



İndiyum katkılı LATP katı elektrolitinin yapısı ve katkılamanın iyonik iletkenlik üzerindeki etkisi

Structure of indium-doped LATP solid electrolyte and effect of doping on ionic conductivity

Fatih Öksüzöğlü^{1,*}  Gültekin Çelik² 

¹ Tarsus Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 33400, Mersin, Türkiye

² Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi Fizik Bölümü, 42130, Konya, Türkiye

Öz

Katı hal piller için, oda sıcaklığında iyonik iletkenliği iyileştirmek için kalsinasyon tekniklerini iyileştirmek ve katı elektrolit sistemine uygun element katkısı yaygın olarak önerilmiştir. Element katkısı, LATP katı elektrolitlerinin fizikokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerini artırmak için en doğru yöntemlerdendir. LATP sistemindeki titanyum bölgesinde indiyum katkısı kapsamlı bir şekilde incelenmemiştir. İndiyumun daha büyük iyonik yarıçapı ile kafes hacmini artırabileceği ve böylece iyonik iletkenliği artırabileceği varsayılmaktadır. Bu çalışmada, %10 indiyum katkılı $\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) katı elektrolitinin iyonik iletkenliği incelenmiştir. Sentezlenen $\text{LiAlInTi}(\text{PO}_4)_3$ (LAITP) katı elektrolit, sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak kristal yapısı, morfolojik özellikleri ve Li^+ iyon iletkenliği açısından karakterize edilmiştir. Sonuçlar, indiyum katkısının LATP'ye kıyasla nispeten daha düşük iyonik iletkenliğe rağmen, yine de tamamen katı hal lityum iyon piller için katı elektrolitlerin geliştirilmesini teşvik edebileceğini göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Katı hal batarya, İndiyum katkısı, Seramikler

1 Giriş

Katı hal bataryaları, geleneksel lityum-iyon bataryalara kıyasla daha yüksek enerji yoğunluğu, gelişmiş güvenlik ve daha hızlı şarj süreleri sunma potansiyelleri nedeniyle enerji depolama alanında giderek daha önemli hale gelmektedir. Katı hal bataryalarına artan ilginin temel nedenlerinden biri, lityum-iyon bataryalarda bulunan yanıcı sıvı veya jel elektrolitler yerine katı elektrotlar ve elektrolitler kullanabilmeleridir. Son zamanlarda, yüksek performanslı inorganik katı elektrolitler [1, 2], organik ve inorganik elektrolitler arasındaki karışımlar [3, 4] önerilmekte ve çok dikkat çekmektedir. Sıvı bileşenin katı bir bileşenle değiştirilmesi, hatta yeniden tasarlanması gereken mevcut hücre üretim süreçleri için bir zorluk teşkil ettiğinden, yalnızca yeni katı elektrolitlerin geliştirilmesiyle sınırlı değildir. Son birkaç yılda, araştırma faaliyetleri, yeni hücre

Abstract

For solid-state batteries, improving calcination techniques to improve ionic conductivity at room temperature and appropriate element doping to the solid electrolyte system have been widely proposed. Element doping is one of the most accurate methods to improve the physicochemical and electrochemical properties of LATP solid electrolytes. The doping of indium at the titanium site in the LATP system has not been extensively studied. It is hypothesised that indium can increase the lattice volume with its larger ionic radius and thus increase the ionic conductivity. In this study, the ionic conductivity of 10% indium doped $\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) solid electrolyte was investigated. The synthesised $\text{LiAlInTi}(\text{PO}_4)_3$ (LAITP) solid electrolyte was characterised in terms of crystal structure, morphological properties and Li^+ ion conductivity using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), respectively. The results show that indium doping, despite the relatively lower ionic conductivity compared to LATP, can still promote the development of solid electrolytes for all-solid-state lithium ion batteries.

Keywords: Solid state battery, Indium doping, Ceramics

işleme yollarının uyarlanmasına yeni üretime yönelik bileşenlerin katı hal teknolojisine birleştirilmesine yönelmiştir [5]. Performans, üretim hızı ve sürdürülebilirlik açısından verimli hücre üretimini sağlamak için farklı bileşenler ile tekrar gözden geçirilmektedir. Katot, katı elektrolitin ve tam hücrenin oluşturulması istenilen hücre performanslarını elde etmek için önemlidir.

