 1960'larda yaşanan gelişmeler ile birlikte katılarda iyon taşınımı popülerlik kazanmıştır. 1960'larda β -alümina sisteminin ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) keşfiyle katı elektrolitler, pil alanında ilk kez yüksek sıcaklık sodyum-sülfür pillerinde kullanılabiliştir [35, 36]. 1973 yılında ise polimer elektrolitlerin keşfiyle katı elektrolit malzemeleri çeşitlenmeye başlamıştır [37]. Polietilenoksit (PEO) esaslı elektrolitlerin [37-40] türetilmesinin ardından popülerlik kazanan polimer katı elektrolitler zaman içerisinde poliakrilonitril (PAN) [41, 42], polimetilmetakrilat (PMMA) [43, 44] ve polivinilidiflorit (PVDF) [45] gibi yeni malzemelerin geliştirilmesiyle lityum-iyon endüstrisinde yaygınlaşmıştır.

İnorganik katı elektrolitlerin lityum-iyon pillerinde kullanımı 1990'lı yıllarda lityum fosfor oksinitrür (LiPON) malzemesinin ince film uygulaması ile başlamıştır [46]. Ardından perovskit-tipi [47], sodyum süper iyonik iletkenler (NASICON) tipi [48, 49], sülfid-tipi [50, 51] ve garnet tipi [52-54] başlıca inorganik katı elektrolitler geliştirilmiştir. 21. Yüzyılda katı elektrolitler lityum pillerinde daha yeni uygulama alanları olarak sıvı ve gaz katot malzemeleriyle birlikte lityum-hava [55-59], lityum-sülfür [60, 61], lityum-brom [62-66] ve henüz çok yeni olan lityum-karbondioksit pillerinde [67] kullanılmaya başlanılmıştır. Son olarak, Daniel hücresi olarak da bilinen sıvı bağlantılı hücrelere benzer bir hücre sistemi geliştirilmiştir [68-71]. Bu hücrelerde yapılan yenilik, anot ve katot arasında konumlanan iki farklı sıvı elektrolitin iyon seçici özelliği bulunan katı elektrolit ile ayrılması, bu sayede pilin kararlılığını ve şarj-deşarj veriminin artırılmasıdır.

Günümüzde en gelişmiş ve yaygın olarak çalışılan organik ve inorganik elektrolitler Tablo 1.1.'de özetlenmiştir.

Tablo 1.1. Lityum-iyon pillerde kullanılan başlıca katı elektrolit malzemeler [85]

Çeşit	Malzeme	İletkenlik (S.cm ⁻¹)	Avantajlar	Dezavantajlar
Oksit	Perovskit Li _{3.3} La _{0.56} TiO ₃ , NASICON LiTi ₂ (PO ₄) ₃ , LISICON Li ₁₄ Zn(GeO ₄) ₄ ve garnet Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	10 ⁻⁵ –10 ⁻³	- Yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık - Yüksek mekanik mukavemet - Yüksek elektrokimyasal oksidasyon voltajı	- Esnek değil - Pahalı büyük ölçekli üretim
Sülfid	Li ₂ S–P ₂ S ₅ , Li ₂ S–P ₂ S ₅ –MS _x	10 ⁻⁷ –10 ⁻³	- Yüksek iletkenlik - İyi mekanik mukavemet ve mekanik esneklik - Düşük tane sınırı dayanımı	- Düşük oksidasyon kararlılığı - Neme karşı hassas - Katot malzemeleriyle zayıf uyumluluk
Hidrit	LiBH ₄ , LiBH ₄ –LiX (X=Cl, B veya I), LiBH ₄ –LiNH ₂ , LiNH ₂ , Li ₃ AlH ₆ ve Li ₂ NH	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁴	- Düşük tane sınırı dayanımı - Lityum metaliyle kararlı - İyi mekanik mukavemet ve mekanik esneklik	- Neme karşı hassas - Katot malzemeleriyle zayıf uyumluluk
Halojenür	LiI, spinel Li ₂ ZnI ₄ ve anti-perovskit Li ₃ OCl	10 ⁻⁸ –10 ⁻⁵	- Lityum metaliyle kararlı - İyi mekanik mukavemet ve mekanik esneklik	- Neme karşı hassas - Düşük oksidasyon voltajı - Düşük iletkenlik
Borat veya fosfat	Li ₂ B ₄ O ₇ , Li ₃ PO ₄ ve Li ₂ O–B ₂ O ₃ –P ₂ O ₅	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁶	- Kolay üretim süreci - Yüksek tekrarlanabilirlik. - İyi dayanıklılık	Nispeten düşük iletkenlik
İnce film	LiPON	10 ⁻⁶	- Lityum metaliyle kararlı - Katot malzemeleriyle uyumlu	Pahalı büyük ölçekli üretim
Polimer	PEO	10 ⁻⁴ (65–78 °C)	- Lityum metaliyle kararlı - Esnek - Geniş alanlı bir membran üretimi - Düşük kayma modülü	- Kısıtlı ısı kararlılık - Düşük oksidasyon voltajı

Araştırmacılar tarafından çokça çalışılan perovskit yapıdaki $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ katı elektroliti oda sıcaklığında $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ değerini aşan iyonik iletkenliğe sahip olsa da, metalik lityum ile temas halinde iken T^{+4} redüksiyonu gerçekleştirdiğinden bu elektrolit, lityum pilleri için kararlı bir elektrolit olamamıştır [47].

Genel formülleri $\text{A}_3\text{B}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ olan garnet-tipi katı elektrolitler ilk olarak 1969 yılında keşfedilmiştir [52]. Söz konusu deneylerde üretilen $\text{Li}_3\text{M}_2\text{Ln}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{W}$ ya da Te) bileşiğinin ardından günümüze kadar $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ ya da Ta), $\text{Li}_6\text{Ala}_2\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{A}=\text{Ca}$, Sr ya da Ba ; $\text{M}=\text{La}$, Nb ya da Ta), $\text{Li}_{5,5}\text{La}_3\text{M}_{1,75}\text{B}_{0,25}\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ ya da Ta ; $\text{B}=\text{In}$ ya da Zr), kübik $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_{7,06}\text{M}_3\text{Y}_{0,06}\text{Zr}_{1,94}\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{La}$, Nb ya da Ta) [72-76] gibi çeşitli sistemler çalışılmıştır. Katıhal elektrolitler arasında en umut vadeci adaylardan biri olan garnet-tipi katı elektrolit, özellikle $\text{Li}_{6,5}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Te}_{0,25}\text{O}_{12}$ bileşiği ile oda sıcaklığında $1,02 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ gibi yüksek iyonik iletkenliğe sahiptir [77].

Polimer elektrolitler kuru, jel ve kompozit polimer elektrolitler olmak üzere üçe ayrılır: Jel polimer elektrolitler katı elektrolit sınıfına girmemektedir. Kuru polimer elektrolitler lityum tuzları içeren polimer yapıdan oluşur [78-81]. Kuru polimer elektrolitlerin oda sıcaklıklarında düşük iyonik iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle, iyonik iletkenliği artırmak ve cam geçiş sıcaklığını düşürmek amacıyla seramik takviyeli polimer kompozit elektrolitler geliştirilmiştir [82-84]. Ancak düşük ısıl kararlılıkları ve düşük oksidasyon potansiyelleri ($<4 \text{ V}$) nedeniyle sınırlı güvenliğe sahiplerdir [85]

Polimer elektrolitler kuru, jel ve kompozit polimer elektrolitler olmak üzere üçe ayrılır: Jel polimer elektrolitler katı elektrolit sınıfına girmemektedir. Kuru polimer elektrolitler lityum tuzları içeren polimer yapıdan oluşur [78-81]. Kuru polimer elektrolitlerin oda sıcaklıklarında düşük iyonik iletkenliğe sahip olmaları nedeniyle, iyonik iletkenliği artırmak ve cam geçiş sıcaklığını düşürmek amacıyla seramik takviyeli polimer kompozit elektrolitler geliştirilmiştir [82-84]. Ancak düşük ısıl kararlılıkları ve düşük oksidasyon potansiyelleri ($<4 \text{ V}$) nedeniyle sınırlı güvenliğe sahiplerdir [85].

İnce film katı elektrolitler pil elektrotları üzerine atımlı lazer biriktirme, radyo frekans biriktirme, kimyasal buhar biriktirme gibi teknikler kullanılarak üretilmektedir. 1990'lı yıllarda LiPON malzemesinin üretilmesinin ardından lityum borat, lityum fosfat ve lityum borofosfat gibi görece düşük iyonik iletkenliğe sahip malzemeler geliştirilmiş, diğer inorganik sistemlere kıyasla daha kolay üretilebilmeleri nedeniyle mikro-pil endüstrisi tarafından tercih edilmiştir.

NASICON-tipi katı elektrolitler ilk olarak 1960'lı yıllarda çalışılmış [86] ve 1974 yılında $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ malzemesinin geliştirilmesinin ardından bugünkü ismini almıştır [48]. $\text{AM}_2(\text{PO}_4)_3$ formuna sahip bu bileşiklerde A için Li, Na, K alkali metalleri ve M içinse Ge, Zr, Ti yarı ve geçiş metalleri yer almaktadır [87]. Geniş elektrokimyasal kararlılık penceresi sayesinde yüksek potansiyele sahip lityum pillerinde kullanılabilir [88-90]. Özellikle $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bileşimi oldukça fazla çalışılmış ve $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) (M=Al, Cr, Ga, Fe, In, Lu, Y ve La) yapısı Al katkılanarak yüksek iyonik iletkenlik değerlerine ulaşılmıştır ($10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) [91-94].

Tablo 1.2. Çeşitli katı elektrolitli pil sistemlerinde performans ölçütlerinin özeti [85]

Pil sistemi	Katı elektrolit	Enerji Yoğ. (Whkg ⁻¹)*	Güç Yoğ. (mWcm ⁻²)	Çevrim Ömrü	Hücre Potans. (V)	Ref.
<i>Katıhal elektrolit içeren tam katıhal, susuz ve hibrit elektrolitli piller</i>						
Tam-katıhal lityum iyon pilleri	Oksit (NASICON, LISICON*** ve garnet)	300–600	10–50 (s.b.)	≈300	3.0–5.0	[95-101]
	Sülfid ($\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{MS}_x$)		10–60 (s. b.)	≈1000	4.5–5.0	[105-108]
	İnce film LiPON		5–50 (k. b.)	≈10000	3.0–4.0	[109]
	Polimer (PEO)		10–100 (y.s.)	≈400	≈3.3–3.7	[110-113]
Lityum-hava	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	≈10000	≈15	≈100	2.8–3.7 (e.b.)	[45, 46, 55, 57, 114-120]
Lityum-sülfür	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) $\text{Li}_{1+x}\text{Y}_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LYZP)	≈1500	≈5	≈300	≈2.3	[47, 102-104]
Lityum-bromür	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	≈1200	≈30	≈100	≈4.2	[63]
<i>Sulu katı elektrolit pilleri</i>						
Çinko-bromür	$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_{2.6}(\text{SiO}_4)_{0.4}$	≈500	≈15	≈100	≈2.2	[71]
Zn– $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$		≈120	≈15		≈1.7	
Fe– $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$		≈90	≈2		≈1.2	
Çinko–hava		≈1200	≈5		≈2.0 (a.k.e.)	

*Yapılan çalışmalarda elektrolit malzemesinin kalınlığı değişebildiğinden, enerji yoğunlukları katot ve anot aktif malzeme miktarlarıyla doğrudan ilişkilendirilmiştir.

**s.b.: sıcaklığa bağlı, k.b.: katoda bağlı, a.k.e.: asidik katot elektrolit, e.b.:elektrolite bağlı, y.s.:yüksek sıcaklıklarda)

***LISICON, lityum süper-iyonik iletken

2. LATP KATI ELEKTROLİTLER VE YAPI ÖZELLİK İLİŞKİLERİ

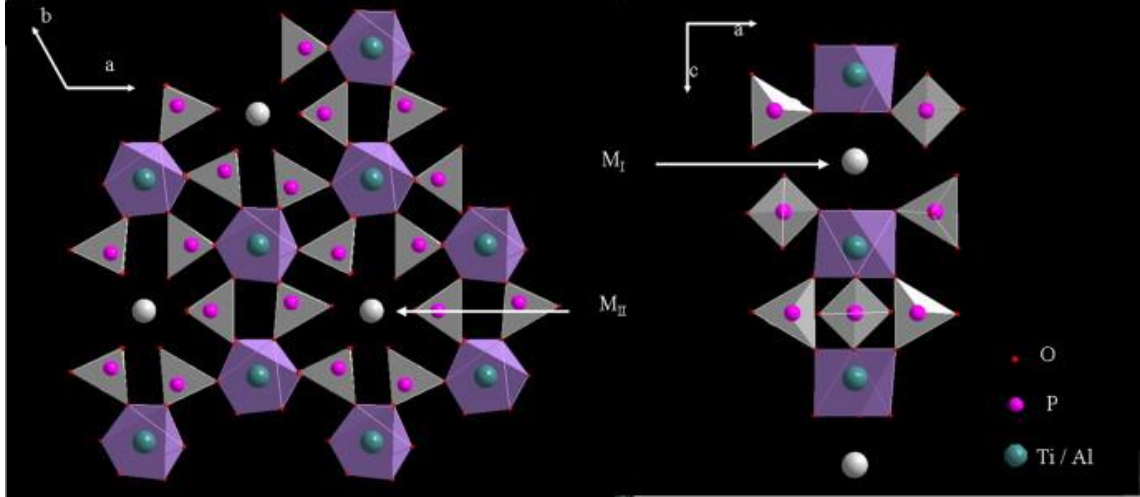
Sahip oldukları ısı ve kimyasal kararlılık, düşük elektriksel iletkenlik, üç boyutlu iyon iletimi, ayarlanabilir ısı genleşme katsayısı gibi özellikler LATP malzemesini katıhal pilleri için önemli bir yere koymaktadır. Ancak; çoğu katı elektrolit gibi LATP katı elektrolit malzemesinin de başlıca dezavantajlarından biri olan düşük iyonik iletkenliği, söz konusu pillerin yaygınlaşmasının önündeki en büyük engeldir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda LATP malzemesinin iyonik iletkenliğinin artırılması amacıyla, gerek katkı elementlerinin iyonik iletkenliğe etkileri [91, 121, 122], gerekse üretim yöntemlerinin iyonik iletkenliğe etkileri [123-137] araştırılmıştır. Sorunun farklı yönlerden ele alınması, çalışmalara yeni bir soluk getirmesi açısından faydalı olacaktır. Her malzemede olduğu gibi LATP malzemesinde de yapı-özellik ilişkilerinin aydınlatılması, bu malzemenin iyonik iletkenliğinin geliştirilmesinde kilit noktadır. Bu nedenle; iyonik iletkenlik mekanizmaları, malzeme yapısının simetrisi ve iyonik iletkenlik özelliğinin simetrisi ayrı ayrı ele alınmalı, bu çerçevede çözüm önerileri getirilmelidir.

2.1. LATP'nin Yapısı ve İyon İletimi

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ kristalin malzemesinde bir miktar titanyum ile alüminyumun yer değiştirmesi sonucu oluşan LATP, trigonal yapıda olup $R3c$ uzay grubu simetrisine ve $3m$ nokta grubu simetrisine sahiptir. İki adet TiO_6 sekizyüzlüsü ve üç adet PO_4 dörtyüzlüsünün [102] yönünde köşe oksijen atomlarını paylaşarak meydana getirdikleri sonsuz $[\text{Ti}_2(\text{PO}_4)]^-$ yapısı ana iskeleti oluşturmaktadır (Şekil 2.1.).

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ yapısında lityum, oksijen atomlarıyla 6'lı koordinasyon halinde bulunduğu 6b (0,0,0) ve oksijen atomlarıyla 8'li koordinasyon halinde bulunduğu 18e (x,0,1/4) Wyckoff pozisyonlarında bulunabilir. Bu arayer boşlukları sırasıyla M_I ve M_{II} olarak adlandırılır. M_I ve M_{II} arayer boşlukları yapıda üç boyutta iletim kanalları oluştururlar. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ malzemesinde lityum iyonları genellikle daha düşük enerji seviyesindeki M_I arayer boşluklarını tercih ederler [138, 139]. M_I arayer boşluklarının tümüyle işgali halinde iyonik iletim lityum iyonları tarafından engellenecektir. Uygun miktarda Al^{3+} atomlarıyla Ti^{4+} atomlarının yer değiştirmesi yapıdaki M_{II} alanlarının lityum iyonları tarafından işgal edilmesini kolaylaştırarak sıkışık M_I alanlarını rahatlatıp iyonik taşınımı her iki kanaldan tüm malzeme boyunca sağlamaktadır [140]. Al^{3+} , Ti^{4+} ile yer değiştirdiğinde yük dengesi açısından eklenen her bir alüminyum atomuna karşılık

fazlardan bir lityum atomu sisteme katılabileceğinden yük taşıyıcıların miktarı artacaktır. M_I ve M_{II} arayer boşluklarının birbirlerine olan uzaklığı, tüm malzeme boyunca kesintisiz olması gibi etkenler LATP malzemesinde iyonik iletkenliği etkileyen başlıca etkenlerdir.



Şekil 2.1. $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ kristal yapısının şematik gösterimi [141]. ©2013 Elsevier'in izniyle kullanılmıştır

2.1.1. Malzeme ve İyonik Özelliğın Simetri İlişkisi

Kristalin malzemelerde iyon taşınımı ısı olarak aktive edilmiş iyonların kristaldeki arayer ve/veya yeralan boşlukları arasında sıçrayışlarıyla gerçekleştiğı düşünölmektedir [142]. LATP malzemesinde ise lityum iyonları büyük ölçüde arayer boşlukları ile hareket etmektedirler.

Isı enerjisinin etkisiyle yapıda meydana gelen içsel hataların sayısı;

$$N_D = N \exp\left(\frac{-E_F}{2kT}\right) \quad (2.1)$$

Burada N_D oluşan hata sayısı, N yapıdaki iyon miktarı, E_f oluşum enerjisi, k Boltzmann sabiti ve T ise sıcaklıktır.

Tek çeşit yük taşıyıcı elemanlı bir sistemde iletkenlik;

$$\sigma_j = \sum_j n_j q_j \mu_j \quad (2.2)$$

olacaktır. Burada; σ_j toplam iletkenlik, n_j yük taşıyıcı yoğunluğu q_j taşıyıcı elemanların yük miktarı ve μ_j taşıyıcı elemanların mobilitesidir.

Herhangi bir malzemede iletkenlik, iyonik iletkenlik ve elektriksel iletkenliğin toplamıdır.

$$\sigma = \sigma_i + \sigma_e \quad (2.3)$$

Katı elektrolitlerde elektriksel iletkenliğin (σ_e) ihmal edilecek derecede düşük olması beklenir. Bu nedenle σ toplam iletkenlik doğrudan σ_i iyonik iletkenlik ile ilişkilendirilmektedir. İyonik iletkenliğin (σ_i);

$$\sigma_i = \frac{A}{T} \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \quad (2.4)$$

denklemiyle, Arrhenius sıcaklığına bağımlı olduğu görülmektedir.