Çok ince elektrolit ayırıcıların [6] kullanılması ve pozitif elektrotun [7] paketleme yoğunluğunun artması, enerji yoğunluğunun sınırlarını daha da yüksek değerlere çıkarmaktadır. Bu nedenle, katı hal pillerin üretimine, lityum iyon pillerin üretimine uygulanan mevcut olanlardan farklı olması beklenilmektedir. Katı elektrolitlerin oluşturduğu zorluklar, potansiyel akım yoğunluğunun limitleriyle ilgilidir; katı elektrolitin düşük iletkenliğinden ve yüksek dirençli katı-katı iç arayüzlerin varlığından kaynaklanır. Bu nedenle, yüksek iletken elektrolitlerin ve

*Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: oksuzogluf@gmail.com (F. Öksüzöğlü)

Geliş / Received: 03.06.2024 Kabul / Accepted: 13.09.2024 Yayımlanma / Published: 15.10.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1495188

düşük dirençli arayüzlerin geliştirilmesi, katı hal pillerin karşılaştığı en önemli zorluklardan biridir. Başka bir zorluk, bu tür arayüzlerin oluşturduğu kararsızlıktır [8]. Döngü sırasında mekanik kararsızlık ve hücreler içindeki kimyasal ve elektrokimyasal kararsızlık, arayüzlerde istenmeyen reaksiyonların oluşmasına neden olmaktadır [9, 10]. Bu aynı zamanda hacim değişikliklerinden veya arayüzey gerilimlerinden kaynaklanan büyük iç dirençler ve mekanik sorunlar oluşturmaktadır [11]. Arayüz sorunlarını çözmek için üretim esnasında, malzeme ve üretim arasındaki dengeyi bulmak gerekir [12, 13]. Malzeme olarak, çoğunlukla katı elektrolitler grubundan inorganik katı hal elektrolitler (İKE) dikkate alınmaktadır.

NASICON tipi, perovskit tipi ve garnet tipi elektrolitler, katı hal lityum iyon piller için önemli potansiyel gösteren en önemli oksit bazlı elektrolitler arasındadır. Yüksek iyonik iletkenlik ve çevresel kararlılık gibi temel avantajları, onları bu uygulamalar için son derece uygun hale getirmektedir. Bu oksit bazlı elektrolitler, her biri benzersiz iyonik iletkenlikler ve kimyasal özellikler sergileyen ve katı hal lityum iyon pillere uygulanmalarında belirli zorluklara yol açan farklı yapısal tiplerine göre kategorize edilir. Adını sodyum süperiyonik iletken $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$ 'den ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$) alan NASICON tipi katı elektrolitler, kristalin bir NASICON çerçevesine sahiptir. Bu çerçeve, köşe paylaşımli PO_4 tetrahedra ve MO_6 ($M = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$) oktahedradan oluşur ve üç boyutlu bir ağ yapısı oluşturur [14]. Bu yapıda, Na^+ iyonları interstisyel bölgelerde yer alır ve öncelikle c eksen boyu boyunca taşınır [15]. Na^+ , Li^+ ile ikame edildiğinde, NASICON tipi katı elektrolitler kristal yapıyı değiştirmeden Li^+ iyon iletkenleri olarak işlev görür. Bu NASICON tipi seramikler büyük ölçekli üretim için umut verici adaylar olarak tanımlanmıştır [16, 17]. Bu katı elektrolitler LTP ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) lityum titanyum fosfat, LGP ($\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$) lityum germanyum fosfat ve LZP ($\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$) lityum zirkonyum fosfat gibi farklı yapılara sahiptir. Bu ana yapıya sahip malzemelere katkılar geliştirildi. Bu yapılar içerisinde LTP ve LGP mükemmel stabilite penceresi ve yüksek iletkenliğe sahiptir. LTP malzemesi, uzay grubu ($R3c$) ile eşkenar dörtgen simetriye sahiptir. LTP yapısı, yapının köşelerinde oksijen atomlarını paylaşarak ağı 3 boyutlu bir zincirini oluşturan oktahedronlar (TiO_6) ve tetrahedronlar (PO_4) bölgelerinden oluşur. Bu ağ zinciri, lityum iyon difüzyon yolunu oluşturmaktadır. LTP yapısı özellikle kafes geometrisi nedeniyle oldukça rijit ve karardır. Yapı sertliği, aralarında ortak bir oksijen atomunu paylaşan tetrahedronlardan (PO_4) alır. Bileşim, yapısının korunduğu farklı türlere katkı yapıldığında esneklik oluşturulabilir. Yapı iki katyonik M1 ve M2 alanları olarak adlandırılan boş alanlar M1 alanları, c eksen boyu boyunca birbirine bakan iki oktahedral alan (2MO_6) arasındaki boşluklardır. M2 bölgeleri, PO_4 'ün iki paralel zinciri arasındaki boşluklardır [18].

Bu çalışmada, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) malzemesine ilk kez katı hal yöntemi ile indiyum katkılayarak yapısal ve elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Katkılama, katı elektrolitlerin özelliklerini optimize etmede kritik bir stratejidir ve indiyum ilavesi, LATP'nin kristal yapısını geliştirmeyi amaçlamaktadır. Malzemenin kristal

bütünlüğünün iyileştirilmesiyle, lityum iyonlarının hareketliliğinin kolaylaştırılması ve böylece genel iyonik iletkenliğin artırılması beklenmektedir. Sentezlenen LAITP katı elektrolitin kristal yapısı, morfolojik özellikleri ve Li^+ iyon iletkenliği sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelenmiştir.

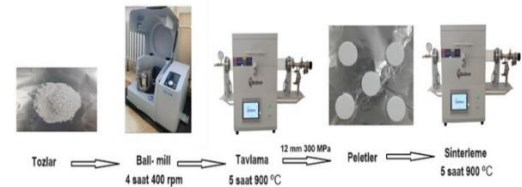
2 Materyal ve metot

2.1 LAITP'nin sentezlenmesi

Bu çalışmada, %10 indiyum oksit (In_2O_3) katkılanan $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{In}_y\text{Ti}_{(2-x-y)}\text{PO}_4$ (LAITP) seramikleri katı hal yöntemiyle sentezlenmiştir. Şekil 2'de Katı hal sentez yönteminin şematik görünümü verilmiştir. NASICON tipi, LAITP ($x = 0.3 \text{ Al}_2\text{O}_3$ $y = 0.1 \text{ In}_2\text{O}_3$) katı elektrolitin hazırlanması için Li_2CO_3 , (lityum karbonat, lityum oranındaki kaybı yüksek sıcaklıklarda dengelemek için %15 daha fazla karışıma eklendi), titanyum oksit (TiO_2), alüminyum oksit (Al_2O_3), indiyum oksit (In_2O_3) ve amonyum dihidrojen fosfat $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)$ kimyasalları stokiometrik oranları hesaplanarak tartılmıştır. Daha sonra kimyasalları bilyalı öğütücü de 400 rpm'de 2 saat homojen bir şekilde karıştırıldıktan ve eritme için fırına konulduktan sonra, fırın önce 2 saat boyunca 450 °C'ye ayarlanarak hammaddelerin ayrışmasına izin verilmiş ve daha sonra 900 °C da 5 saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozlar bilyeli öğütücü de 400 rpm'de 5 saat boyunca tekrar öğütülmüştür. Öğütülen tozlar daha sonra pelet haline getirilmiştir. Tozlar 1.5-1.7 mm kalınlığında 1.2 cm çapındaki numunelere 2 dakika boyunca 300 Mpa basınç uygulanmıştır. Şekil 1'de LAITP örneğinin toz ve pelet formu verilmiştir. Çapı 1.2 cm olan pelet numuneleri bir alümina krozede 900 °C'de 5 saat boyunca fırında sinterlenmiştir. Son olarak, peletlerin her iki yüzeyi gümüş pasta ile kaplandıktan sonra 250 °C'deki fırında 1 saat bekletilmiştir.



(a) (b)
Şekil 1. LAITP örneğinin (a) toz (b) pelet formu



Şekil 2. Katı hal sentez yönteminin şematik görünümü

2.2 LAITP malzemesinin karakterizasyonu

LAITP malzemesinin X-ışını kırınım analizi Selçuk Üniversitesi'nde (İLTEK) $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak 2 θ aralığında 10° ile 80° arasında gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin kristalit boyutunu (D nm) hesaplamak için **Denklem (1)**'de verilen Scherrer denklemi kullanılmıştır.

$$D = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

LAITP numunesinin mikro yapısal özellikleri ZEISS EVO LS10 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Alternatif akım (AC) empedans ölçümleri simetrik hücrelerde iki adet paslanmaz çelik elektrot ile ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümleri Gamry PCI4/750 Potansiyostat cihazı ile oda sıcaklığında 0.1 Hz-1 MHz frekans aralığında 10 mV AC sinyali uygulanarak yapılmıştır. LAITP malzemesinin iyonik iletkenliklerini belirlemek için 12 mm'lik bir pelet kalıp seti kullanılarak ve bağlayıcı içermeyen LAITP tozları preslenmiştir. Malzemeye yaklaşık 300 MPa bir basınç uygulanarak ve 2 dakika boyunca sabit basınç altında tutulmuştur. Toplam iletkenlik (σ) **Denklem (2)** kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (2)$$

Burada, l, R ve A sırasıyla katı hal elektrolit peletlerinin kalınlığını, direncini ve alanını temsil etmektedir.