Yük taşıyıcıların mobilitesi (μ);

$$\mu = \frac{qD}{kT} \quad (2.5)$$

olduğundan, tek çeşit yük taşıyıcı elemanı bulunan malzemeler için iyonik iletkenlik, Denklem 2.5'in Denklem 2.2'de yerine yazılmasıyla,

$$\sigma_i = \frac{Dnq^2}{kT} \quad (2.6)$$

Nernst-Einstein eşitliğiyle tanımlanabilir. Burada D difüzyon katsayısıdır. Açıkça görülmelidir ki, iyonik iletkenlik malzemedeki yük taşıyıcı miktarına (n), malzemenin sıcaklığına ve difüzyon katsayısına bağlıdır. Bir kristalde sıcaklığın ve yük taşıyıcıların miktarlarının sabit olduğu düşünüldüğünde, yöne bağlı olabilecek difüzyon katsayısının iyonik iletkenliğe etkisi incelenmelidir.

Malzemelerde difüzyon,

$$J_i = -D_{ij} \frac{dc}{dZ_j} \quad (2.7)$$

olarak tanımlanır. Burada c taşınan atomların birim hacimdeki yoğunluğu, Z gradyan doğrultusu ve J atomik akıdır. Unutulmamalıdır ki, söz konusu taşınım, malzemenin ikincil bir kuvvet alanı altında olmadığı öz-taşınımıdır. Burada J ve Z bileşenleri vektör ya da birinci derece tensör olarak tanımlanır. Dolayısıyla difüzyon katsayısının tayini için

iki farklı yöne ihtiyaç duyulmaktadır. Aynı nedenle difüzyon katsayısı ikinci dereceden bir tensör olacaktır. J ve Z birinci dereceden tensörlerin koordinat sistemleri arasındaki dönüşümü;

$$J'_i = a_{ij}J_j = a_{ij}(-D_{jk})\frac{dc}{dZ_k} = a_{ij}(-D_{jk})a_{lk}\frac{dc}{dZ'_l} \quad (2.8)$$

$$J'_i = -D'_{il}\frac{dc}{dZ'_l} \quad (2.9)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda difüzyon katsayısı,

$$(-D'_{il}) = a_{ij}a_{lk}(-D_{jk}) \quad (2.10)$$

Bu işlemler matris formunda yazılacak olursa,

$$(J') = (a)(J) = (a)(-D)\left(\frac{dc}{dZ}\right) = (a)(-D)(a)^{-1}\left(\frac{dc}{dZ'}\right) = (-D')\left(\frac{dc}{dZ'}\right) \quad (2.11)$$

olacaktır. $(a)^{-1}$ dönüşüm matrisi ters yönlü kosinüs matrisidir. Bu nedenle a matrisinin tersi, transpozisine eşit $((a)^{-1} = (a)_t)$ olacağından,

$$(-D') = (a)(-D)(a)_t \quad (2.12)$$

olarak yazılabilir. Malzemelerde difüzyon katsayısı belli bir doğrultuda yöne bağımlı olamayacağından,

$$-D_{ij} = -D_{ji} \quad (2.13)$$

olmalıdır. Bu nedenle malzemelerde, sahip oldukları kristal simetrisine bağlı olarak, bir ile altı arasında bağımsız difüzyon katsayısı (D_{ij}) bulunabilir. Trigonal 3m nokta grubunda olan LATP malzemesi için bu dönüşüm uygulandığında difüzyon katsayısı matrisinin,

$$(-D') = (-1) \begin{pmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{11} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

olduğu görülecektir. 3m nokta grubu simetrisine sahip LATP katı elektrolit malzemesinde, $D_{12}=D_{21}$, $D_{13}=D_{31}$ $D_{23}=D_{32}$ olup D_{11} , D_{22} ve D_{33} diyagonal terimlerden genellikle küçük değerde olduğu bilinmektedir [143]. Difüzyon katsayısının en büyük olduğu diyagonal terimlerden $D_{11}=D_{22}\neq D_{33}$ olması, kristalin (100) ve (010) yönlerinde eşit ancak (001) yönünde farklı difüzyon katsayısına sahip olduğunu göstermektedir.

Burada gösterilen difüzyon mekanizması katı elektrolitlerde gerçekleşen elektrik alan altındaki difüzyon ile bire bir aynı olmasa da, malzeme içinde tercih edilen difüzyon yönünü göstermesi açısından değerlidir. Mükemmel bir evrende, kolay difüzyonun olduğu doğrultuda elektrik alan uygulanan tek kristal elektrolit malzemenin iyonik iletkenliğinin, aynı malzemenin rastgele yönelmiş kristallerden oluşan türevine göre daha yüksek olması beklenebilir.

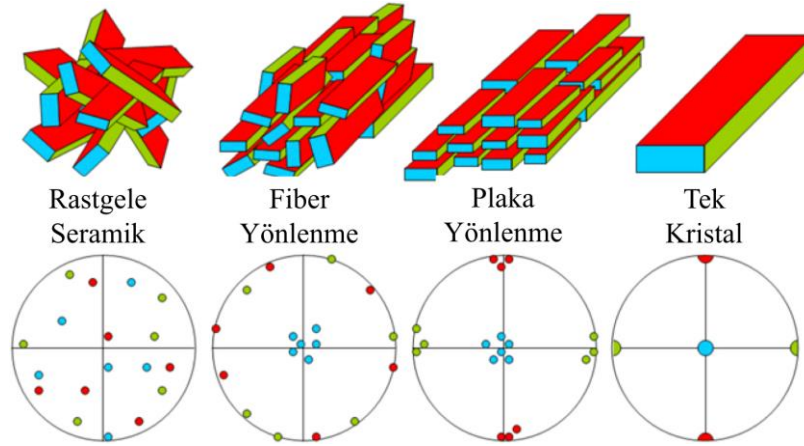
2.2. Seramik Malzemelerin Yönlendirilmesi

Seramik malzemelerin özellikleri, kristalografik etkenlerle belirlenen içsel özelliklerinin ve mikro yapılarından kaynaklanan dışsal özelliklerinin toplamı olarak belirlenir. Bazı uygulamalar için yöne bağlı değişen özellikler gösteren tek kristal malzemeler kullanılırken, yöne bağlı özellik aranmadığında çoğunlukla rastgele diziliimli çok kristalli yapılar tercih edilmektedir. Bu durumda kristalde gözlenen yöne bağlı özellikler malzemenin tamamında rastgele bir şekilde dağılır ve malzemenin genelinde yöne bağlı özellik gözlenmez. Tek kristal üretimi imkansız olduğunda ya da pratik olmadığında çok kristal malzemelerden aynı etki elde edilebilmesi için malzemedeki bütün kristallerin aynı yönde olması istenir. Bu koşulu sağlamak ancak kristalografik yönlendirme yöntemleri ile elde edilebilir. Bu sayede çok kristalli yapılardan tek kristal yapıların özelliklerine yakın özellikler elde edildiği gibi, tek kristal malzemelere göre daha yüksek mekanik dayanımlı ve bileşimsel değişimlere daha toleranslı malzemeler tasarlanabilmektedir [144].

Kristalografik yönlenme ile seramik malzemelerde arzulanan yöne bağlı özellikler kolayca elde edilebilmektedir. Bu metod literatürde sıklıkla manyetik, ferroelektrik, termoelektrik ve süperiletken malzemelerin performanslarının artırılması amacıyla kullanılmaktadır [145-148].

Çok kristalli yapılarda herhangi bir yönde rastgele düzenden çıkılması üretilen malzemenin yönlü malzeme olarak adlandırılması için yeterlidir. Ancak yönlendirilen malzeme, yönlenme türüne göre fiber veya levha türü olarak adlandırılabilir [144]. Şekil

2.2. de görüldüğü üzere, malzemedeki kristallerin yalnızca bir boyutta düzenli olarak dizildiği ve yönelme eksenine dik olan kesitte ise rastgele dizildiği duruma fiber tipi yönelme adı verilmektedir. Malzemenin her üç boyutta da düzenli yapıda bulunması durumuna ise levha tipi yönelme adı verilmektedir. Malzemedeki özelliğin yalnızca bir yönde azami seviyede elde edilmesi istenildiğinde, fiber tipi yönelme yeterli olacaktır.



Şekil 2.2. Fiber ve plaka tipi yönelmenin şematik ve stereografik şekilde gösterimi [144]. ©2017 Cambridge University Press'in izniyle kullanılmıştır

Seramik malzemelerde yönelme mekanizmaları metallere nazaran çok daha zordur. Metallerde nispeten düşük sıcaklıklarda yapılan haddeleme gibi işlemler; seramiklerde sinterleme, tane büyümesi ve toparlanma gibi fiziksel ihtiyaçların karşılanması için gereken sıcaklıklar göz önüne alındığında pratik değildir. Örneğin yüksek sıcaklık haddeleme ile üretilebilen yönlü Al_2O_3 'ün haddeleme sıcaklığı 1750-1950 °C arasında değişmektedir [149, 150].

Seramiklerde sıkça görülen yönlendirme çeşitleri sinterleme sırasında ve sinterleme öncesinde yönelme olarak iki genel başlıkta ele alınabilmektedir. Sinterleme sırasında elde edilen yönelme, genel olarak en-boy oranı 1'den farklı olan tanelerin sıcak presleme ve alan destekli (field assisted) sinterleme gibi yöntemlerle tek eksenli presleme aracılığıyla yönlendirilmesidir. Bu yöntemlerde tane büyümesi sonucu düşük yüzdeli (<20%) başarımlar elde edilmektedir [144]. Sinterleme öncesi yapılan yönlendirmeler nispeten daha iyi sonuç vermektedir. Sinterleme öncesi yönlendirme tekniklerinden başlıcaları; haddeleme destekli çift eksenli yönlendirilmiş alttaş (RABiTS: Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) süreci [151], şablonlu tane büyümesi (Templated

Grain Growth, TGG), reaktif şablonlu tane büyümesi (Reactive Templated Grain Growth, RTGG) [152, 153] ve manyetik alan altında yönlendirme olarak gösterilebilir [154].

RABITS tekniği, rastgele yönlenmiş tanelere sahip metal bir plakanın silindirler tarafından haddelenerek yönlendirilmesi ve tavlanması sonucu oluşan yönlü alttaş üretiminde kullanılır. Üretilen yönlü alttaş üzerine tampon tabaka biriktirilir ve bu tabakanın üzerinde ana malzeme üstbırakımlı büyüme yöntemiyle biriktirilerek çift eksenli olarak yönlendirilmiş ince ya da kalın filmler oluşturulması amaçlanır [155].

TGG yönteminin kullanımı 1997 yılına dayanmaktadır [156]. Bu yöntem, malzeme içerisinde mikrometre mertebesinde çubuksu veya plakalı azınlık malzemelerin (hacimce $\approx$ %5) mikron altı malzemeler içerisinde yönlü dağıtılması prensibini taşır. Sinterleme esnasında yönlendirilmiş büyük taneler, çevrelerindeki mikron altı taneler için şablon oluşturarak büyür ve yoğunlaşma gerçekleşir [144]. Benzer şekilde içinde yönlü büyük taneleri barındıran, ara üründen veya öncül kimyasallardan meydana gelen bir matrisin sinterleme esnasında yaptığı tepkimeler ile yönlü olarak üretilmesine RTGG adı verilmektedir [144].

Ferromanyetik malzemelerin yönlü üretiminde kullanılan manyetik alan yönlenme metodu ilk kez Sakka ve Suzuki (2005) tarafından diyamanyetik ve paramanyetik malzemelerin yönlendirilmesinde kullanılmıştır [154]. Ferromanyetik malzemelere nazaran diyamanyetik ve paramanyetik malzemelerin yönlendirilmesi için kristalin malzemede manyetik hassasiyet özelliğinin bulunması ve görece yüksek manyetik alan (7-14 T) altında çalışılması gerekmektedir. Bahsedilen diğer yönlendirme yöntemlerindeki farklı olarak, tanelerin en-boy oranı bu metotta ön planda değildir. Burada kristaldeki manyetik hassasiyet özelliği esas olduğundan manyetik alan şiddeti, tane boyutu ve tanelerin hareketini kısıtlayan çevresel sürtünme kuvvetlerinin eniyileştirmeleri önemlidir. Gelişen elektromıknatıs teknolojisi ile birlikte seramik malzemelerin yönlendirilmesinde manyetik alan yönlendirme metodu oldukça rağbet görmektedir [154].

Çok kristal yönlü seramik üretimi için sıklıkla kullanılan yöntemlerin kendilerine has gereksinimleri olduğu açıkça görülmektedir. Özetlemek gerekirse; uygun alttaş seçimi, uygun tampon film seçimi ve üstbırakımlı biriktirme tekniğine uyumlu hedef malzeme üretimi RABITS tekniğinin temel gereksinimleridir. Görece daha pratik bir yöntem olan TGG ve RTGG ise yüksek en-boy oranına sahip taneciklere ihtiyaç duymaktadır. Son olarak manyetik alan yönlendirme tekniği, manyetik hassasiyete sahip

kristal yapıda malzeme, şiddetli manyetik alan ve çevresel sürtünmelerin azaltılabilmesi amacıyla kararlı bir sıvı-katı süspansiyonuna ihtiyaç duymaktadır. Malzemede manyetik hassasiyet bulunması halinde manyetik alan yönlendirme tekniğinin diğer aday tekniklerden daha pratik olduğu düşünülmektedir.

2.2.1. Malzeme ve Manyetik Hassasiyet Özelliğinin Simetri İlişkisi

Her malzeme manyetik alan altında manyetizasyona (I) uğramaktadır.

$$I = \chi H \quad (2.15)$$

Burada χ manyetik hassasiyet ve H manyetik alan şiddetini ifade etmektedir. χ (H/m) terimi ile daha rahat çalışabilmek amacıyla boyutsuz nicelik haline getirmek ve boşluğun manyetik geçirgenliği cinsinden yazmak mümkündür. Görelî manyetik hassasiyet $\bar{\chi} = \chi/\mu_0$ olarak tanımlanabilir. Oda sıcaklığında malzemelerin görelî manyetik hassasiyetleri; zayıf manyetik malzemelerde 10^{-5} mertebelerindeyken güçlü manyetik malzemelerde bu değer 10^6 mertebelerindedir [143].

Ferromanyetik ve ferrimanyetik malzemeler oldukça yüksek manyetik hassasiyete sahiplerken, paramanyetik ve diyamanyetik malzemelerde bu değer azalmaktadır. Diyamanyetik malzemeler manyetik alanı dışarlama eğiliminde oldukları için bu malzemelerde manyetik hassasiyet sıfırın altında değerler almaktadır. Paramanyetik malzemeler ise manyetik alanın varlığı halinde pozitif manyetik hassasiyet göstererek manyetik alan çizgilerini içerleme eğilimindedirler.

Lenz yasası gereği çoğu malzeme diyamanyetiktir. Lenz yasasına göre bir elektrik devresinden geçen manyetik alanın değişimleri sonucu devrede indüksiyon akımı oluşur. Oluşan indüksiyon akımının oluşturduğu yeni manyetik alan bu değişimleri sönmölemek için zıt yönde olmalıdır. Atom veya moleküllerde çekirdek etrafında hareket eden elektronlar elektrik akımı oluşturur. Manyetik alan altında çekirdek etrafındaki elektrik akımı etkilenir ve dışsal manyetik alanın mevcudiyetinde malzemede diyamanyetik moment meydana gelir. Oluşan diyamanyetik moment oldukça küçük olmasına karşı uygulanan manyetik alanın büyüklüğüne bağılı olarak bu etki makro dünyada da gözlenir. Örneğin $\bar{3}m$ nokta grubu simetrisine sahip kalsit kristalinde görelî diyamanyetik moment $\bar{\chi}_{11} = \bar{\chi}_{22} = -1,24 \times 10^{-5}$ ve $\bar{\chi}_{33} = -1,38 \times 10^{-5}$ olarak ölçölmüşür [143].

Denklem 2.15'te de göröldüğü gibi manyetik hassasiyet iki birinci dereceden tensör ile tanımlandığından, ikinci dereceden bir tensördür ve tayini için en az iki yönden ölçöme

ihtiyaç vardır. Tensörel formda gösterimi, koordinat sistemleri arasındaki dönüşüm gerçekleştirildikten sonra, χ_{ij} manyetik hassasiyet tensörü, manyetizasyon ve manyetik alan arasındaki ilişki;

$$\mathbf{I}'_i = \pm |a| a_{ij} \mathbf{I}_j = \pm |a| a_{ij} \chi_{jk} \mathbf{H}_k = \pm |a| a_{ik} \chi_{jk} (\pm |a| a_{lk} \mathbf{H}'_l) = \chi'_{il} \mathbf{H}'_l \quad (2.16)$$

olarak yazılır. Bu ilişkide manyetizasyon ($\mathbf{I}$) ve manyetik alan şiddeti ($\mathbf{H}$) birinci dereceden eksenel tensörlere (eksenel vektör) dönüşür. Eksenelliğin doğası gereği manyetik hassasiyet χ ikinci dereceden kutupsal tensör olacaktır.

$$\chi'_{ij} = a_{ik} a_{il} \chi_{kl} \quad (2.17)$$

Matris formunda yazılacak olursa manyetik hassasiyet;

$$(\chi') = (a)(\chi)(a)_t \quad (2.18)$$

olacaktır. Görüldüğü üzere bu ifade difüzyon katsayısı ile aynıdır. Bu nedenle 3m nokta grubu simetrisine sahip LATP kristalinde manyetik hassasiyet özelliği Neumann prensibine göre,

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

olarak hesaplanır[143]. Burada difüzyon katsayısından farklı olarak ikinci dereceden kutupsal manyetik hassasiyet tensörünün yalnızca ortogonal ana bileşenleri sıfırdan farklıdır. Benzer şekilde $\chi_{11} = \chi_{22} \neq \chi_{33}$ olduğundan χ_{33} (001) yönünde kristal yöne bağlı değişen özellik gösterecektir.

Manyetik hassasiyetin varlığı ile manyetik alan altında malzemede diyamanyetik moment oluşur. Diyamanyetik moment sonucu oluşan manyetik tork ($\boldsymbol{\tau}$);

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{V \mathbf{H}^2}{2\mu_0} \Delta\chi \sin 2\theta \quad (2.20)$$

olarak ifade edilir. Burada V tanecik hacmi ve $\Delta\chi$ eksenel manyetik hassasiyet farkıdır.

3. ÇALIŞMANIN AMACI

Katıhal pillerinin vadettiği üstün özelliklerin başında, ısı kararlılıklarının yüksek olması nedeniyle sağlayacakları kullanım güvenliği gelmektedir. Ancak bu özelliğin yanı sıra pil bileşenlerinin tamamen katı olması, pil hücresinin paketlenmesini kolaylaştıracığı için daha az koruyucu/önleyici malzeme kullanımından sağlanabilecek ağırlık tasarrufunun (basitçe enerji yoğunluğunun) artmasını sağlayacağı bilinmektedir. Bunun yanı sıra sıvı ve polimer elektrolitlerden farklı olarak inorganik seramik elektrolitlerin yüksek elektrokimyasal dayanımı ve yüksek katot potansiyeline sahip malzemelerle uyumluluğu, daha küçük hacimlerde daha fazla enerjinin depolanmasına olanak sağlamaktadır. Son olarak mekanik özellikler açısından inorganik seramik malzemeler oldukça başarılıdır [157]. Açıkça görüldüğü üzere, söz konusu üstün özelliklere ulaşabilmenin anahtarı inorganik katı elektrolitlerin iyonik iletkenlik değerlerinin sıvı ve polimer elektrolitlerle yarışabilir düzeylere getirilebilmesi ile mümkün olacaktır. Son yıllarda katı elektrolitler üzerine yapılan çalışmaların öncelikli ortak noktası iyonik iletkenliğin artırılmasıdır.

LATP özelinde bakıldığında literatürde birçok üretim yöntemi olduğu görülmektedir. Bunlardan başlıcaları; katıhal reaksiyonu [123, 124], sol-gel [125-130], birlikte çöktürme [131, 132], eriyik ani soğutma [133], püskürtmeli kurutma [134], spark plazma sinterlemesi [135, 136] ve hidrotermal sentez [137] yöntemidir.

Aono ve arkadaşları [158], katıhal reaksiyonu yöntemiyle ürettikleri $Li_{1,3}M_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ ($M=Al, Sc$) kompozisyonuyla oda sıcaklığında $7 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ toplam iyonik iletkenlik değerine ulaşmışlardır. Kunshina ve arkadaşları [127], modifiye sol-gel yöntemi kullanarak ürettikleri $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ malzemesini $1000\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta sinterleyerek $3 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ toplam iletkenlik değerine ulaşabilmişlerdir. Huang ve arkadaşları [131], birlikte çöktürme yöntemiyle $Li_{1,4}M_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$ kompozisyonunu elde etmişlerdir. Bu çalışmada, $900\text{ }^{\circ}C$ de sinterlenen LATP peletlerinin yığinsal ve toplam iyonik iletkenlikleri sırasıyla $2,19 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ ve $1,83 \times 10^{-4} S.cm^{-1}$ olarak ölçülmüştür. Fu [133], eriyik ani soğutma yöntemiyle farklı oranlarda alüminyum katkısı kullanarak $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ kompozisyonlarını $1450\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta eriterek, ani soğuma ile cam eldesi gerçekleştirmiştir. Isıl işlem sonucu kristallendirdiği numunelerde maksimum $1,3 \times 10^{-3} S.cm^{-1}$ iyonik iletkenlik değerine ulaşmıştır. Kim [137], benzer kompozisyon çalışmalarını hidrotermal sentez yöntemiyle gerçekleştirerek

$\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ malzemesi için en yüksek ($x=0,3$) $2,65 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ değerine ulaşabilmiştir.

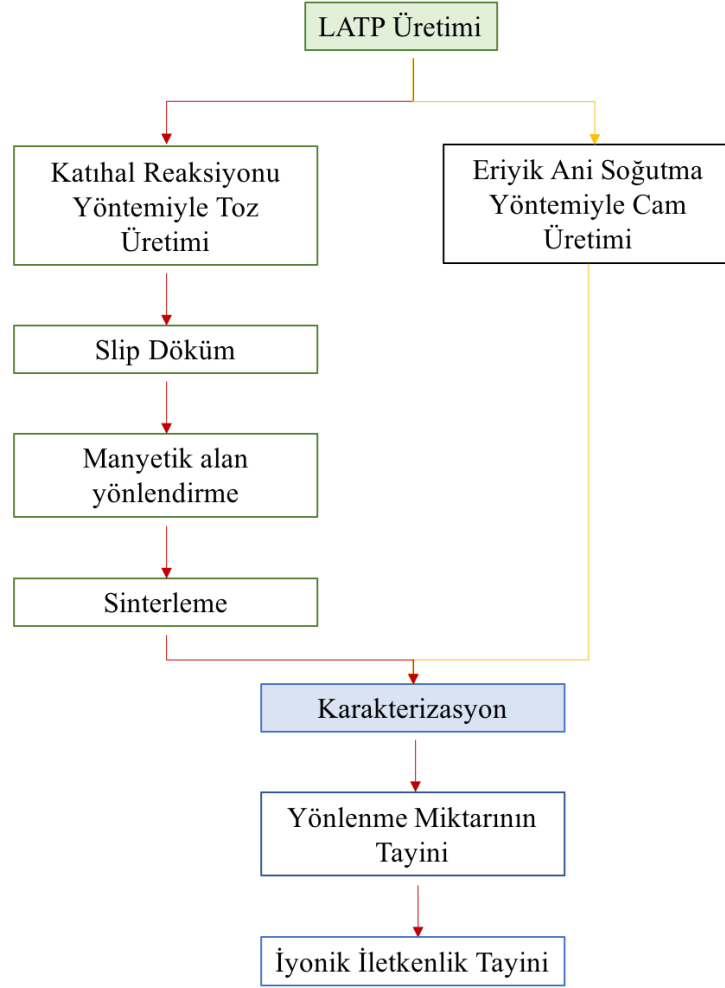
Yukarıda örneklendirilen başarılı LATP üretim yöntemlerinin olumsuz tarafları olduğu aşıkardır. İstenmeyen safsızlıklar ve yan ürünler katıhal reaksiyonu yönteminin başında gelirken, eriyik ani soğutma yönteminde LATP malzemesinin erimesi için çok yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır [133]. Sol-gel ve birlikte çöktürme yöntemlerinin olumsuz yönleri, üretimde kullanılan kompleks yapıcılarının ve çöktürme ajanlarının yüksek maliyetleri ve bu iki tekniğin görece düşük üretim hacimleridir [159].

Bunların yanı sıra literatürde LATP malzemesinin iyonik iletkenliği; soğuk sinterleme, kuru presleme, düşük sıcaklık presleme ve değişken kalsinasyon koşulları gibi ısı işlemlerle artırılmaya çalışılmıştır [124, 137, 160-165]. Ancak, önemli bir gelişim sağlanamaması nedeniyle bazı yazarlar tarafından eleştirilmektedir [166, 167]. Açıkça görülmektedir ki, günümüze kadar geliştirilen üretim yöntemleri ve ısı işlemler LATP elektrolitinin uygulanabilirliğini ve ticarileşebilirliğini sağlayamamıştır. Bu noktada yeni bir yaklaşım geliştirilmesi elzemdir. Üretim tekniklerinden ziyade malzemenin fiziksel limitlerinin zorlanması ve iyonik iletkenliğin her bir kristal özelinde düşünülerek, iyon iletim veriminin malzeme genelinde sağlanması değerlidir.

Bu tezin amacı, LATP kristalinde yöne bağlı iyonik iletkenlik özelliğinin incelenmesi ve yapıdaki kristallerin manyetik hassasiyet özelliğinden yararlanılarak, yüksek manyetik alan altında, kristallerin yüksek iyonik özellik gösterdiği yönde yönlendirilmesi ile toplam iyonik iletkenliğin artırılmasıdır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında kullanılmış LATP üretim ve karakterizasyon yöntemleri açıklanmaktadır. Uygulanan deneysel yöntem, Şekil 4.1’de akış şeması şeklinde özetlenmiştir.



Şekil 4.1. Çalışmada kullanılan deneysel yöntemlerin akış şeması

4.1. LATP Malzemesinin Üretim Yöntemleri

Bu çalışma çerçevesinde LATP malzemesinin üretimi için katıhal reaksiyonu yöntemiyle toz üretimi ve eriyik ani soğutma yöntemleri kullanılmıştır. Manyetik alan yönlendirme ise katıhal reaksiyonu yöntemi ile üretilmiş LATP tozlarının slip dökümü esnasında sağlanmaya çalışılmıştır. Numuneler üretim yöntemleri ve koşulları doğrultusunda isimlendirilmiş ve Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1. Üretilen numunelerin üretim yöntemleri ve deneysel parametrelere göre isimlendirilmesi

Numune Adı	Malzeme Türü	Üretim Yöntemi	Deneysel Parametreler
LATP-C	Cam	Eriyik Ani Soğutma	1430 °C Ani Soğutma 550 °C 3 Saat Tavlama
LATP-CS	Cam-Seramik	Eriyik Ani Soğutma Isıl İşlem	1430 °C Ani Soğutma 550 °C 3 Saat Tavlama 750 °C 12 Saat Isıl İşlem
LATP-0T	Seramik	Slip Döküm	0 T Manyetik Alan 392 MPa (CIP) 1000 °C 2 Saat Sinterleme
LATP-12T-Y	Seramik	Slip Döküm Manyetik Yönlendirme	12 T Manyetik Alan (Yatay) 392 MPa (CIP) 1000 °C 2 Saat Sinterleme
LATP-12T-D	Seramik	Slip Döküm Manyetik Yönlendirme	12 T Manyetik Alan (Dikey) 392 MPa (CIP) 1000 °C 2 Saat Sinterleme

4.1.1. Eriyik ani soğutma yöntemiyle LATP üretimi

Li_2CO_3 (Sigma Aldrich), TiO_2 (Sigma Aldrich), Al_2O_3 (Sigma Aldrich) ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ başlangıç kimyasalları $14\text{Li}_2\text{O}:9\text{Al}_2\text{O}_3:38\text{TiO}_2:39\text{P}_2\text{O}_5$ molce yüzdelere uygun oranlarda hesaplanarak tartılmıştır. Karışım, Retsch marka RM 200 model otomatik agat havanlı öğütücü yardımıyla 30 dakika karıştırılmıştır. Platin kroze içerisinde hava ortamında çalıştırılan kutu fırın kullanılarak, 2 °C/dakika ısıtma hızıyla 750 °C sıcaklıkta 1 saat kalsine edilmiştir. Ardından karışım 5 °C/dakika hızla 1450 °C sıcaklığa ısıtılarak 2 saat boyunca ergitilmiştir. Eriyiğin vizkozitesi artırılarak soğuma sırasında oluşabilecek ani kristalleşmelerin engellenebilmesi amacıyla döküm işlemi 1430 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Eriyik iki çelik levha arasına dökülerek ani soğuma ile cam eldesi sağlanmıştır. Katılaşmanın tamamlanmasının hemen ardından soğuma ile oluşan içsel stresin uzaklaştırılması amacıyla 550 °C sıcaklıkta, hava ortamında, 3 saat süre ile tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kristalin LATP eldesi için ana cam numuneler 700 °C sıcaklıkta 12 saat süre ile ısıl işleme tabi tutulmuştur.

4.1.2. Katıhal reaksiyonu yöntemiyle LATP üretimi

Bu bölümde yapılan toz üretimi ve slip dökümle manyetik alan yönlendirme işlemleri National Institute for Materials Science (NIMS) Japonya’ da yapılmıştır.

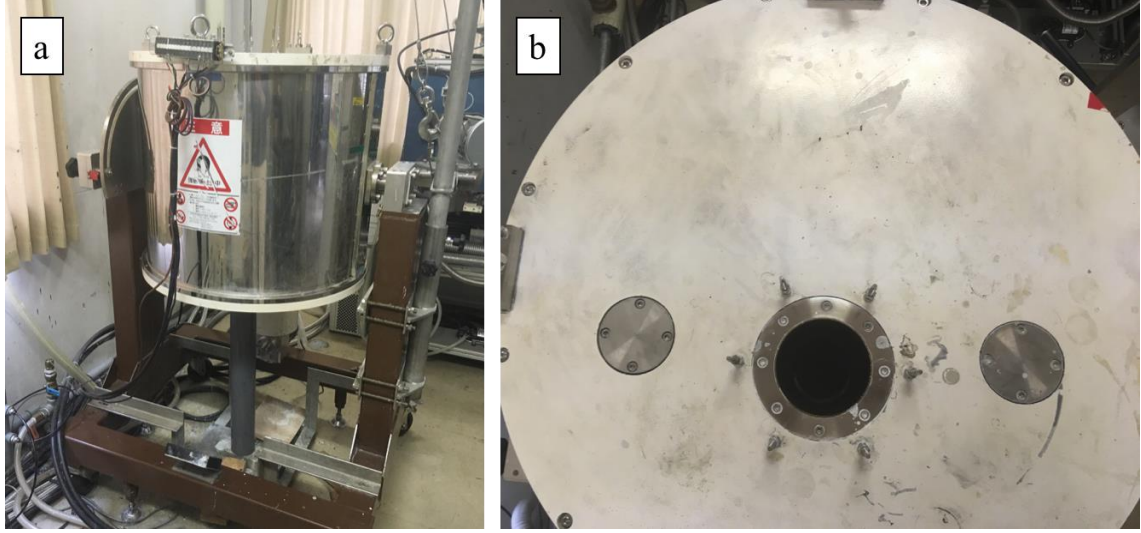
4.1.2.1. Toz üretimi

Li_2CO_3 (Sigma Aldrich), TiO_2 (Sigma Aldrich), Al_2O_3 (Sigma Aldrich) ve $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ başlangıç kimyasalları $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}(\text{PO}_4)_3$ $x=0,3$ stokiometrik oranlarında hesaplanarak tartılmıştır. Literatürde, fazladan lityum ilavesinin iyonik iletkenliğe etkileri araştırılmış ve % 20 ek lityum içeren örneklerin daha iyi toplam iyonik iletkenlik değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir [159]. Bu nedenle, hesaplanan Li_2CO_3 miktarına ek olarak fazladan % 20 Li_2CO_3 karışıma ilave edilmiştir. Karışım alümina havanda karıştırılıp alümina kroze içerisinde hava ortamında çalıştırılan kutu fırında 2 °C/dk ısıtma hızı ile 250 °C’de 30 dakika bekletilmiştir. Ardından karışım, 2 °C/dk hızla 350°C sıcaklıkta amonyum fosfat bileşeninin ayrışmasından kaynaklı amonyak gazı giderilinceye kadar bekletilmiştir. Krozeden çıkarılan karışım alümina havanda öğütülerek homojen bir görünüme getirilmiştir. Karışım alümina kroze içerisinde hava ortamında 850 °C’de 6 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozlar; 1:2 oranında etanol ve 2:3 oranında 5 mm çapında itriya ile stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) bilyalar eklenerek Fritsch marka Pulverisette 7 model eksenel bilyalı değirmende 300 devir/dakika hızda 2 saat öğütülmüştür. Daha düşük tane boyutuna ulaşabilmek amacıyla 3 mm çapında YSZ bilyalar ile aynı koşullarda ikinci öğütme yapılmıştır. Karışım balon joje içerisinde döner buharlaştırıcı yardımıyla kurutularak toz eldesi sağlanmıştır.

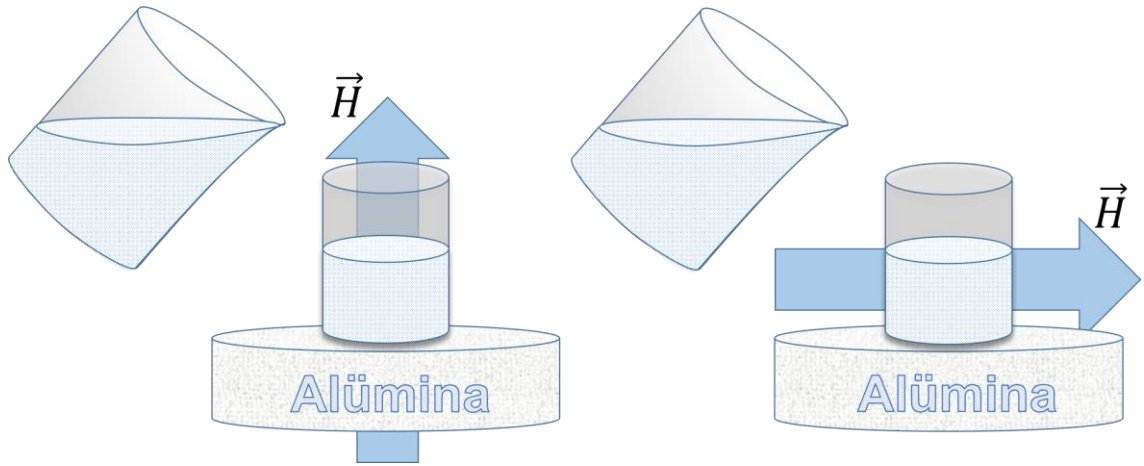
4.1.2.2. Slip dökümlere manyetik alan yönlendirme işlemi

Manyetik alan altında kristalin LATP tanelerine etki eden diyamanyetik momentin yönlenmeye sebep olabilmesi için tanelere etki eden sürtünme kuvvetlerinin azaltılması amacıyla slip döküm yöntemi kullanılmıştır. Katıhal reaksiyonu yöntemiyle üretilen LATP tozları hacimce % 25 katı içerecek şekilde etanol ortamında ultrasonik karıştırıcı yardımı ile karıştırılmıştır. Topaklanmanın önlenmesi ve karışımın fiziksel kararlılığının artırılması amacıyla karışıma, kullanılan LATP tozunun her 1 gramına karşılık 0,03g polieter imid (PEI) ilave edilmiştir. PEI malzemesinin aktif çalışma pH değerine ($\text{pH} \approx 6$) ulaşmak için karışıma manyetik karıştırıcı üzerinde sitrik asit (%98 saflık-Sigma Aldrich) eklenmiştir. Karışım, alümina tabanlılık üzerine yerleştirilen iki ucu açık silindirler

içerisine dökülmüştür. Dökümlerden bir tanesine manyetik alan uygulanmazken diğer ikisine dik ve paralel yönlerde merkezde 100 mm çapta azami 12 T manyetik akı meydana getirebilen süper iletken mıknatıslar ile manyetik alan uygulanmıştır (Şekil 4.2 ve 4.3).



Şekil 4.2. Süper iletken elektromıknatıs; (a) Önden görünüm, (b) üstten görünümü



Şekil 4.3. Yatay ve dikey yönde uygulanan manyetik alan altında slip döküm işleminin şematik gösterimi

Elde edilen peletler 50 °C sıcaklıktaki etüvde bir gece kurutulmuştur. Ardından soğuk izostatik presleme (CIP) ile 392 MPa basınçta 10 dakika süre ile preslenmiştir. Son olarak, tüm peletler hava ortamında çalıştırılan kutu fırında 1000 °C sıcaklıkta 2 saat sinterlenmiştir.

4.2. LATP Malzemesinin Karakterizasyonu

Üretilen LATP numunelerinde yapı-özellik ilişkisinin aydınlatılabilmesi için gerekli görülen karakterizasyon yöntemleri, bu bölümde açıklanmaktadır.