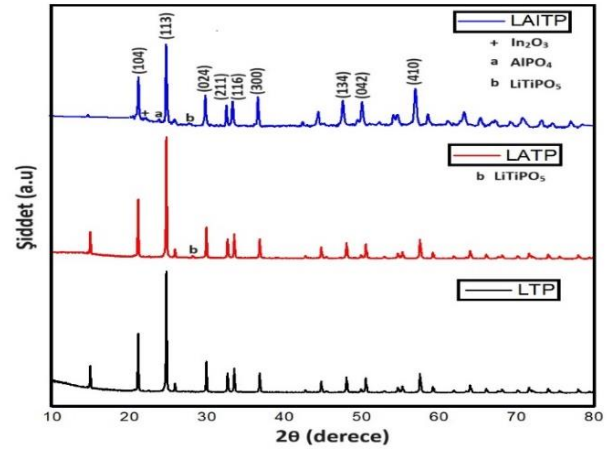
3 Bulgular ve tartışma

3.1 X-ışını toz kırınımı (XRD)

Şekil 3'de LAMP yapısına $x=0.1$ indiyum katkısının XRD kırınım desenleri verilmiştir. XRD grafiğinde LAITP ($x=0.1$) numunesinin Rhombohedral fazda oluşmaktadır. LAITP elektrolitlerinin XRD modellerindeki pikler, **Tablo 1**'de verilen Rietveld analizi ile uzay grubu $R\bar{3}c$ olan NASICON tipi $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) (COD ID: 7222155) rombohedral fazına indekslenmiştir. Bu veriler Match programı yardımıyla analiz edilmiştir. Bu yapılara ait kırınım desenleri genel kristalografi cif dosyalarında ayrı ayrı analiz edilmiştir. **Şekil 3**'te tanımlanan LAMP pikleri, önceki araştırmamızda rapor edildiği gibi 900 °C'de sinterlenen LAMP numunesine karşılık gelmektedir [19]. LAITP örneğinde, In_2O_3 (+), AlPO_4 (a) ve LiTiPO_5 (b) safsızlık fazları gözlenmiş olup, **Tablo 1**'de LAITP numunesinin kristal yapıdaki safsızlık fazları analiz sonuçları verilmiştir. Örneklerde LiTiPO_5 oluşumu, toplu malzemelerdeki fazla fosfora atfedilir [20]. Bu ikincil fazlar,

LAMP'nin iyonik iletkenliğini etkiler. Li^+ kaybı nedeniyle sinterlenmiş LAMP peletinde [21] daha küçük AlPO_4 birim hücrelerinin oluşumu, LAMP seramik peletini yoğunlaştırabilir [22]. Ancak, AlPO_4 'ün varlığı numunelerdeki mutlak Al içeriğini azaltır ve böylece lityum iletkenliğini azaltır. Artan miktarda AlPO_4 , Li^+ tane sınırları boyunca taşınmasını engelleyebilir ve sonuçta genel iyonik iletkenliği azaltabilir. Bu nedenle, yoğunlaştırma ve iyonik iletkenliği dengelemek çok önemlidir. Katı elektrolit malzemelerin iyonik iletkenliği, yoğunlaştırma, AlPO_4 safsızlıkları ve gözeneklilik arasında dikkatli bir denge yoluyla optimize edilebilir [23]. İyonik yarıçapı 0,54 Å olan Al^{3+} , iyonik yarıçapı 0,60 Å olan Ti^{4+} ile karşılaştırıldığında daha küçüktür. Buna karşılık In^{3+} , Ti^{4+} 'den 0,79 Å ile biraz daha büyük bir iyonik yarıçapa sahiptir. **Tablo 1**'de gösterildiği gibi, a kafes parametresi azalırken c kafes parametresi nispeten artmaktadır. Bu da In^{3+} 'ün LAMP sistemi içerisinde Ti^{4+} bölgesine başarılı bir şekilde katıldığını göstermektedir. Hücre hacminde ortaya çıkan artış, lityum iyonlarının transfer hızını artırarak iyonik iletkenliğin iyileşmesine katkıda bulunur.

LAITP numunesinde LiTiPO_5 , In_2O_3 ve AlPO_4 LAITP numunesinin XRD desenleri literatürdeki çalışmalarla uyum içerisindedir [19, 24]. LAMP numunesinin kristalit boyut (D) değerleri **Tablo 2**'de verilmiştir. Kristalit boyut değerleri ortalama 27.0 nm boyutundadır.