4.2.1. Yoğunluk tayini

Üretilen cam ve seramik malzemelerin yığmsal yoğunlukları Arşimet'in sıvıya daldırma prensibiyle, ASTM C830-00 standardına [168] uygun olarak numunelerin kerosen içerisine daldırılması ile belirlenmiştir.

4.2.2. Kalitatif faz analizi

Üretilen numunelerin kalitatif faz analizleri Rigaku Miniflex 600 x-ışını kırınımı (XRD) cihazıyla yapılmıştır. Tüm analizler $\text{CuK}\alpha$ ışınması altında ($\lambda_{\text{Cu}}=1,55054 \text{ \AA}$) ve 2 °/dakika tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın akım ve voltaj değerleri ise 40 kV ve 15 mA olup, bütün çalışmalar için sabit tutulmuştur

Toz kırınımı tekniği için numuneler agat havanda öğütülerek partikül boyutu 63µm ve altında olanlar kullanılmıştır. Yığmsal kırınım tekniği ile incelenen numunelerin incelenecek yüzeyleri ise Struers TegraForce 25 otomatik parlatma cihazı kullanılarak son kademedede 1 µm tane boyutuna sahip parlatma süspansiyonu kullanılarak parlatılmıştır.

4.2.3. Mikro yapı analizi

Üretilen cam, seramik ve yönlü seramik numunelerin mikro yapıları Phenom ProX taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile geri saçınımlı elektron (BSE) modunda 15kV hızlandırma voltajında incelenmiştir. Numunelerin elementel analizleri enerji dağılımlı x-ışını spektrometresi (EDS) kullanılarak yapılmıştır. Numuneler, incelenecekleri yüzeylerin parlatılması ve parlatılmış yüzeylerin 800 °C de 10 dakika süreyle atmosfer ortamında çalıştırılan kutu fırın içerisinde termal dağlanması ile hazırlanmıştır.

4.3. Yönlenme Miktarının Tayini

Manyetik alan altında üretilen numunelerde meydana gelen kristalografik yönlenme miktarı x-ışını kırınımı analizlerinin Lotgering Faktörü (LF) kullanılarak irdelenmesiyle hesaplanmıştır. Lotgering faktörü, yönlü malzemenin XRD grafiğinde ilgilenilen kristalografik yönden gelen kırınım şiddetlerinin, rastgele yönlenmiş

malzemenin ilgili kırınım şiddetleri ile normalize edilmesiyle hesaplanabilmektedir [169]. Örneğin (00l) yönü için Lotgering faktörü;

$$f = \frac{P_{(00l)} - P_0}{1 - P_0} \quad (4.21)$$

olarak hesaplanır. Burada $P_{(00l)}$ ve P_0 aşağıdaki gibidir:

$$P_{(00l)} = \frac{\Sigma^{I_{(00l)}}}{\Sigma^{I_{(hkl)}}}, P_0 = \frac{\Sigma^{I_{0(00l)}}}{\Sigma^{I_{0(hkl)}}} \quad (4.22)$$

Burada $\Sigma^{I_{(00l)}}$, yönlü malzemenin tüm (00l) kırınım şiddetlerinin toplamıdır. $\Sigma^{I_{(hkl)}}$ ise yönlü malzemenin bütün kırınım şiddetlerinin toplamıdır. $\Sigma^{I_{0(00l)}}$ rastgele yönlenmiş malzemenin tüm (00l) kırınım şiddetlerinin toplamı ve benzer şekilde $\Sigma^{I_{0(hkl)}}$ de rastgele yönlenmiş malzemenin bütün kırınım şiddetlerinin toplamıdır. Bu hesaplamada f değeri 0 ile 1 arası değerler almaktadır. 0 değeri malzemede ölçülebilir bir yönlenme olmadığını gösterirken 1 değeri malzemenin tamamıyla hesaplamada dikkate alınan yönde yönlendiğini göstermektedir.

4.4. İyonik İletkenlik Tayini

Sinterlenmiş numunelerin iyonik iletkenliklerinin tayini için Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat sistemi kullanılmıştır. Dikdörtgen prizma şeklinde kesilen numunelerin karşılıklı iki yüzeyi parlatıldıktan hemen sonra altın/paladyum elektrot ile kaplanarak toplam iyonik iletkenlik değerleri 50 mV alternatif akım genliği ve 10^6 - 10^1 Hz frekans aralığında ölçülmüştür. Oluşan Nyquist diyagramında grafiğin x-eksenini kestiği nokta olan toplam direnç değeri dikkate alınarak toplam iyonik iletkenlik hesaplanmıştır.

5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Yoğunluk Tayini

Katı elektrolit numunelerinde iyonik iletkenliğe olumsuz etkileri olabilecek çatlak ve boşlukların hacimsel miktarlarını ve dolayısı ile görelî yığınsal yoğunluklarını belirlemek amacıyla Arşimet sıvıya daldırma prensibi kullanılmıştır.

Kerosen içine daldırılan LATP-C, LATP-CS, LATP-0T, LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinin kuru, yaş ve askıda ağırlıkları ölçülerek, LATP-C ve LATP-CS' nin en yüksek yoğunluk değerlerine ulaştıkları belirlenmiştir (Tablo 5.1). Manyetik alan yönlendirme tekniği ile üretilen LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinin ise daha düşük yoğunluk değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. Numunelerin görelî yoğunluk değerleri

Numune Adı	Kuru Ağırlık (g)	Askıda Ağırlık (g)	Yaş Ağırlık (g)	Yığınsal Yoğunluk (g/cm ³)	Görelî Yoğunluk (%)
LATP-C	0,4292	0,2724	0,4295	2,732	99,8
LATP-CS	0,4252	0,2698	0,4256	2,7291	99,7
LATP-0T	0,3457	0,2201	0,3482	2,6986	98,0
LATP-12T-Y	0,0723	0,0482	0,0751	2,6877	91,7
LATP-12T-D	0,3052	0,196	0,3076	2,7347	93,3

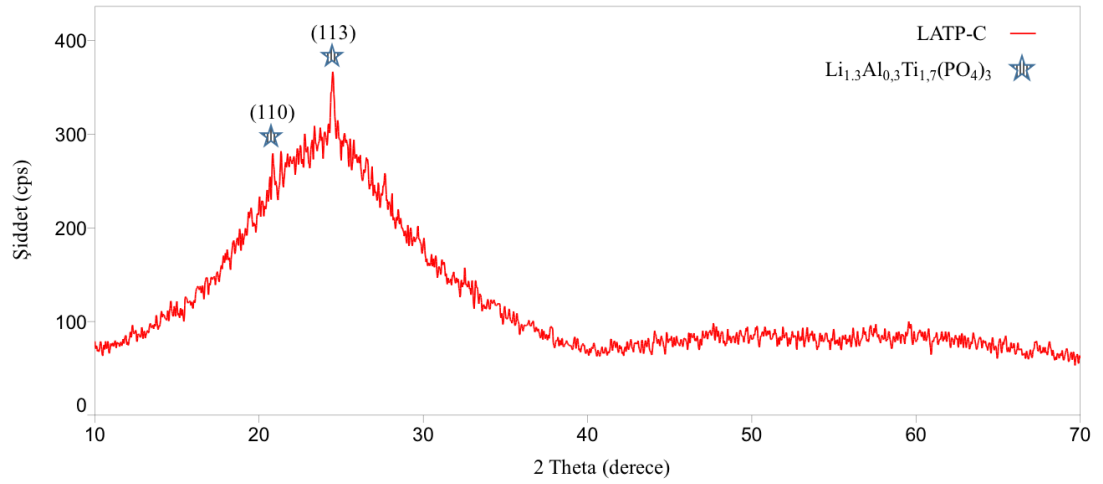
5.2. Kalitatif Faz Analizi

Üretilen numunelerde oluşan, iyonik iletkenliğe olumlu ve olumsuz etki eden fazları belirlemek için XRD analizleri yapılmıştır.

Eriyik ani soğutma tekniği ile üretilen LATP-C malzemesinin XRD deseni büyük ölçüde camsı fazda olduğunu göstermiştir (Şekil 5.1). Ancak, camsı fazı niteleyen 10-40 θ açıları arasındaki “tümsek” bölgede iki adet kırınım piki tespit edilmiştir (Şekil 5.2). Faz analizi için yetersiz olsa da, söz konusu piklerin konumları ve şiddetleri gereği, trigonal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ fazının (104) ve (113) Miller indislerine ait olabileceği düşünülmektedir.

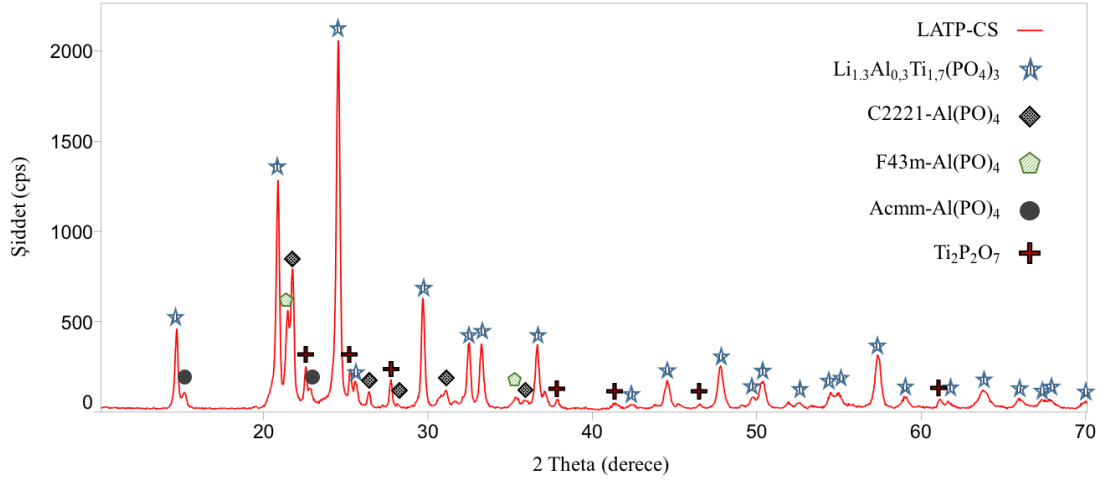


Şekil 5.1. Eriyik ani soğutma yöntemi ile üretilen camı $14\text{Li}_2\text{O}:9\text{Al}_2\text{O}_3:38\text{TiO}_2:39\text{P}_2\text{O}_5$ levha. Beyaz bölgeler soğuma esnasında meydana gelen kristallenmelerdir



Şekil 5.2. LATP-C numunesinin XRD deseni

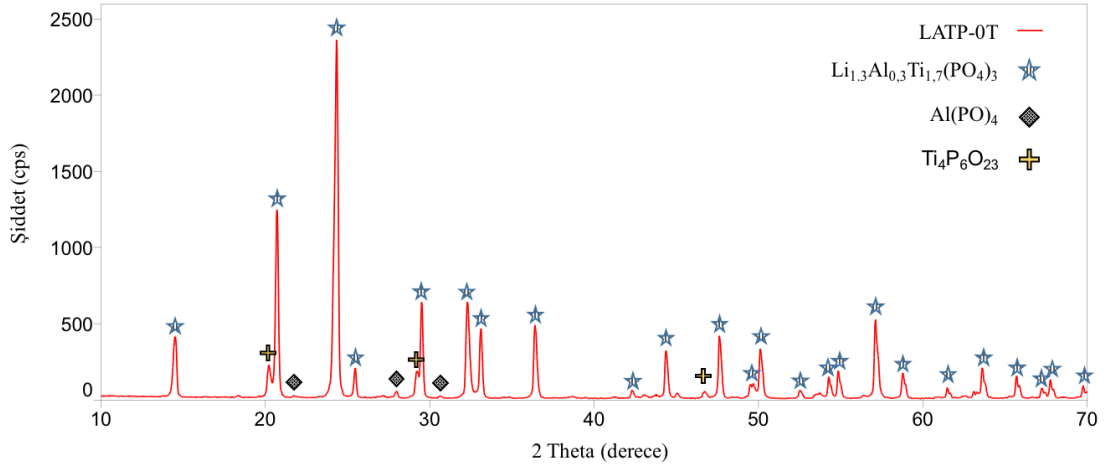
Eriyik ani soğutma yöntemi ile üretilen camı yapıdaki malzemedan 750 °C sıcaklık ve 12 saat süreyle ısıt işlem sonucunda meydana gelen LATP-CS numunesinin ise kristalin fazda olduğu belirlenmiştir (Şekil 5.3).



Şekil 5.3. LATP-CS numunesinin XRD deseni

LATP-CS numunesinde beklenen $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ fazının yanı sıra üç farklı alüminyum fosfat fazları ve titanyum fosfat fazı gözlenmiştir.

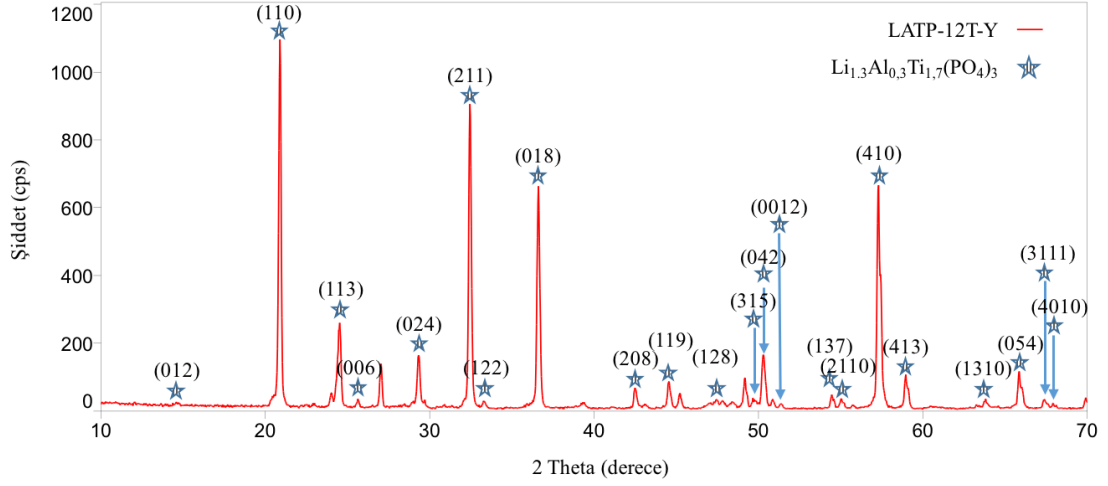
Katıhal sentezi ile üretilen ve slıp döküm tekniği ile şekillendirilen LATP-OT numunesinin x-ışını kırınım piklerinin büyük bölümü $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ fazından gelmektedir ancak az miktarda $\text{Al}(\text{PO})_4$ fazının yanı sıra $\text{Ti}_4\text{P}_6\text{O}_{23}$ fazı tespit edilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. LATP-OT numunesinin XRD deseni

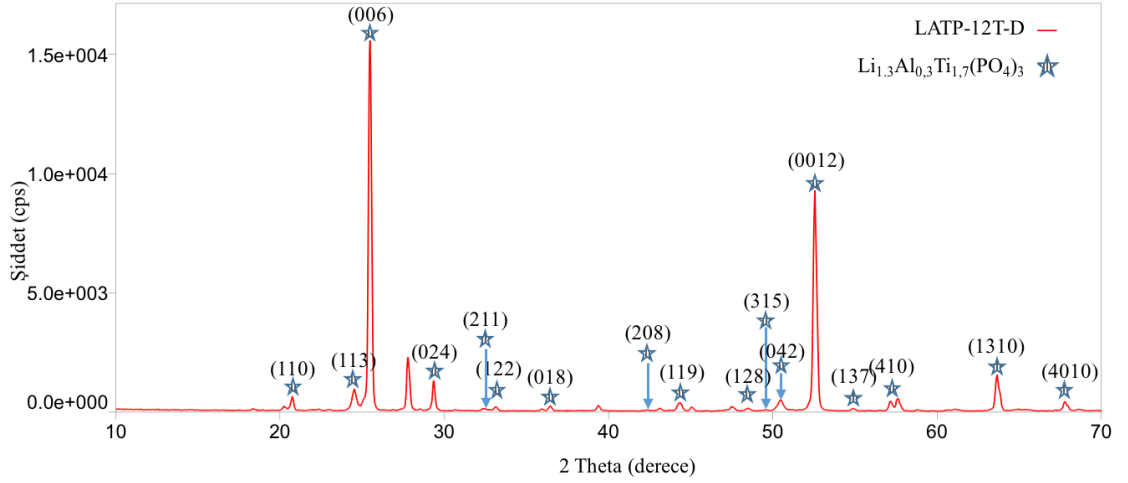
Aynı koşullarda ve aynı parti üretimden alınan LATP tozlarıyla manyetik alan altında slıp döküm tekniği ile üretilen LATP-OT, LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numuneleri benzer ikincil fazlara sahiptir. LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinde

manyetik alan altında taneciklerin yönlenmeleri sonucu pik şiddetlerinde farklılıklar gözlenmiştir (Şekil 5.5 ve Şekil 5.6).



Şekil 5.5. LATP-12T-Y numunesinin XRD deseni. Parantez içerisindeki sayılar kırınım piklerine karşılık gelen Miller indislerini (hkl) göstermektedir

LATP-12T-Y numunesinin x-ışını kırınım deseninde görülen (110) düzlemine ait pik şiddetinin, manyetik alana maruz bırakılmayan LATP-0T numunesinin XRD desenindeki pik şiddetlerine kıyasla, oransal olarak artış gösterdiği görülmüştür. Örneğin; LATP-0T numunesinin kırınım deseninde en şiddetli pik (113) olarak ölçülürken, (110) düzleminin pik şiddeti ise bu pikin yaklaşık yarısı olarak ölçülmüştür. LATP-12T-Y numunesinin kırınım deseninde en şiddetli pik (110) olurken, (113) düzleminin piki bu pik şiddetinin beşte biri oranında kalmıştır. Benzer şekilde LATP-12T-D numunesinin XRD deseninde en şiddetli pik (006) olarak ölçülmüştür. LATP-0T numunesinde ise bu pik en yüksek pikin yirmide birine karşılık gelmektedir.