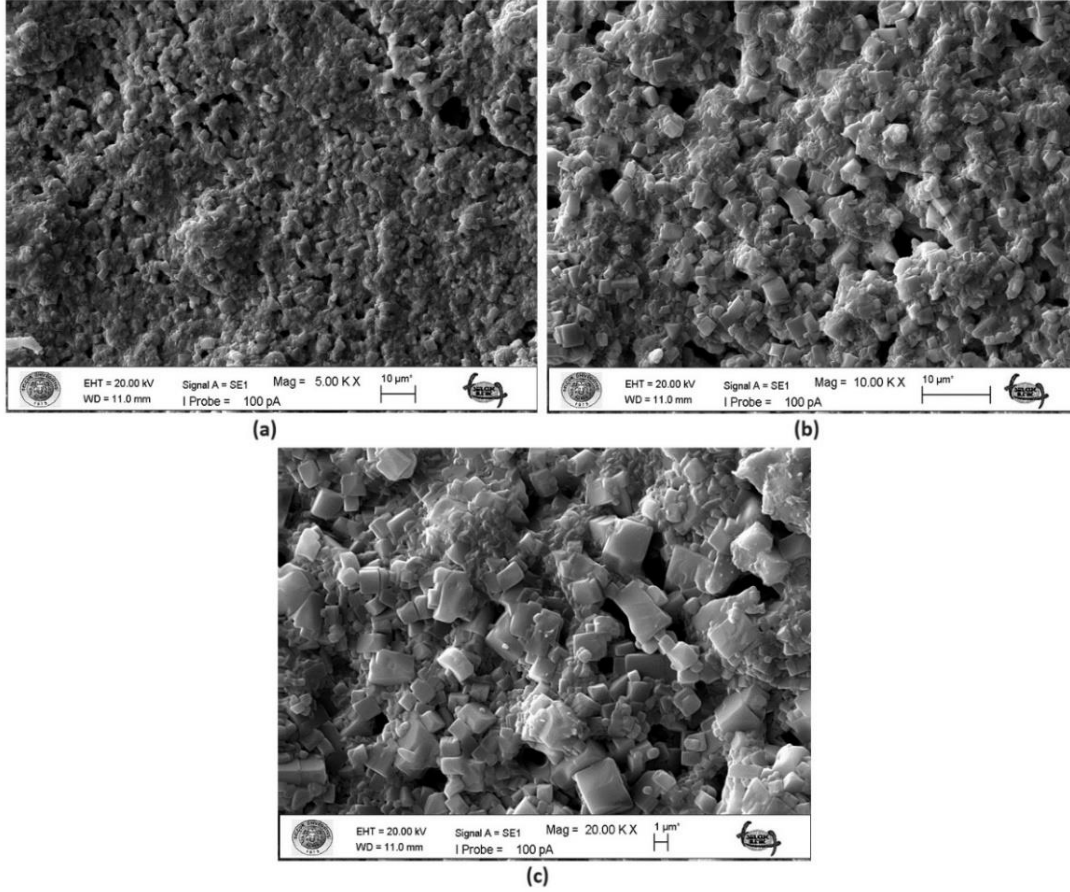
Şekil 3. LAMP ve LAITP katı elektrolitlerin XRD kırınım deseni

Tablo 1. LAITP numunesinin kristal yapı analiz sonuçları

Örnek	Kristal	a	β	γ	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Geometri
LAITP	$\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$	90	90	120	8.454	8.454	20.906	Rhombohedral ($R\bar{3}c$)
	AlPO_4	90	90	90	18.521	32.124	8.400	Monoclinic (Cm:b1)
	LiTiPO_5	90	90	90	7.401	6.375	7.235	Orthorhombic (Pnma)
	In_2O_3	90	90	90	10.12	10.12	10.12	Kübik (I213)
LAMP	$\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$	90	90	120	8.507	8.507	20.843	Rhombohedral ($R\bar{3}c$)
	LiTiPO_5	90.45	91.31	117.19	6.904	7.197	7.903	Triclinic (P-1)

Tablo 2. LAITP numunesi için kristalit boyut (D) değerleri

2θ (°)	21.5	25.15	30.3	33.06	33.85	37.19	48.35	50.88	57.87
hkl	(104)	(113)	(024)	(211)	(116)	(300)	(134)	(042)	(410)
FWHM (rad)x10 ⁻³	0.29	0.26	0.29	0.27	0.30	0.28	0.37	0.37	0.4
D (nm)	28.62	32.0	28.62	30.74	27.68	29.67	22.45	22.45	20.74