Şekil 5.6. LATP-12T-Y numunesinin XRD deseni. Parantez içerisindeki sayılar kırınım piklerine karşılık gelen Miller indislerini (hkl) göstermektedir

5.3. Yönlenme Miktarının Tayini

Manyetik alan altında slıp döküm tekniğiyle üretilen LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinde taneciklerin bir miktar yönlendiği numunelerin XRD desenlerinde görülmüştür (Şekil 5.5 ve 5.6). Söz konusu yönlenmenin hesaplanması için Lotgering faktörü yöntemi uygulanmıştır. LATP kristalleri yatay manyetik alan altında a ve b kristalografik yönlerini eşit miktarlarda tercih ederken, dikey manyetik alan altında sadece c yönünde belirgin bir yönlenme göstermiştir. Bu nedenle hesaplamalarda kolaylık sağlayacağından, dikey manyetik alan altında üretilen LATP-12T-D numunesinin x-ışını kırınım deseni kullanılmıştır. Şekil 5.6 daki kırınım deseninde c yönündeki $(00l)$ piklerinden yalnızca (006) ve (0012) mevcut olduğundan denklem 2.22 deki $P_{(00l)}$ ve P_0 değerleri;

$$P_{(00l)} = \frac{\Sigma I_{(00l)}}{\Sigma I_{(hkl)}} = \frac{\Sigma I_{(006)} + \Sigma I_{(0012)}}{\Sigma I_{(hkl)}}, P_0 = \frac{\Sigma I_{0(00l)}}{\Sigma I_{0(hkl)}} = \frac{\Sigma I_{0(006)} + \Sigma I_{0(0012)}}{\Sigma I_{0(hkl)}} \quad (5.1)$$

olarak hesaplanmıştır. Bulunan $P_{(00l)}$ ve P_0 değerleri denklem 2.21 de yerlerine yazılarak;

$$f = \frac{\frac{\Sigma^{I(006)} + \Sigma^{I(0012)}}{\Sigma^{I(hkl)}} - \frac{\Sigma^{I_0(006)} + \Sigma^{I_0(0012)}}{\Sigma^{I_0(hkl)}}}{1 - \frac{\Sigma^{I_0(006)} + \Sigma^{I_0(0012)}}{\Sigma^{I_0(hkl)}}} \quad (5.2)$$

$$f = 0,7844 \quad (5.3)$$

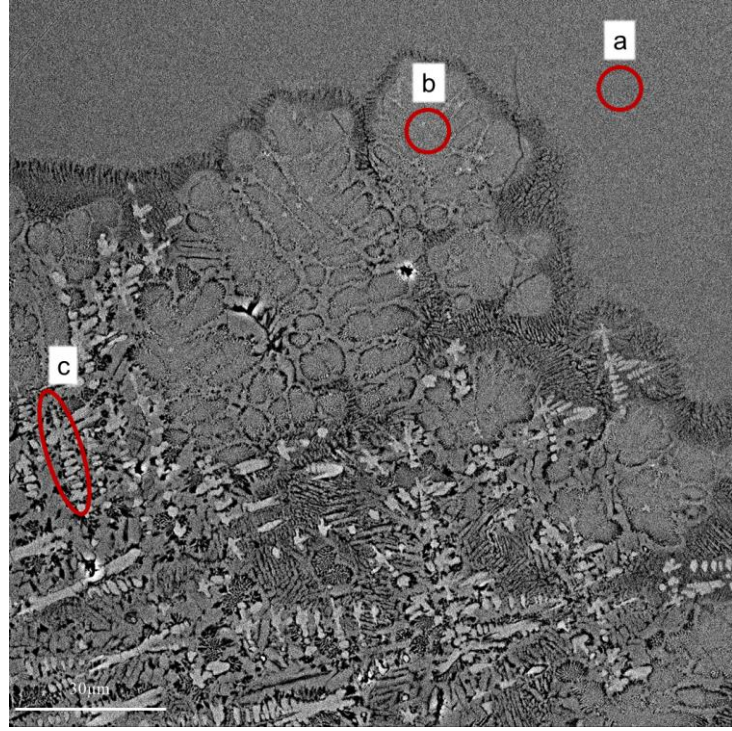
olarak hesaplanmıştır. Bu değer yapıdaki $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ kristallerinden oluşan tanelerin %78'inin *c* yönünde yönlendirildiğini göstermektedir.

5.4. Mikro Yapı Analizi

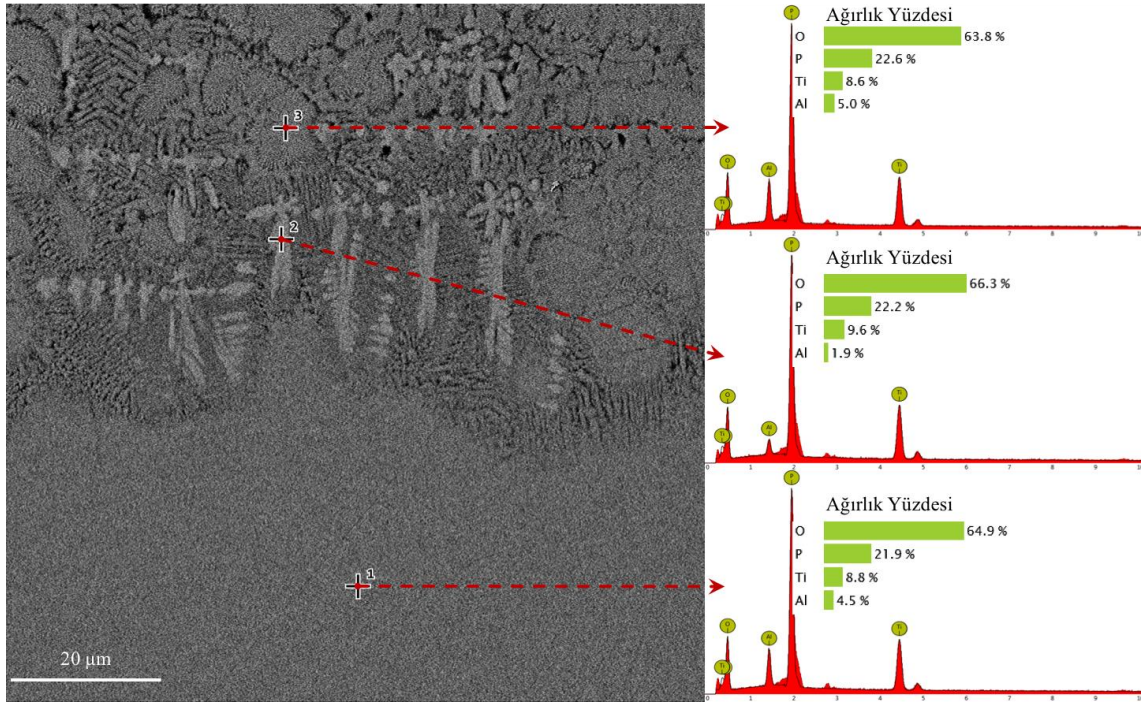
Üretilen numuneler taramalı elektron mikroskopunda geri saçınımlı elektronlar ile görüntülenmiştir. Enerji dağılımlı x-ışını spektrumu ile elementel analizleri yapılmıştır.

Eriyik ani soğutma yöntemiyle üretilen camsı yapıdaki LATP-C numunesinde Şekil 5.1 de görülen beyaz noktalar incelenmiş, soğuma esnasında oluşan ani kristallenme sonucu yüzeyde dendiritik katılaşma gözlenmiştir (Şekil 5.7).

Numune yüzeyinde oluşan kristallerin camsı faz ile elementel olarak karşılaştırılabilmesi için camsı faz, kristal faz ve yönlü büyüyen dendiritik kristal yapı yüzeylerinden EDS analizi yapılmıştır (Şekil 5.8). Kristal bölge (3 numaralı nokta) ile camsı bölgenin (1 numaralı nokta) elementel analiz sonuçları birbirlerine oldukça yakın olacak şekilde; Al, Ti, O ve P elementlerinden meydana geldikleri saptanmıştır. Dendiritik yapıda olan (2 numaralı nokta) yüzeyde ise alüminyum miktarının gözle görülür şekilde azaldığı belirlenmiştir. Dendiritik yapıların numunenin kalanından daha açık gri renkte görünmesi, görece düşük atom ağırlığına sahip Al yerine daha yüksek atom ağırlıklarına sahip Ti, ve P elementlerini daha yüksek oranda içermesi ile açıklanabilir.

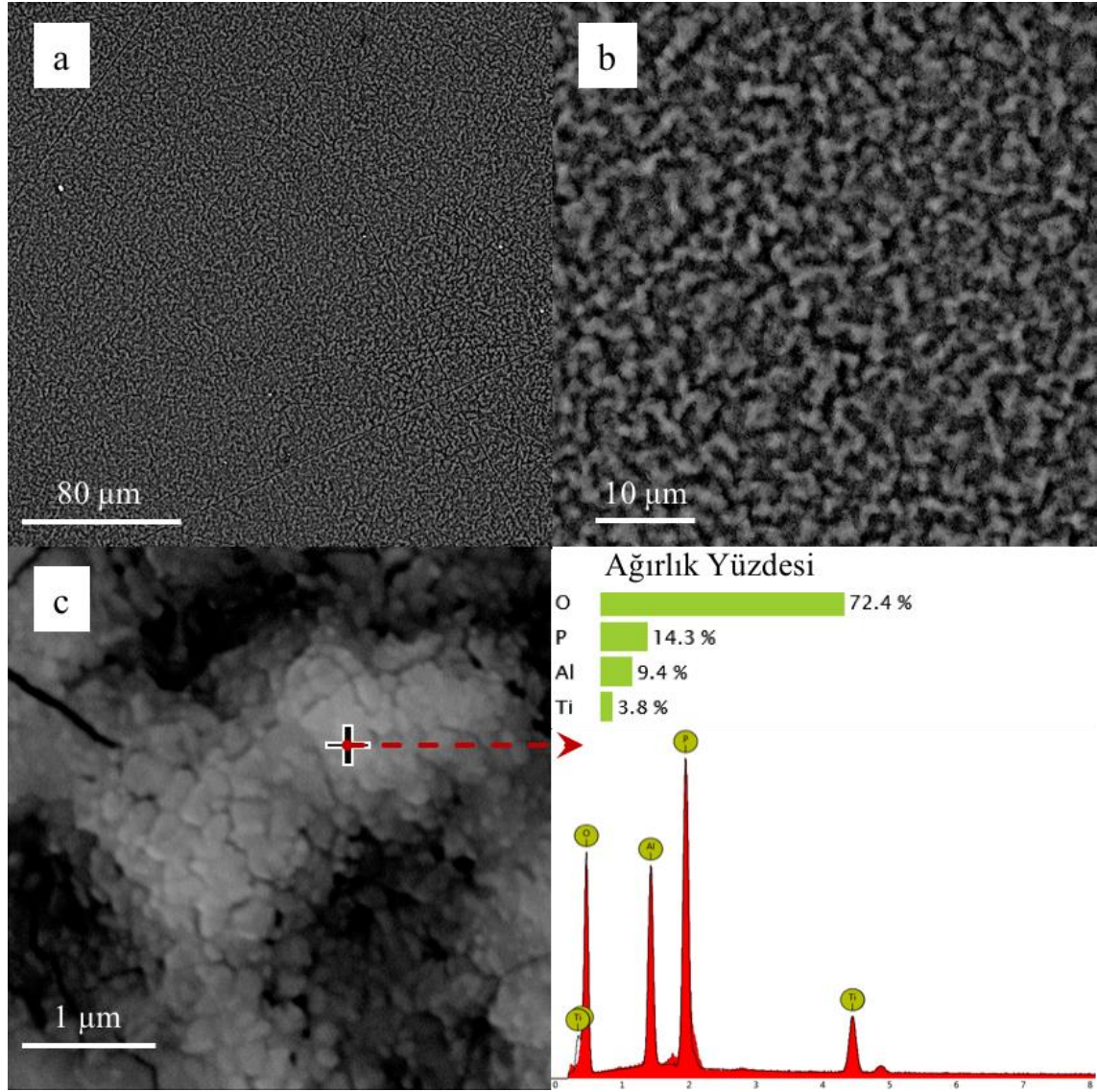


Şekil 5.7. LATP-C numunesinin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü. Üç farklı morfolojide oluşum gözlenmiştir. (a) cam faz, (b) soğuma sırasında meydana gelen kristallenme, (c) soğuma sırasında meydana gelen dendiritik kristal oluşumu



Şekil 5.8. LATP-C numunesinde soğuma esnasında meydana gelen farklı yapıları katılaşma ürünlerinin enerji dağılımlı x-ışını tekniği ile elementel analizi. (1) camı faz, (2) dendiritik kristalleşme, (3) yöne bağlı olmayan kristalleşme

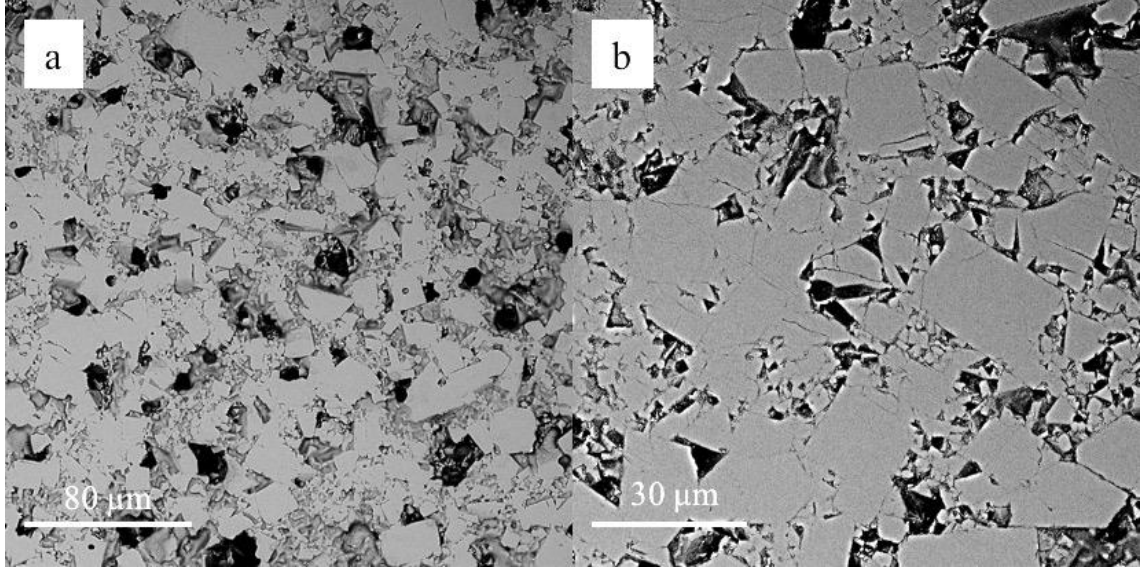
LATP-CS numunesinin 750 °C de 12 saat ısıtılma sonucunda homojen bir şekilde kristallendiği gözlenmiştir (Şekil 5.9). Yüzeyde yaklaşık 200 nm boyutlarında alüminyum ve oksijence zengin kristaller meydana gelmiştir. Parlatma işleminden kaynaklanan birkaç çizik dışında gözle görünür por veya çatlığa rastlanmamıştır.



Şekil 5.9. LATP-CS numunesinin mikroyapı görüntüleri, EDX grafiği ve elementel analiz sonuçları. Aynı bölge sırasıyla; (a) 1000x büyütme oranında, (b) 5000x büyütme oranında ve (c) 68000x büyütme oranında fotoğraflanmıştır

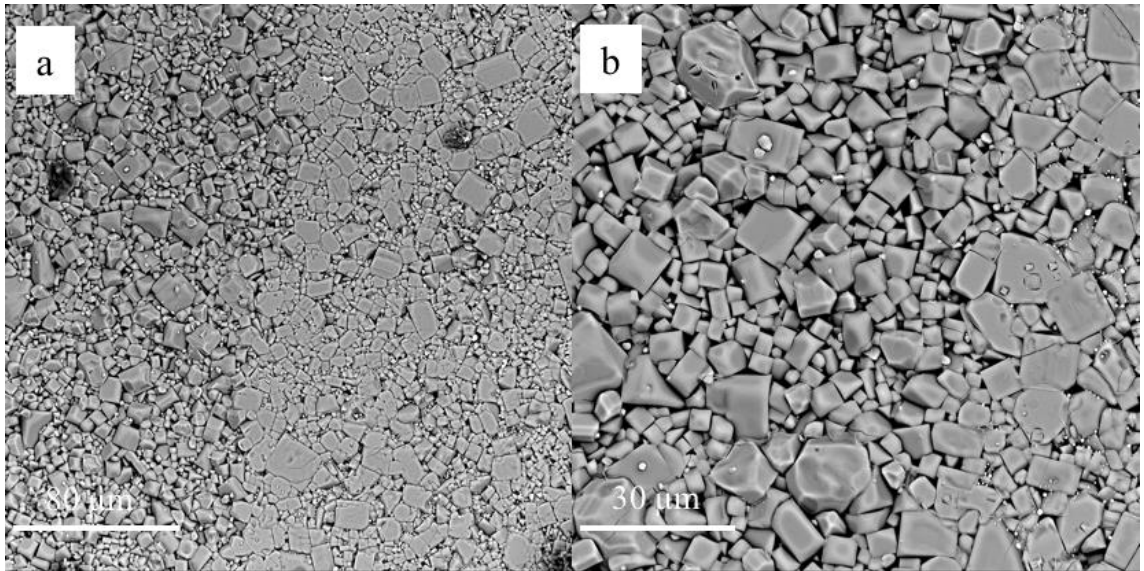
LATP-0T numunesi slip döküm tekniği ile manyetik alan uygulanmadan üretilmiştir. 392 MPa basınç altında soğuk izostatik preslenen numune 1000 °C de 2 saat sinterlenmiştir. Parlatma işleminin ardından yapılan SEM analizinde numunenin boşluklu

yapıda olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.10). 30 µm boyutlarına ulaşan taneler gözlenmiştir. Bu nedenle sinterlenme esnasında tane büyümesi olduğu düşünülmektedir.



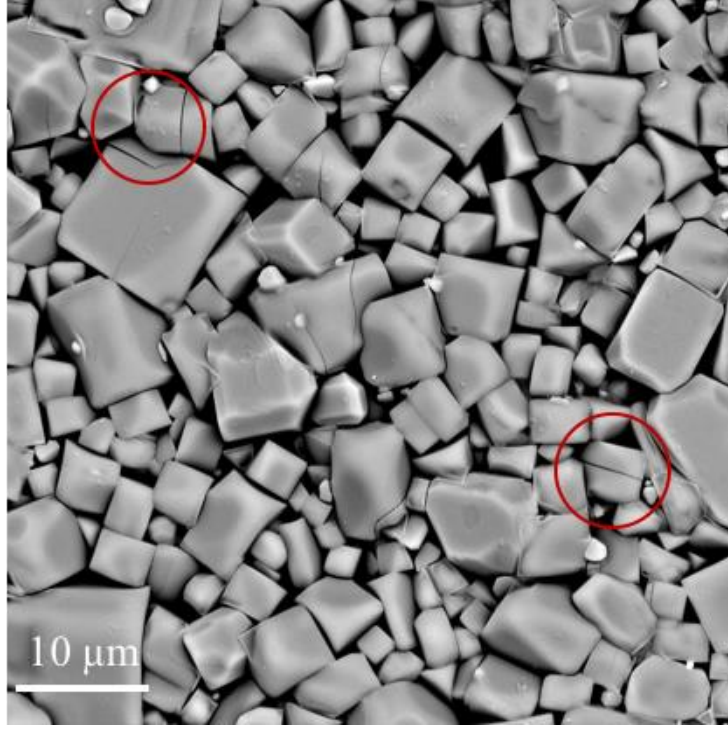
Şekil 5.10. LATP-0T numunesinin parlatılmış yüzey SEM görüntüleri. (a) 1000x büyütme oranında, (b) 2500x büyütme oranında fotoğraflanmıştır

800 °C de 10 dakika ısıt dağlama işlemi uygulanan numunelerde tane sınırları belirginleşmiştir (Şekil 5.11).



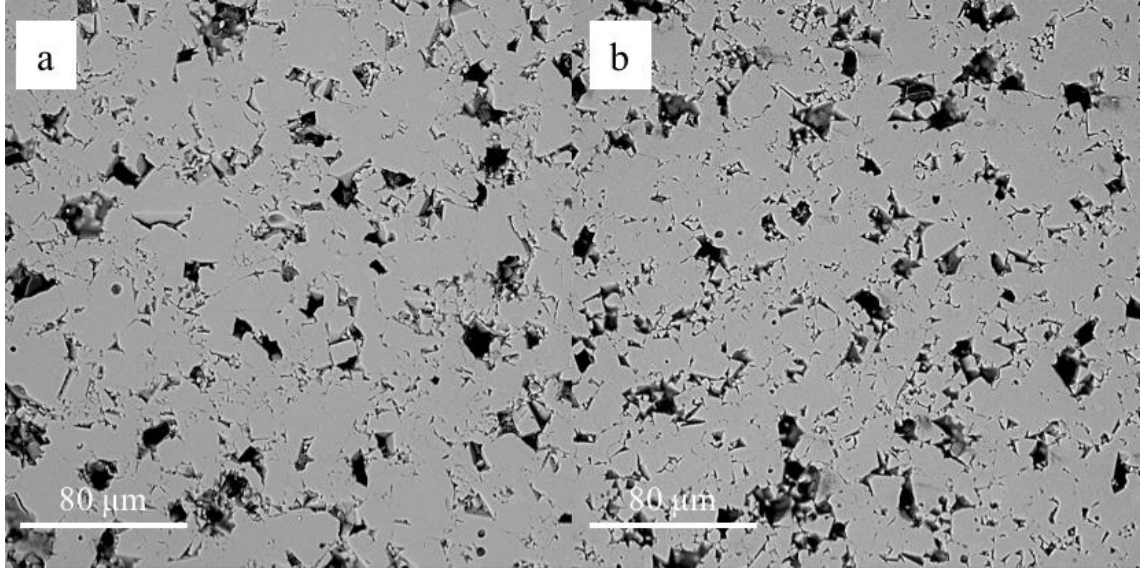
Şekil 5.11. Isıt dağlanmış LATP-0T numunesinin mikro yapısı. (a) 1000x büyütme oranında ve (b) 2500x büyütme oranında fotoğraflanmıştır

LATP-0T numunesine daha yakından bakıldığında tanelerde transgranüler çatlakların oluştuğu saptanmıştır (Şekil 5.12). Tanelerin 2-20 μm aralığında değişen boyutlara sahip oldukları gözlenmiştir.



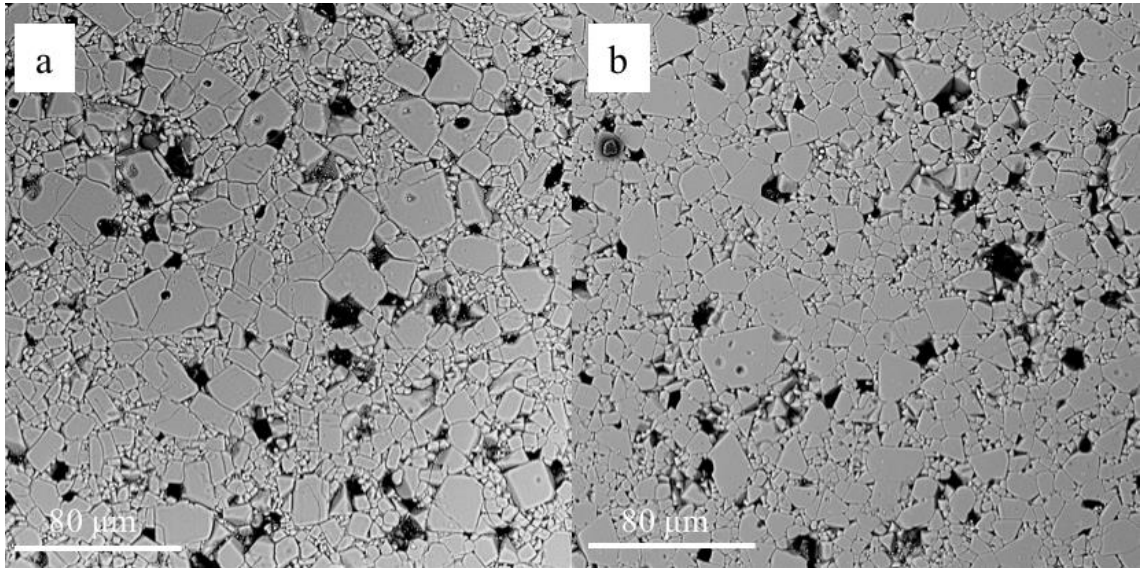
Şekil 5.12. LATP-0T numunesinin SEM görüntüsü. Daire içine alınan bölgelerde transgranüler mikro çatlak oluşumu gözlenmiştir

LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numuneleri slip döküm tekniği ile yatay ve dikey 12T manyetik alan altında üretilmiştir. 392 MPa basınç altında soğuk izostatik preslenen numune 1000 °C de 2 saat sinterlenmiştir. Parlatma işleminden sonra yapılan SEM analizinde numunelerin birbirlerine benzer şekilde boşluklu yapıda olduğu gözlenmiştir (Şekil 5.13).



Şekil 5.13. Parlatılmış (a) LATP-12T-Y ve (b) LATP-12T-D numunelerinin SEM görüntüleri

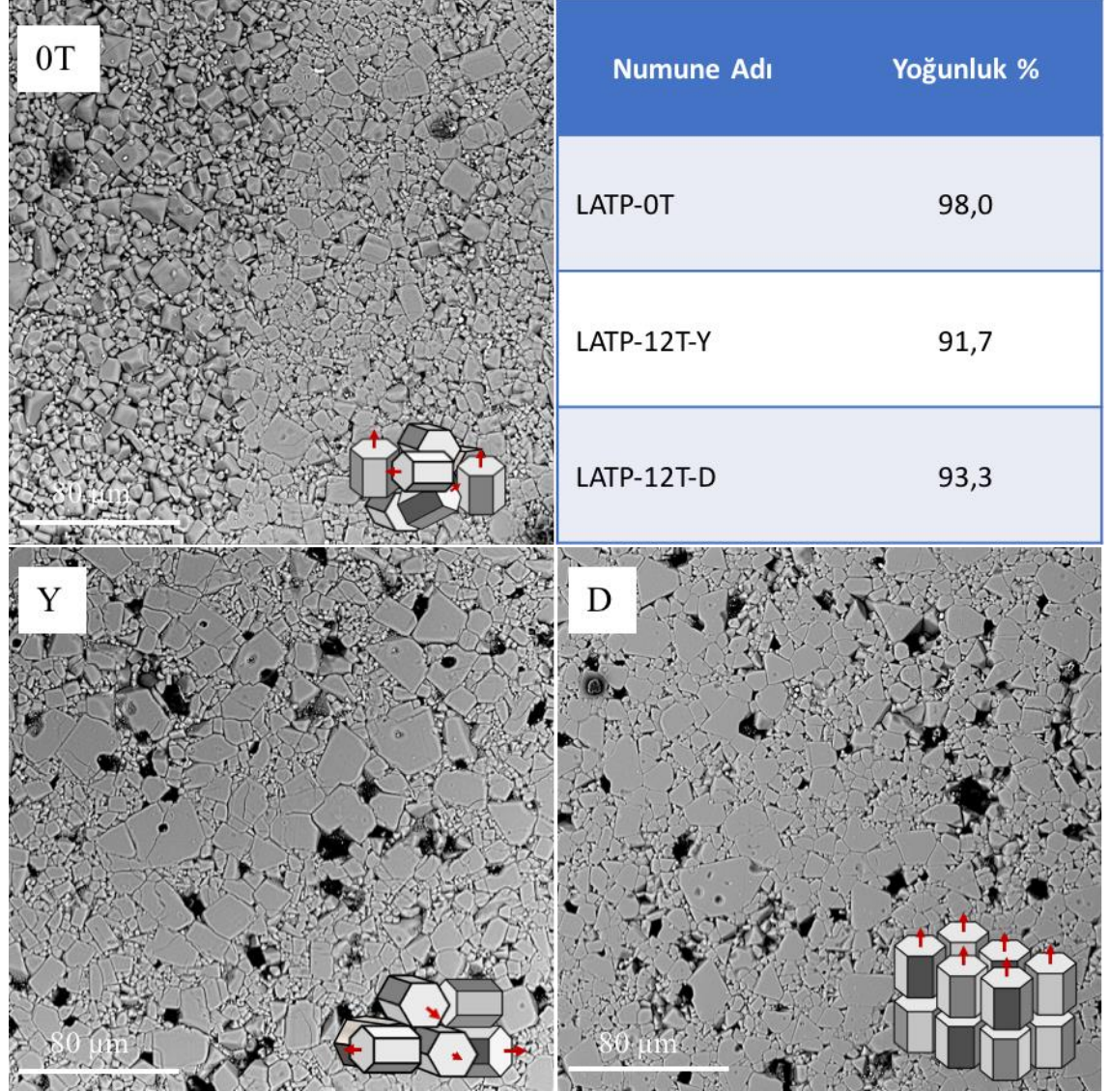
Benzer şekilde LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numuneleri ısıtılma yöntemiyle 800 °C de 10 dakika bekletilerek ısıtılmıştır (Şekil 5.14).



Şekil 5.14. Isıtılmış (a) LATP-12T-Y ve (b) LATP-12T-D numunelerinin SEM görüntüleri

Her iki numunenin SEM görüntüleri benzer özellikler göstermektedir. LATP-12T-Y numunesinin taneleri LATP-12T-D numunesinin tanelerinden görece daha büyük olduğu gözlenmiştir.

LATP-0T, LATP-12T-D ve LATP-12T-Y birlikte incelendiklerinde por miktarı yönelenmeyle birlikte oldukça artarken, tane büyümesi yönlü numunelerde LATP-0T numunesine oranla artış göstermiştir (Şekil 5.15).



Şekil 5.15. (0T) LATP-0T, (Y) LATP-12T-Y ve (D) LATP-12T-D numunelerinin SEM görüntüleri ve sağ alt köşelerinde kristallerin yönelenme doğrultuları ve kırmızı oklar ile kristalografik c-ksenleri gösterilmiştir. Numunelerin yüzde yığınsal yoğunlukları verilmiştir. SEM görüntülerinde siyah alanlar yapıdaki boşluklardır

5.5. İyonik İletkenlik Tayini

LATP-C, LATP-CS, LATP-0T, LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinin iyonik iletkenlikleri elektrokimyasal empedans spektrum tekniğiyle hesaplanmıştır. Numunelerin oda sıcaklıklarındaki iyonik iletkenlik değerleri Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2. Numunelerin oda sıcaklığında sahip oldukları iyonik iletkenlik değerleri

Numune Adı	İyonik İletkenlik 25 °C (S.cm ⁻¹)
LATP-C	1,2x10 ⁻⁹
LATP-CS	0,2x10 ⁻⁵
LATP-0T	1,1x10 ⁻⁵
LATP-12T-Y	0,5x10 ⁻⁵
LATP-12T-D	9,7x10 ⁻⁵

Büyük çoğunluğu camsı faz olan LATP-C numunesinin zayıf iyon iletim özelliğine sahip olduğu görülmüştür. Kristalin fazdaki diğer numuneler nispeten daha uyumlu sonuçlar vermişlerdir. Rastgele yönelmiş LATP-0T numunesinin iyonik iletkenliği, c eksenine dik yönde yönelmiş LATP-12T-Y numunesi ile c eksen yönünde yönelmiş LATP-12T-D numunesinin arasında değer almıştır. LATP-12T-D numunesinin iyonik iletkenliği; LATP-0T numunesinden yaklaşık olarak 10 kat, LATP-12T-Y numunesinden ise yaklaşık olarak 20 kat daha iyi olarak hesaplanmıştır.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Genel Sonuçlar

Büyük ölçüde camsı yapıya sahip NASICON-tipi $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ katı elektrolit sistemi Eriyik ani soğutma yöntemi ile üretilmiştir. Katı elektrolit yapılarında yapıdaki porozitenin iyonik iletkenliğe olumsuz etkileri bilinmektedir [121, 136, 170]. Düşük poroziteli camsı faz üretimi sonrası ısıtılma işlemi ile yüksek yığınsal yoğunluğa sahip kristalin LATP üretimi hedeflenmiştir. LATP eriyiğinin ani soğutulması esnasında katılaşma ile birlikte dendrit oluşumu ve kristalleşme gözlenmiştir. Bu kristallenmenin önüne geçilebilmesi amacıyla eriyik viskozitesini artırmak ve bu sayede eriyik içerisinde hareket eden atomların hareketlerini kısıtlanması ile daha düşük enerji seviyelerine sahip örüt noktalarına ulaşmalarını engellenmesi amaçlanmıştır. Visköz eriyik eldesi için daha düşük döküm sıcaklıklarında çalışılmasına rağmen, LATP nin zayıf camlaştırılabilirliği nedeniyle kristalleşmeden kaçınılamamıştır. Camsı LATP-C numunesinin toz x-ışını kırınımı deseninde de görülebileceği üzere soğuma esnasında az miktarda da olsa kristalin faz oluşmuştur. Cam-seramik LATP üretimi için camsı fazda bulunan LATP-C numunesi 750 °C de 12 saat ısıtılma işlemine tabii tutulmuştur. Çok yüksek yığınsal yoğunluk elde edilmesine karşın (%99,7), iyonik iletkenliği olumsuz etkileyen alüminyum fosfat ve titanyum fosfat fazları nedeniyle [139], iyonik iletkenlik değerleri literatürün ($1,3 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$) oldukça gerisinde kalmıştır.

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ kristallerinin yöne bağlı iyonik iletkenlik özelliğinden yararlanmak amacıyla, katı hal reaksiyonu yöntemiyle üretilen diyamanyetik LATP tozlarının manyetik hassasiyet özelliğinden yararlanılarak, manyetik alan altında slip döküm tekniği ile şekillendirilmiştir. Yönlendirilmenin iyonik iletkenlik üzerine etkisini inceleyebilmek adına slip döküm işlemlerinde tek partide üretilen LATP tozları kullanılmış olup, rastgele yönlendirilmiş LATP-0T, 12 T yatay manyetik alan uygulanmış, LATP-12T-Y ve dikey manyetik alan uygulanmış LATP-12T-D numuneleri üretilmiştir. Yönlü malzemelerin XRD analizlerinde görüldüğü üzere, LATP tanecikleri kolay manyetizasyon eksenleri olan *c-ekseni* doğrultusunda yönlendirilmişlerdir. Üretilen LATP-12T-Y numunesinde kristallerin *c-ekseni*, slip döküm yönüne dik olacak şekilde konumlanırken, LATP-12T-D numunesinde yapıdaki kristallerin *c-ekseni*, slip döküm yönüyle aynı yönde konumlanmıştır.

Seramik numunelerin göreceli yoğunluk değerleri incelendiğinde; rastgele yönlü LATP-0T numunesinin, yönlü LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerine kıyasla daha

yüksek yoğunluk değerlerine ulaştığı görülmüştür. Yönlendirilmiş $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ tanelerinin daha düşük sinterlenebilirliğe sahip oldukları gözlenmiştir.

SEM görüntüleri incelendiğinde, rastgele yönlü LATP-0T numunesinde tanelerin boyutsal dağılımları daha geniş aralıklı iken, yönlü LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinde taneler daha büyük ve daha dar boyutsal dağılıma sahip oldukları gözlenmiştir. Yönlendirilmiş yapılarda yöne bağlı taşınım özelliği nedeniyle [171] tane büyümesinin daha hızlı olduğu düşünülmektedir.

Rastgele yönlenmiş LATP-0T numunesin iyonik iletkenlik değeri, literatürde benzer şartlarda üretilen LATP katı elektrolitlere kıyasla daha düşük ölçülmüştür [158]. Bu durumun en önemli kaynağı, yapıda bulunan alüminyum fosfat, titanyum fosfat gibi iyonik iletkenliğe olumsuz etkileyen ikincil fazların çokluğu ve görece düşük yığinsal yoğunlukların neden olduğu düşünülmektedir. Aynı partide üretilen tozlar ve aynı koşullar uygulanmasına rağmen; LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinde, daha düşük yığinsal yoğunluk ve mikro çatlak oluşumları gözlenmiştir. Beklenildiği üzere yönlendirilmiş LATP-12T-Y ve LATP-12T-D numunelerinde iyonik iletkenlik değerleri açıkça farklılaşmıştır. Kristalografik c-eksenine dik (LATP-12T-Y) ölçülen iyonik iletkenlik değeri, rastgele yönlenmiş malzemenin iyonik iletkenlik değerinden yaklaşık olarak iki kat daha düşük olduğu gözlenmiştir. Ancak, kristalografik c-ekseninde (LATP-12T-D) ölçülen iyonik iletkenlik, rastgele yönlenmiş numuneden yaklaşık olarak on kat daha yüksektir. LATP-12T-D numunesinin daha düşük göreceli yığinsal yoğunluğa sahip olmasına rağmen daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olması, LATP kristalinde iyonik iletkenlik özelliğinin kristalografik c-ekseni yönünde daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır. Bunun nedeni yapıda bulunan M_I ve M_II boşluklarının c-ekseni yönünde düzenli dizilimi ile lityum iyonlarının taşınımını kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada; lityum iyon pillerinde kullanılan katı elektrolit sistemlerinde ilk kez kristalografik yönlenme ile iyonik iletkenliğin artırılması çalışılmıştır. LATP katı elektrolit malzemesinin sahip olduğu yöne bağlı özelliklerden yararlanılarak, yönlü kristallerin üretimi ve bunun neticesinde iyonik iletkenliğin önemli ölçüde artırılacağı sonucuna varılmıştır.

6.2. Öneriler

Bu çalışmanın iyileştirilmesi ve geliştirilmesi amacıyla bir takım öneriler maddeler halinde aşağıda sıralanmıştır.