Şekil 4. LAITP numunesinin a) 5.00 KX, b) 10.00 KX ve c) 20.00 KX farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri

3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

LAITP katı elektrolitinin morfolojisi malzemelerin elektrokimyasal performansında önemli bir rol oynamaktadır. SEM verilerinden de görülebileceği gibi, LAITP partikülleri hazırlama yöntemlerine bağlı olarak farklı şekillere sahiptir. Şekil 4'te, LAITP peletinin morfolojisini incelemek amacıyla çeşitli büyütmeleleri gösteren taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri sunulmaktadır. Çeşitli büyütmelelerdeki taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri, önceki çalışmalarla tutarlı olarak kübik tanelerle karakterize edilen numunenin mikro yapısını ortaya koymaktadır [19, 25–27]. Görüntüler, minimum gözenekler veya taneler arası bağlantılar ile iyi kristallik ve düzgün parçacık dağılımını göstermektedir. Üretilen LAITP seramik, ortalama partikül boyutu 1 ila 10

µm arasında değişen kompakt bir yapı sergilemektedir. Lityum iyonlarının düzgün dağılımı, hareketleri engellenmediği için yüksek iyonik iletkenliğe katkıda bulunur [28].

3.3 Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

İyonik iletkenlikleri elde etmek için, LATP numunesi için empedans spektrumları Şekil 5'te gösterildiği gibi eşdeğer devresi kullanılarak uydurulmuştur.

Şekil 5'te iç kısmında gösterilen eşdeğer devre kullanılarak uydurulan dirençler Tablo 3'te verilmiştir. Eşdeğer devrenin ilk kısmı tane direncini (R_g), tane sınırını (R_{gb}) ve sabit faz elemanını (CPE) içerir ve eşdeğer devrenin ikinci kısmı CPE'yi, yük transfer direncini (R_{ct}) ve elektrolit-elektrot arayüzünde oluşan iyonların difüzyonuyla ilgili bir terim olan Warburg elemanını (W) içerir.

Tablo 3. LAITP örneği için uyum (fit) değerleri

Örnek	$R_b(\Omega)$	$Q_b(S.s^n)$	$R_{gb}(\Omega)$	$Q_{gb}(S.s^n)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Q_{int}(S.s^n)$	Warburg	χ^2
LAITP	1.686×10^3	7.27×10^{-7}	495.6	2.89×10^{-7}	2.111×10^3	8.22×10^{-4}	8.59×10^{-7}	1.82×10^{-4}

Katı elektrolitin iletkenliğinin belirlenmesinde önemli bir rol oynayan ilk kısım doğrudan katı elektrolit malzemesinin kendisiyle ilgilidir. Bir sonraki kısım, elektrot ve elektrolit arasındaki iyon geçişlerini ifade eden kuyruk kısmını ifade eder. İlk bileşen, eşdeğer devrenin yarım dairesi ile kuyruk bölümünün kesişimi ile ilgilidir ve katı elektrolitin iletkenliğini ve hücrenin iç direncini belirlemekten sorumludur.

Literatürde katı hal sentez yöntemi ile üretilen saf L ATP numunesi iyonik iletkenlik değerleri 10^{-4} - 10^{-7} S cm^{-1} değerleri arasında değişmektedir [29–32]. Önceki araştırmamızda rapor edilen [19] saf L ATP numunesin toplam iyonik iletkenliği 1.3×10^{-3} S cm^{-1} değeri elde edilmiş olup, indiyum katkılı L ATP numunesinin ise toplam iyonik iletkenliği 7.24×10^{-5} S cm^{-1} olarak bulunmuştur. Literatürde bildirilen [33], kalsinasyon yöntemleriyle birleştirilmiş sprey kurutma ile sentezlenen LAITP numunesinin iyonik iletkenlik değeri 1.7×10^{-4} S cm^{-1} değerine yakındır.

azaltılabilir. Daha yüksek iyonik iletkenlik elde etmek için katkılama oranının artırılması, farklı karıştırma hızları (500 ve 600 rpm) ve sinterleme sıcaklıklarının optimize edilmesinin gerekli olacağı düşünülmektedir.