- i. Daha yüksek saflıkta $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ üretimi için katı hal sentezi yöntemi yerine sol-gel yöntemi kullanılabilir. Bu sayede yüksek saflığa sahip düşük tane boyutlu ve dar tane boyutu dağılımlı tozların üretimi mümkün olacaktır.
- ii. Yığinsal yoğunlukların artırılması için; LATP'nin sinterlenme sıcaklığı ve süresi optimize edilmeli, kullanılabilecek sinterleme ajanları araştırılmalı ya da spark plazma sinterlemesi (SPS) gibi yüksek yığinsal yoğunluğa ulaşılabilen teknikler kullanılmalıdır.
- iii. Geleneksel sinterleme esnasında yapıdan uzaklaşan lityum miktarını ve dolayısıyla oluşabilecek ikincil fazları azaltmak amacıyla toz yatağı yöntemi kullanılmalıdır.
- iv. Döküm çamurunun kararlılığı artırılarak daha homojen tane boyutlu ve daha kalın numuneler üretilmesi sağlanabilir. Bu sayede sinterleme esnasında oluşan çarpılmalar azaltılabilir.
- v. Yönlendirilmiş numunelerde oluşan yoğunluk düşüşü SEM ve optik dilatometre ile incelenerek yapıdaki boşluk oluşumunun yöne bağlılığı araştırılmalıdır.
- vi. Taneler arasında oluşan ikincil fazların sinterleme, porozite ve iyonik iletkenlik üzerine etkilerinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile incelenerek aydınlatılması yararlı olacaktır.
- vii. Son olarak, aynı kristal yapıya sahip diğer NASICON-tipi elektrolit sistemleri araştırılarak bu çalışmada gösterildiği üzere geliştirilebilir. Örneğin; $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) malzemesi LATP'ye göre daha düşük iletkenlik değerlerinde olmasına rağmen metalik lityum ile uyumlu bir malzemedir. Bu nedenle LAGP malzemesinin iyonik iletkenliğinin geliştirilmesi ile daha yüksek pil potansiyellerine ve daha yüksek enerji yoğunluklarına ulaşılmasını sağlayabilir.

KAYNAKÇA

- [1] Volta, A. (1800). XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K.B. P. R. S, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 90, 403-431.
- [2] Faraday, M., *Experimental Researches in Electricity*. London: Taylor & Francis, 1839.
- [3] Daniell, F. C., *An Introduction to the Study of Chemical Philosophy*, 2nd Edition ed. London: Harrison&Co., 1863.
- [4] Grove, W. R. (1839). XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14, (86-87), 127-130.
- [5] Grove, W. R. (1842). LXXII. On a gaseous voltaic battery, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21, (140), 417-420.
- [6] Kurzweil, P. (2010). Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery, *Journal of Power Sources*, 195, (14), 4424-4434.
- [7] Leclanche, G. L., (1867). "Electrical Battery with Primary and Secondary Piles Combined." ABD,
- [8] Kim, H.-S., Kim, K., Moon, S.-I., Kim, I.-J., ve Gu, H.-B. (2008). A study on carbon-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material for lithium secondary batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 12, (7), 867-872.
- [9] Chang, Z.-R., Lv, H.-J., Tang, H.-W., Li, H.-J., Yuan, X.-Z., ve Wang, H. (2009). Synthesis and characterization of high-density LiFePO_4/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 54, (20), 4595-4599.
- [10] Patey, T. J., Büchel, R., Ng, S. H., Krumeich, F., Pratsinis, S. E., ve Novák, P. (2009). Flame co-synthesis of LiMn_2O_4 and carbon nanocomposites for high power batteries, *Journal of Power Sources*, 189, (1), 149-154.
- [11] Marandian Hagh, N. ve Amatucci, G. G. (2008). Electrochemical Performance of Nanostructured $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel at Elevated Temperature, *ECS Transactions*, 11, (29), 21-26.

- [12] Silliman, B., *Principles of Physics, Or Natural Philosophy: Designed for the Use of Colleges and Schools*. T. Bliss, 1869.
- [13] Gassner, C., (1887). "Galvanic Battery." U.S. Patent, 373064
- [14] Jungner, E. W., (1908). "Electrode for Reversible Galvanic Battery." U.S. Patent, 884930
- [15] Edison, T. A., (1901). "Reversible Galvanic Battery." U.S. Patent, 678722
- [16] Marsal, P. A., River, R., Kordesch, K., Urry, L. F., (1960). "Dry Cell." U.S. Patent, 2960558
- [17] Ruben, S., (1947). "Alkaline Dry Cell." U.S. Patent, 2422045
- [18] Sapru, K., Reichman, B., Reger, A., ve Ovshinsky, S. R., (1986). "Rechargeable battery and electrode used therein." Amerika Birleşik Devletleri, US4623597A
- [19] Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., ve Zaghib, K., *Lithium batteries: science and technology*. Springer, 2015.
- [20] Julien, C., "Design considerations for lithium batteries," in *Materials for lithium-ion batteries*: Springer, 2000, pp. 1-20.
- [21] Jensen, J., *Energy storage*. Elsevier, 2013.
- [22] Armand, M., Whittingham, M., ve Huggins, R. (1972). The iron cyanide bronzes, *Materials Research Bulletin*, 7, (2), 101-107.
- [23] Armand, M. B. (1973). Lithium intercalation in CrO_3 using n-butyllithium, *Fast ion transport in solids*. North Holland, Amsterdam, 665-673.
- [24] Gamble, F., Osiecki, J., Cais, M., Pisharody, R., DiSalvo, F., ve Geballe, T. (1971). Intercalation complexes of Lewis bases and layered sulfides: a large class of new superconductors, *Science*, 174, (4008), 493-497.
- [25] Lazzari, M. ve Scrosati, B. (1980). A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 127, (3), 773-774.
- [26] Mizushima, K., Jones, P., Wiseman, P., ve Goodenough, J. B. (1980). Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin*, 15, (6), 783-789.
- [27] Goodenough, J. B. ve Mizuchima, K., "Electrochemical cell with new fast ion conductors," ed: Google Patents, 1981.
- [28] Armand, M. ve Touzain, P. (1977). Graphite intercalation compounds as cathode materials, *Materials Science and Engineering*, 31, 319-329.

- [29] Nagaura, T. ve Tozawa, K. (1990). Lithium ion rechargeable battery, *Prog. Batteries Solar Cells*, 9, 209-212.
- [30] Nishi, Y., Azuma, H., Omaru, A., (1990). "Non Aqueus Electrolyte Cell." U.S. Patent, 4959281
- [31] <http://news.bbc.co.uk/2/hi/business/5390948.stm> (Eriřim tarihi: 13.06.18)
- [32] <https://www.bbc.com/news/business-38714461> (Eriřim tarihi: 13.06.18)
- [33] http://www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/media/battery_incident_chart.pdf (Eriřim tarihi: 13.06.18)
- [34] Faraday, M. (1833). IV. Experimental researches in electricity.—Third series, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 123, 23-54.
- [35] Kummer, J. T. ve Weber, N., "Thermo-electric generator," ed: Google Patents, 1969.
- [36] Knödler, R. (1984). Thermal properties of sodium-sulphur cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 14, (1), 39-46.
- [37] Fenton, D., Parker, J., ve Wright, P. (1973). Complexes of alkali metal ions with poly (ethylene oxide), *polymer*, 14, (11), 589.
- [38] Kelly, I., Owen, J., ve Steele, B. (1985). Poly (ethylene oxide) electrolytes for operation at near room temperature, *Journal of Power Sources*, 14, (1-3), 13-21.
- [39] Gray, F. M., MacCallum, J. R., ve Vincent, C. A. (1986). Poly (ethylene oxide)-LiCF₃SO₃-polystyrene electrolyte systems, *Solid State Ionics*, 18, 282-286.
- [40] Gorecki, W., Andreani, R., Berthier, C., Armand, M., Mali, M., Roos, J., ve Brinkmann, D. (1986). NMR, DSC, and conductivity study of a poly (ethylene oxide) complex electrolyte: PEO(LiClO₄)_x, *Solid State Ionics*, 18, 295-299.
- [41] Abraham, K. ve Alamgir, M. (1990). Li⁺-conductive solid polymer electrolytes with liquid-like conductivity, *J Electrochem Soc*, 137, (5), 1657-1658.
- [42] Wang, Z., Huang, B., Huang, H., Chen, L., Xue, R., ve Wang, F. (1996). Investigation of the position of Li⁺ ions in a polyacrylonitrile-based electrolyte by Raman and infrared spectroscopy, *Electrochimica Acta*, 41, (9), 1443-1446.
- [43] Iijima, T., Toyoguchi, Y., ve Eda, N. (1985). Quasi-solid organic electrolytes gelatinized with polymethyl-methacrylate and their applications for lithium batteries, *Denki Kagaku*, 53, (8), 619-623.

- [44] Appetecchi, G., Croce, F., ve Scrosati, B. (1995). Kinetics and stability of the lithium electrode in poly (methylmethacrylate)-based gel electrolytes, *Electrochimica Acta*, 40, (8), 991-997.
- [45] Choe, H., Giacca, J., Alamgir, M., ve Abraham, K. (1995). Preparation and characterization of poly (vinyl sulfone)-and poly (vinylidene fluoride)-based electrolytes, *Electrochimica Acta*, 40, (13-14), 2289-2293.
- [46] Dudney, N., Bates, J., Zuhr, R., Luck, C., ve Robertson, J. (1992). Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 53, 655-661.
- [47] Inaguma, Y., Liqun, C., Itoh, M., Nakamura, T., Uchida, T., Ikuta, H., ve Wakihara, M. (1993). High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Communications*, 86, (10), 689-693.
- [48] Goodenough, J., Hong, H.-P., ve Kafalas, J. (1976). Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures, *Materials Research Bulletin*, 11, (2), 203-220.
- [49] Subramanian, M., Subramanian, R., ve Clearfield, A. (1986). Lithium ion conductors in the system AB(IV)₂(PO₄)₃ (B= Ti, Zr and Hf), *Solid State Ionics*, 18, 562-569.
- [50] Kennedy, J. H. ve Yang, Y. (1986). A Highly Conductive Li⁺-Glass System:(1-x)(0.4SiS₂-0.6Li₂S)-xLiI, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 2437-2438.
- [51] Kennedy, J. H., Sahami, S., Shea, S. W., ve Zhang, Z. (1986). Preparation and conductivity measurements of SiS₂ • Li₂S glasses doped with LiBr and LiCl, *Solid State Ionics*, 18, 368-371.
- [52] Kasper, H. (1969). Series of rare earth garnets Ln³⁺₃M₂Li⁺₃O₁₂ (M= Te, W), *Inorganic Chemistry*, 8, (4), 1000-1002.
- [53] Mazza, D. (1988). Remarks on a ternary phase in the La₂O₃Me₂O₅Li₂O system (Me= Nb, Ta), *Materials Letters*, 7, (5-6), 205-207.
- [54] Cussen, E. J. (2006). The structure of lithium garnets: cation disorder and clustering in a new family of fast Li⁺ conductors, *Chemical Communications*, (4), 412-413.
- [55] He, P., Wang, Y., ve Zhou, H. (2010). A Li-air fuel cell with recycle aqueous electrolyte for improved stability, *Electrochemistry Communications*, 12, (12), 1686-1689.

- [56] Wang, Y. ve Zhou, H. (2010). A lithium-air battery with a potential to continuously reduce O₂ from air for delivering energy, *Journal of Power Sources*, 195, (1), 358-361.
- [57] Li, L., Fu, Y., ve Manthiram, A. (2014). Imidazole-buffered acidic catholytes for hybrid Li-air batteries with high practical energy density, *Electrochemistry Communications*, 47, 67-70.
- [58] Li, L., Chai, S.-H., Dai, S., ve Manthiram, A. (2014). Advanced hybrid Li-air batteries with high-performance mesoporous nanocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 7, (8), 2630-2636.
- [59] Manthiram, A. ve Li, L. (2015). Hybrid and Aqueous Lithium-Air Batteries, *Advanced Energy Materials*, 5, (4),
- [60] Wang, L., Wang, Y., ve Xia, Y. (2015). A high performance lithium-ion sulfur battery based on a Li₂S cathode using a dual-phase electrolyte, *Energy & Environmental Science*, 8, (5), 1551-1558.
- [61] Yu, X., Bi, Z., Zhao, F., ve Manthiram, A. (2015). Hybrid lithium-sulfur batteries with a solid electrolyte membrane and lithium polysulfide catholyte, *ACS applied materials & interfaces*, 7, (30), 16625-16631.
- [62] Lühder, K., Schmidt, L., Schnittke, A., ve Füllbier, H. (1992). A study on novel lithium-iodine and lithium-bromine solid electrolyte batteries, *Journal of Power Sources*, 40, (3), 257-263.
- [63] Chang, Z., Wang, X., Yang, Y., Gao, J., Li, M., Liu, L., ve Wu, Y. (2014). Rechargeable Li//Br battery: a promising platform for post lithium ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, (45), 19444-19450.
- [64] Bai, P., Viswanathan, V., ve Bazant, M. Z. (2015). A dual-mode rechargeable lithium-bromine/oxygen fuel cell, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (27), 14165-14172.
- [65] Takemoto, K. ve Yamada, H. (2015). Development of rechargeable lithium-bromine batteries with lithium ion conducting solid electrolyte, *Journal of Power Sources*, 281, 334-340.
- [66] Bai, P. ve Bazant, M. Z. (2016). Performance and degradation of a lithium-bromine rechargeable fuel cell using highly concentrated catholytes, *Electrochimica Acta*, 202, 216-223.

- [67] Yin, W., Grimaud, A., Azcarate, I., Yang, C., ve Tarascon, J.-M. (2018). Electrochemical Reduction of CO₂ Mediated by Quinone Derivatives: Implication for Li–CO₂ Battery, *The Journal of Physical Chemistry C*,
- [68] Chen, L., Guo, Z., Xia, Y., ve Wang, Y. (2013). High-voltage aqueous battery approaching 3 V using an acidic–alkaline double electrolyte, *Chemical Communications*, 49, (22), 2204-2206.
- [69] Dong, X., Wang, Y., ve Xia, Y. (2014). Re-building Daniell Cell with a Li-ion exchange Film, *Scientific Reports*, 4, 6916.
- [70] Zhang, H., Yang, T., Wu, X., Zhou, Y., Yang, C., Zhu, T., ve Dong, R. (2015). Using Li⁺ as the electrochemical messenger to fabricate an aqueous rechargeable Zn–Cu battery, *Chemical Communications*, 51, (34), 7294-7297.
- [71] Li, L. ve Manthiram, A. (2016). Long-Life, High-Voltage Acidic Zn–Air Batteries, *Advanced Energy Materials*, 6, (5),
- [72] Thangadurai, V., Kaack, H., ve Weppner, W. J. (2003). Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₅La₃M₂O₁₂ (M= Nb, Ta), *Journal of the American Ceramic Society*, 86, (3), 437-440.
- [73] Geiger, C. A., Alekseev, E., Lazic, B., Fisch, M., Armbruster, T., Langner, R., Fechtelkord, M., Kim, N., Pettke, T., ve Weppner, W. (2010). Crystal chemistry and stability of “Li₇La₃Zr₂O₁₂” garnet: a fast lithium-ion conductor, *Inorganic Chemistry*, 50, (3), 1089-1097.
- [74] Murugan, R., Ramakumar, S., ve Janani, N. (2011). High conductive yttrium doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ cubic lithium garnet, *Electrochemistry Communications*, 13, (12), 1373-1375.
- [75] Allen, J. L., Wolfenstine, J., Rangasamy, E., ve Sakamoto, J. (2012). Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Journal of Power Sources*, 206, 315-319.
- [76] Ohta, S., Kobayashi, T., ve Asaoka, T. (2011). High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide Li_{7-x}La₃(Zr_{2-x}, Nb_x)O₁₂ (x= 0–2), *Journal of Power Sources*, 196, (6), 3342-3345.
- [77] Deviannapoorani, C., Dhivya, L., Ramakumar, S., ve Murugan, R. (2013). Lithium ion transport properties of high conductive tellurium substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ cubic lithium garnets, *Journal of Power Sources*, 240, 18-25.

- [78] Alamgir, M. ve Abraham, K. (1993). Li ion conductive electrolytes based on poly (vinyl chloride), *Journal of The Electrochemical Society*, 140, (6), L96-L97.
- [79] Capiglia, C., Saito, Y., Kataoka, H., Kodama, T., Quartarone, E., ve Mustarelli, P. (2000). Structure and transport properties of polymer gel electrolytes based on PVdF-HFP and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, *Solid State Ionics*, 131, (3-4), 291-299.
- [80] Feuillade, G. ve Perche, P. (1975). Ion-conductive macromolecular gels and membranes for solid lithium cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 5, (1), 63-69.
- [81] Zhou, Y., Xie, S., Ge, X., Chen, C., ve Amine, K. (2004). Preparation of rechargeable lithium batteries with poly (methyl methacrylate) based gel polymer electrolyte by in situ γ -ray irradiation-induced polymerization, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, (11), 1119-1125.
- [82] Appetecchi, G., Croce, F., Persi, L., Ronci, F., ve Scrosati, B. (2000). Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes, *Electrochimica Acta*, 45, (8-9), 1481-1490.
- [83] Kumar, B. ve Fellner, J. (2003). Polymer–ceramic composite protonic conductors, *Journal of Power Sources*, 123, (2), 132-136.
- [84] Miyake, N., Wainright, J., ve Savinell, R. (2001). Evaluation of a sol-gel derived Nafion/silica hybrid membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell applications: II. Methanol uptake and methanol permeability, *Journal of The Electrochemical Society*, 148, (8), A905-A909.
- [85] Manthiram, A., Yu, X., ve Wang, S. (2017). Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nature Reviews Materials*, 2, 16103.
- [86] Hagman, L. O. ve Kierkegaard, P. (1968). The crystal structure of $\text{NaMe}_2\text{IV}(\text{PO}_4)_3$; $\text{MeIV} = \text{Ge, Ti, Zr}$, *Acta Chem. Scand*, 22, (6), 1822-1832.
- [87] Thangadurai, V. ve Weppner, W. (2006). Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research, *Ionics*, 12, (1), 81-92.
- [88] Cruz, A. M., Ferreira, E. B., ve Rodrigues, A. C. M. (2009). Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO_4 glass–ceramic, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355, (45-47), 2295-2301.
- [89] Fu, J. (1997). Fast Li-ion conducting glass-ceramics in the system $\text{Li}_2\text{O}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{GeO}_2–\text{P}_2\text{O}_5$, *Solid State Ionics*, 104, 191-194.