Katı hal pillerle verimliliği artırmayı ve maliyetleri düşürmeyi amaçlayan araştırma ve geliştirmede devam eden çabalarla gelecek enerji depolama sistemleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olacağı düşünülmektedir. Yüksek iyonik iletkenlik elde etme ve katı elektrotlar ile elektrotlar arasında iyi bir temas sağlama gibi teknik zorlukların üstesinden gelme potansiyeline sahip katı hal pilleri, gelecekteki enerji depolama çözümlerinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Bu teknoloji, yalnızca daha uzun sürüş menzilleri ve daha kısa şarj süreleri sağlayarak elektrikli araç endüstrisinde devrim yaratmak için değil, aynı zamanda gelişmiş güvenlik ve güvenilirlikleri nedeniyle yenilenebilir enerji depolama, tüketici elektroniği ve tıbbi cihazlardaki uygulamalar için de umut vaat ediyor. Katı elektrolitlerdeki gelişmeler ülkemizde güncel elektrikli araçlar üzerinde önemli etkiler oluşturabilecektir. Böylelikle bu çalışma mevcut bataryaların yüksek enerji yoğunluğu ve güvenlik eksikliklerinin giderilmesinde önemli bir adım oluşturacaktır.

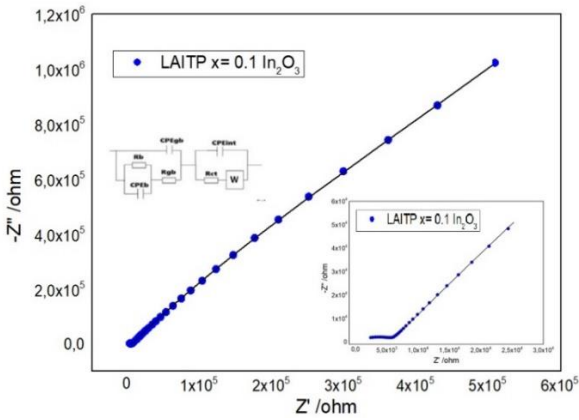
Çıkar çatışması

Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir

Benzerlik oranı (iThenticate): %9

Kaynaklar

- [1] Thangadurai, V., Pinzaru, D., Narayanan, S., Baral, A.K.: Fast solid-state Li ion conducting garnet-type structure metal oxides for energy storage. The journal of physical chemistry letters. 6, 292–299, 2015. <https://doi.org/10.1021/jz501828v>
- [2] Liu, Q., Geng, Z., Han, C., Fu, Y., Li, S., He, Y., Kang, F., Li, B.: Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries. Journal of Power Sources. 389, 120–134, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.019>
- [3] Kumar, B., Scanlon, L.G.: Polymer-ceramic composite electrolytes. Journal of power sources. 52, 261–268, 1994. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02147-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02147-3)
- [4] Tan, S.-J., Zeng, X.-X., Ma, Q., Wu, X.-W., Guo, Y.-G.: Recent advancements in polymer-based composite electrolytes for rechargeable lithium batteries. Electrochemical Energy Reviews. 1, 113–138, 2018. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0011-2>
- [5] Schnell, J., Günther, T., Knoche, T., Vieider, C., Köhler, L., Just, A., Keller, M., Passerini, S., Reinhart, G.: All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries—paving the way to large-scale production.



Şekil 5. LAITP katı elektrolitin Nyquist grafiği ve eşdeğer devresi

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, indiyum katkılı L ATP numunesi ilk kez katı hal sentez yöntemi kullanılarak başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. X-ışını kırınım analizi, L ATP elektrolitinde $LiTiPO_5$, In_2O_3 ve $AlPO_4$ 'ten gelen safsızlık fazlarının varlığını ortaya koyarken, SEM görüntüleri kübik benzeri parçacık yapılarını göstererek istenen yapı ve morfolojinin elde edildiğini doğruladı. Elde edilen toplam iyonik iletkenlik 7.24×10^{-5} S cm^{-1} olarak elde edilmiştir. Literatürde bildirilen değerlere kıyasla daha düşük iyonik iletkenlik göstermesi, yüksek sıcaklıkta kalsinasyon işlemi sırasında Li^+ içeriğinin hafif kütlelerine ve kolay buharlaşmasına bağlanabilir. Ayrıca $AlPO_4$ safsızlık fazının ortaya çıkması, Li^+ iyonlarının tane sınırları boyunca taşınmasını engelleyebilir ve genel iyonik iletkenliği