- [90] Thokchom, J. S., Gupta, N., ve Kumar, B. (2008). Superionic conductivity in a lithium aluminum germanium phosphate glass–ceramic, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, (12), A915-A920.
- [91] Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., ve Adachi, G. (1990). Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system, *Solid State Ionics*, 40, 38-42.
- [92] Morimoto, H., Awano, H., Terashima, J., Shindo, Y., Nakanishi, S., Ito, N., Ishikawa, K., ve Tobishima, S.-i. (2013). Preparation of lithium ion conducting solid electrolyte of NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x= 0.3$) obtained by using the mechanochemical method and its application as surface modification materials of LiCoO_2 cathode for lithium cell, *Journal of Power Sources*, 240, 636-643.
- [93] Xu, X., Wen, Z., Yang, X., ve Chen, L. (2008). Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique, *Materials Research Bulletin*, 43, (8-9), 2334-2341.
- [94] Xu, X., Wen, Z., Wu, X., Yang, X., ve Gu, Z. (2007). Lithium Ion-Conducting Glass–Ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3-x\text{Li}_2\text{O}$ ($x= 0.0-0.20$) with Good Electrical and Electrochemical Properties, *Journal of the American Ceramic Society*, 90, (9), 2802-2806.
- [95] Goodenough, J. B. ve Park, K.-S. (2013). The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective, *Journal of the American Chemical Society*, 135, (4), 1167-1176.
- [96] Haruyama, J., Sodeyama, K., Han, L., Takada, K., ve Tateyama, Y. (2014). Space–Charge Layer Effect at Interface between Oxide Cathode and Sulfide Electrolyte in All-Solid-State Lithium-Ion Battery, *Chemistry of Materials*, 26, (14), 4248-4255.
- [97] Sakuda, A., Hayashi, A., ve Tatsumisago, M. (2010). Interfacial Observation between LiCoO_2 Electrode and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy, *Chemistry of Materials*, 22, (3), 949-956.
- [98] Sakuda, A., Kitaura, H., Hayashi, A., Tatsumisago, M., Hosoda, Y., Nagakane, T., ve Sakamoto, A. (2012). All-solid-state Lithium Secondary Batteries Using $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes and LiFePO_4 Electrode Particles with Amorphous Surface Layer, *Chemistry Letters*, 41, (3), 260-261.

- [99] Kitaura, H., Hayashi, A., Tadanaga, K., ve Tatsumisago, M. (2011). Improvement of electrochemical performance of all-solid-state lithium secondary batteries by surface modification of LiMn_2O_4 positive electrode, *Solid State Ionics*, 192, (1), 304-307.
- [100] Ohta, N., Takada, K., Zhang, L., Ma, R., Osada, M., ve Sasaki, T. (2006). Enhancement of the High-Rate Capability of Solid-State Lithium Batteries by Nanoscale Interfacial Modification, *Advanced Materials*, 18, (17), 2226-2229.
- [101] Takada, K. (2013). Progress and prospective of solid-state lithium batteries, *Acta Materialia*, 61, (3), 759-770.
- [102] Bates, J., Dudney, N., Gruzalski, G., Zuhr, R., Choudhury, A., Luck, C., ve Robertson, J. (1992). Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films, *Solid State Ionics*, 53, 647-654.
- [103] Yu, X., Bi, Z., Zhao, F., ve Manthiram, A. (2016). Polysulfide-Shuttle Control in Lithium-Sulfur Batteries with a Chemically/Electrochemically Compatible NaSICON-Type Solid Electrolyte, *Advanced Energy Materials*, 6, (24),
- [104] Wang, Q., Jin, J., Wu, X., Ma, G., Yang, J., ve Wen, Z. (2014). A shuttle effect free lithium sulfur battery based on a hybrid electrolyte, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, (39), 21225-21229.
- [105] Kamaya, N., Homma, K., Yamakawa, Y., Hirayama, M., Kanno, R., Yonemura, M., Kamiyama, T., Kato, Y., Hama, S., Kawamoto, K., ve Mitsui, A. (2011). A lithium superionic conductor, *Nature Materials*, 10, 682.
- [106] Fergus, J. W. (2010). Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 195, (15), 4554-4569.
- [107] Barghamadi, M., Best, A. S., Bhatt, A. I., Hollenkamp, A. F., Musameh, M., Rees, R. J., ve Ruther, T. (2014). Lithium-sulfur batteries-the solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution?, *Energy & Environmental Science*, 7, (12), 3902-3920.
- [108] Yamaguchi, Y., Takeuchi, T., Sakaebe, H., Kageyama, H., Senoh, H., Sakai, T., ve Tatsumi, K. (2010). Ab Initio Simulations of Li/Pyrite- MS_2 (M= Fe, Ni) Battery Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 157, (6), A630-A635.
- [109] Li, J., Yang, L., Yang, S., ve Lee, J. Y. (2015). The Application of Redox Targeting Principles to the Design of Rechargeable Li-S Flow Batteries, *Advanced Energy Materials*, 5, (24), 1501808.

- [110] Gwon, H., Hong, J., Kim, H., Seo, D.-H., Jeon, S., ve Kang, K. (2014). Recent progress on flexible lithium rechargeable batteries, *Energy & Environmental Science*, 7, (2), 538-551.
- [111] Qiu, W.-l., Ma, X.-h., Yang, Q.-h., Fu, Y.-b., ve Zong, X.-f. (2004). Novel preparation of nanocomposite polymer electrolyte and its application to lithium polymer batteries, *Journal of Power Sources*, 138, (1), 245-252.
- [112] Zhang, S. S., Ervin, M. H., Xu, K., ve Jow, T. R. (2004). Microporous poly(acrylonitrile-methyl methacrylate) membrane as a separator of rechargeable lithium battery, *Electrochimica Acta*, 49, (20), 3339-3345.
- [113] Zhou, W., Wang, S., Li, Y., Xin, S., Manthiram, A., ve Goodenough, J. B. (2016). Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte, *Journal of the American Chemical Society*, 138, (30), 9385-9388.
- [114] Zhang, T., Imanishi, N., Hasegawa, S., Hirano, A., Xie, J., Takeda, Y., Yamamoto, O., ve Sammes, N. (2008). LiPolymer Electrolyte/Water Stable Lithium-Conducting Glass Ceramics Composite for Lithium–Air Secondary Batteries with an Aqueous Electrolyte, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, (12), A965-A969.
- [115] Zhang, T., Imanishi, N., Shimonishi, Y., Hirano, A., Takeda, Y., Yamamoto, O., ve Sammes, N. (2010). A novel high energy density rechargeable lithium/air battery, *Chemical Communications*, 46, (10), 1661-1663.
- [116] Li, L., Chai, S.-H., Dai, S., ve Manthiram, A. (2014). Advanced hybrid Li-air batteries with high-performance mesoporous nanocatalysts, *Energy & Environmental Science*, 7, (8), 2630-2636.
- [117] Li, L., Liu, C., He, G., Fan, D., ve Manthiram, A. (2015). Hierarchical pore-in-pore and wire-in-wire catalysts for rechargeable Zn- and Li-air batteries with ultra-long cycle life and high cell efficiency, *Energy & Environmental Science*, 8, (11), 3274-3282.
- [118] Li, L., Liu, S., ve Manthiram, A. (2015). Co₃O₄ nanocrystals coupled with O- and N-doped carbon nanoweb as a synergistic catalyst for hybrid Li-air batteries, *Nano Energy*, 12, 852-860.

- [119] Li, L. ve Manthiram, A. (2013). Dual-electrolyte lithium-air batteries: influence of catalyst, temperature, and solid-electrolyte conductivity on the efficiency and power density, *Journal of Materials Chemistry A*, 1, (16), 5121-5127.
- [120] Li, L. ve Manthiram, A. (2014). Decoupled bifunctional air electrodes for high-performance hybrid lithium-air batteries, *Nano Energy*, 9, 94-100.
- [121] Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., ve Adachi, G.-y. (1991). Electrical property and sinterability of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ mixed with lithium salt (Li_3PO_4 or Li_3BO_3), *Solid State Ionics*, 47, (3), 257-264.
- [122] Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., ve Adachi, G. y. (1989). Ionic Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{M} = \text{Al, Sc, Y and La}$) Systems, *Journal of The Electrochemical Society*, 136, (2), 590-591.
- [123] Arbi, K., Bucheli, W., Jiménez, R., ve Sanz, J. (2015). 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 ($\text{M} = \text{Ti, Ge and } 0 \leq x \leq 0.5$), *Journal of the European Ceramic Society*, 35, (5), 1477-1484.
- [124] Morimoto, H., Hirukawa, M., Matsumoto, A., Kurahayashi, T., Ito, N., ve Tobishima, S.-i. (2014). 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.
- [125] Bucharsky, E. C., Schell, K. G., Hintennach, A., ve Hoffmann, M. J. (2015). Preparation and characterization of sol-gel derived high lithium ion conductive NZP-type ceramics $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 274, 77-82.
- [126] Kotobuki, M. ve Koishi, M. (2013). Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a sol-gel route using various Al sources, *Ceramics International*, 39, (4), 4645-4649.
- [127] Kunshina, G. B., Gromov, O. G., Lokshin, E. P., ve Kalinnikov, V. T. (2014). Sol-gel synthesis of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 59, (5), 424-430.
- [128] Takahashi, K., Ohmura, J., Im, D., Lee, D. J., Zhang, T., Imanishi, N., Hirano, A., Phillipps, M. B., Takeda, Y., ve Yamamoto, O. (2012). A Super High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte of Grain Boundary Modified $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$, *Journal of The Electrochemical Society*, 159, (4), A342-A348.

- [129] Zhang, P., Matsui, M., Takeda, Y., Yamamoto, O., ve Imanishi, N. (2014). Water-stable lithium ion conducting solid electrolyte of iron and aluminum doped NASICON-type $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, *Solid State Ionics*, 263, 27-32.
- [130] Breuer, S., Prutsch, D., Ma, Q., Epp, V., Preishuber-Pflugl, F., Tietz, F., ve Wilkening, M. (2015). Separating bulk from grain boundary Li ion conductivity in the sol-gel prepared solid electrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, (42), 21343-21350.
- [131] Huang, L., Wen, Z., Wu, M., Wu, X., Liu, Y., ve Wang, X. (2011). 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*, 196, (16), 6943-6946.
- [132] Kotobuki, M., Koishi, M., ve Kato, Y. (2013). Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via a co-precipitation method, *Ionics*, 19, (12), 1945-1948.
- [133] Fu, J. (1997). 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*, 96, (3), 195-200.
- [134] Yang, B., Li, X., Guo, H., Wang, Z., ve Xiao, W. (2015). Preparation and properties of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ by spray-drying and post-calcining method, *Journal of Alloys and Compounds*, 643, 181-185.
- [135] Chang, C.-M., Hong, S.-H., ve Park, H.-M. (2005). Spark plasma sintering of Al substituted $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes, *Solid State Ionics*, 176, (35), 2583-2587.
- [136] Chang, C. M., Lee Ii, Y., Hong, S. H., ve Park, H. M. (2005). Spark plasma sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -based solid electrolytes, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, (7), 1803-1807.
- [137] Kim, K. M., Shin, D. O., ve Lee, Y.-G. (2015). Effects of preparation conditions on the ionic conductivity of hydrothermally synthesized $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes, *Electrochimica Acta*, 176, 1364-1373.
- [138] Mouahid, F. E., Zahir, M., Maldonado-Manso, P., Bruque, S., Losilla, E. R., Aranda, M. A. G., Rivera, A., Leon, C., ve Santamaria, J. (2001). Na-Li exchange of $\text{Na}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0.6 \leq x \leq 0.9$) NASICON series: a Rietveld and impedance study, *Journal of Materials Chemistry*, 11, (12), 3258-3263.
- [139] Best, A. S., Forsyth, M., ve MacFarlane, D. R. (2000). Stoichiometric changes in lithium conducting materials based on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ impedance, X-ray and NMR studies, *Solid State Ionics*, 136-137, 339-344.

- [140] Arbi, K., Mandal, S., Rojo, J. M., ve Sanz, J. (2002). Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$, $0 \leq x \leq 0.7$. A Parallel NMR and Electric Impedance Study, *Chemistry of Materials*, 14, (3), 1091-1097.
- [141] Duluard, S., Paillassa, A., Puech, L., Vinatier, P., Turq, V., Rozier, P., Lenormand, P., Taberna, P.-L., Simon, P., ve Ansart, F. (2013). Lithium conducting solid electrolyte $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ obtained via solution chemistry, *Journal of the European Ceramic Society*, 33, (6), 1145-1153.
- [142] Lang, B., Ziebarth, B., ve Elsässer, C. (2015). Lithium Ion Conduction in $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and Related Compounds Based on the NASICON Structure: A First-Principles Study, *Chemistry of Materials*, 27, (14), 5040-5048.
- [143] Newnham, R. E., *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press on Demand, 2005.
- [144] Messing, G. L., Poterala, S., Chang, Y., Frueh, T., Kupp, E. R., Watson, B. H., Walton, R. L., Brova, M. J., Hofer, A.-K., Bermejo, R., ve Meyer, R. J. (2017). Texture-engineered ceramics—Property enhancements through crystallographic tailoring, *Journal of Materials Research*, 32, (17), 3219-3241.
- [145] Rathenau, G. W., Smit, J., ve Stuyts, A. L. (1952). Ferromagnetic properties of hexagonal iron-oxide compounds with and without a preferred orientation, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei*, 133, (1), 250-260.
- [146] Messing, G. L., Trolrier-McKinstry, S., Sabolsky, E. M., Duran, C., Kwon, S., Brahmaroutu, B., Park, P., Yilmaz, H., Rehrig, P. W., Eitel, K. B., Suvaci, E., Seabaugh, M., ve Oh, K. S. (2004). Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29, (2), 45-96.
- [147] Jin, S. ve Graebner, J. E. (1991). Processing and fabrication techniques for bulk High- T_c superconductors: A critical review, *Materials Science and Engineering: B*, 7, (4), 243-260.
- [148] Guilmeau, E., Itahara, H., Tani, T., Chateigner, D., ve Grebille, D. (2005). Quantitative texture analysis of grain-aligned $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]_{0.62}[\text{CoO}_2]$ ceramics processed by the reactive-templated grain growth method, *Journal of Applied Physics*, 97, (6), 064902.

- [149] Heuer, A. H., Sellers, D. J., ve Rhodes, W. H. (1969). Hot-Working of Aluminum Oxide: I, Primary Recrystallization and Texture, *Journal of the American Ceramic Society*, 52, (9), 468-474.
- [150] Andrew, C., Elena, P., ve Yi-Bing, C. (2006). Hot Forging of a Textured α -Sialon Ceramic, *Journal of the American Ceramic Society*, 89, (2), 478-483.
- [151] Goyal, A., Feenstra, R., List, F. A., Paranthaman, M., Lee, D. F., Kroeger, D. M., Beach, D. B., Morrell, J. S., Chirayil, T. G., Verebelyi, D. T., Cui, X., Specht, E. D., Christen, D. K., ve Martin, P. M. (1999). Using RABiTS to fabricate high-temperature superconducting wire, *JOM*, 51, (7), 19-23.
- [152] Yilmaz, H., Messing, G. L., ve Trolier-McKinstry, S. (2003). (Reactive) Templated Grain Growth of Textured Sodium Bismuth Titanate ($\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$) Ceramics—I Processing, *Journal of Electroceramics*, 11, (3), 207-215.
- [153] Tani, T. (2006). Texture Engineering of Electronic Ceramics by the Reactive-Templated Grain Growth Method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114, (1329), 363-370.
- [154] Sakka, Y. ve Suzuki, T. S. (2005). Textured Development of Feeble Magnetic Ceramics by Colloidal Processing Under High Magnetic Field, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 113, (1313), 26-36.
- [155] Goyal, A., "Epitaxial superconductors on rolling-assisted-biaxially-textured-substrates (RABiTS)," in *Second-Generation HTS Conductors*: Springer, 2005, pp. 29-46.
- [156] Seabaugh, M. M., Kerscht, I. H., ve Messing, G. L. (1997). Texture Development by Templated Grain Growth in Liquid-Phase-Sintered α -Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, (5), 1181-1188.
- [157] Zheng, F., Kotobuki, M., Song, S., Lai, M. O., ve Lu, L. (2018). Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 389, 198-213.
- [158] Aono, H., Sugimoto, E., Sadaoka, Y., Imanaka, N., ve Adachi, G. y. (1990). Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, *Journal of The Electrochemical Society*, 137, (4), 1023-1027.

- [159] Ma, F., Zhao, E., Zhu, S., Yan, W., Sun, D., Jin, Y., ve Nan, C. (2016). Preparation and evaluation of high lithium ion conductivity $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte obtained using a new solution method, *Solid State Ionics*, 295, 7-12.
- [160] Zhao, E., Ma, F., Jin, Y., ve Kanamura, K. (2016). Pechini synthesis of high ionic conductivity $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes: The effect of dispersant, *Journal of Alloys and Compounds*, 680, 646-653.
- [161] Schell, K. G., Bucharsky, E. C., Lemke, F., ve Hoffmann, M. J. (2017). Effect of calcination conditions on lithium conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ prepared by sol-gel route, *Ionics*, 23, (4), 821-827.
- [162] Ma, F., Zhao, E., Zhu, S., Yan, W., Sun, D., Jin, Y., ve Nan, C. (2016). Preparation and evaluation of high lithium ion conductivity $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte obtained using a new solution method, *Solid State Ionics*, 295, 7-12.
- [163] Liu, X., Fu, J., ve Zhang, C. (2016). Preparation of NASICON-Type Nanosized Solid Electrolyte $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ by Evaporation-Induced Self-Assembly for Lithium-Ion Battery, *Nanoscale Research Letters*, 11, (1), 551.
- [164] Yan, B., Zhu, Y., Pan, F., Liu, J., ve Lu, L. (2015). $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Li-ion conductor prepared by melt-quench and low temperature pressing, *Solid State Ionics*, 278, 65-68.
- [165] Kotobuki, M., Kobayashi, B., Koishi, M., Mizushima, T., ve Kakuta, N. (2014). Preparation of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolyte via coprecipitation using various PO_4 sources, *Materials Technology*, 29, (sup4), A93-A97.
- [166] Dulaud, S., Paillassa, A., Lenormand, P., Taberna, P. L., Simon, P., Rozier, P., ve Ansart, F. (2017). Dense on Porous Solid LATP Electrolyte System: Preparation and Conductivity Measurement, *Journal of the American Ceramic Society*, 100, (1), 141-149.
- [167] Shi-Gang, L., Jia-Yue, P., Qi, Y., Ji-Liang, Q., Jia-Ze, L., ve Hong, L. (2018). Enhanced ionic conductivity in LAGP/LATP composite electrolyte, *Chinese Physics B*, 27, (3), 038201.
- [168] ASTM, C830-00. (2016). *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum Pressure*, USA.

- [169] Lotgering, F. (1959). Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 9, (2), 113-123.
- [170] Rosenberger, A., Gao, Y., ve Stanciu, L. (2015). Field-assisted sintering of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ solid-state electrolyte, *Solid State Ionics*, 278, 217-221.
- [171] Jackman, S. D. (2012). *$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ as a Solid State Li-ion Conductor: Issues with Microcracking and Stability in Aqueous Solutions*. Department of Materials Science and Engineering, University of Utah.