- Journal of Power Sources. 382, 160–175, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>
- [6] Wu, J., Rao, Z., Cheng, Z., Yuan, L., Li, Z., Huang, Y.: Ultrathin, flexible polymer electrolyte for cost-effective fabrication of all-solid-state lithium metal batteries. *Advanced Energy Materials*. 9, 1902767, 2019. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902767>
- [7] Murata, K., Izuchi, S., Yoshihisa, Y.: An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries. *Electrochimica acta*. 45, 1501–1508, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00365-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00365-5)
- [8] Xu, R.C., Xia, X.H., Zhang, S.Z., Xie, D., Wang, X.L., Tu, J.P.: Interfacial challenges and progress for inorganic all-solid-state lithium batteries. *Electrochimica Acta*. 284, 177–187, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.191>
- [9] Wang, Q., Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J., Chen, C.: Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of power sources*. 208, 210–224, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.03>
- [10] Gao, Z., Sun, H., Fu, L., Ye, F., Zhang, Y., Luo, W., Huang, Y.: Promises, Challenges, and Recent Progress of Inorganic Solid-State Electrolytes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Advanced Materials*. 30, 1705702, 2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201705702>
- [11] Richards, W.D., Miara, L.J., Wang, Y., Kim, J.C., Ceder, G.: Interface stability in solid-state batteries. *Chemistry of Materials*. 28, 266–273, 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>
- [12] Yu, X., Manthiram, A.: Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy & Environmental Science*. 11, 527–543, 2018. <https://doi.org/10.1039/C7EE02555F>
- [13] Tan, D.H., Banerjee, A., Chen, Z., Meng, Y.S.: From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries. *Nature nanotechnology*. 15, 170–180, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0657-x>
- [14] Mariappan, C.R., Yada, C., Rosciano, F., Roling, B.: Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ ceramics. *Journal of Power Sources*. 196, 6456–6464, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.03.065>
- [15] Kumar, B., Thomas, D., Kumar, J.: Space-charge-mediated superionic transport in lithium ion conducting glass–ceramics. *Journal of The Electrochemical Society*. 156, A506, 2009. <https://doi.org/10.1149/1.3122903>
- [16] Liu, J., Liu, T., Pu, Y., Guan, M., Tang, Z., Ding, F., Xu, Z., Li, Y.: Facile synthesis of NASICON-type Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolyte and its application for enhanced cyclic performance in lithium ion batteries through the introduction of an artificial Li₃PO₄ SEI layer. *RSC Advances*. 7, 46545–46552, 2017. <https://doi.org/10.1039/C7RA09335G>
- [17] Waetzig, K., Rost, A., Heubner, C., Coeler, M., Nikolowski, K., Wolter, M., Schilm, J.: Synthesis and sintering of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP) electrolyte for ceramics with improved Li⁺ conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*. 818, 153237, 2020. <https://doi.org/10.1039/C7RA09335G>
- [18] Epp, V., Ma, Q., Hammer, E.-M., Tietz, F., Wilkening, M.: Very fast bulk Li ion diffusivity in crystalline Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ as seen using NMR relaxometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 17, 32115–32121, 2015. <https://doi.org/10.1039/C5CP05337D>
- [19] Öksüzöğlü, F., Ateş, Ş., Özkendir, O.M., Çelik, G., Eker, Y.R., Baveghar, H.: Structure and ionic conductivity of NASICON-type LATP solid electrolyte synthesized by the solid-state method. *Ceramics International*. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.450>
- [20] Siller, V., Morata, A., Eroles, M.N., Arenal, R., Gonzalez-Rosillo, J.C., del Amo, J.M.L., Tarancón, A.: High performance LATP thin film electrolytes for all-solid-state microbattery applications. *Journal of Materials Chemistry A*. 9, 17760–17769, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1TA02991F>
- [21] Arbi, K., Mandal, S., Rojo, J.M., Sanz, J.: Dependence of Ionic Conductivity on Composition of Fast Ionic Conductors Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO₄)₃, 0 ≤ x ≤ 0.7. A Parallel NMR and Electric Impedance Study. *Chem. Mater.* 14, 1091–1097, 2002. <https://doi.org/10.1021/cm010528i>
- [22] Mariappan, C.R., Gellert, M., Yada, C., Rosciano, F., Roling, B.: Grain boundary resistance of fast lithium ion conductors: comparison between a lithium-ion conductive Li–Al–Ti–P–O-type glass ceramic and a Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P₃O₁₂ ceramic. *Electrochemistry Communications*. 14, 25–28, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.022>
- [23] Campanella, D., Krachkovskiy, S., Faure, C., Zhu, W., Feng, Z., Savoie, S., Girard, G., Demers, H., Vijn, A., George, C., Armand, M., Belanger, D., Paoletta, A.: Influence of AlPO₄ Impurity on the Electrochemical Properties of NASICON-Type Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ Solid Electrolyte. *ChemElectroChem*. 9, e202200984, 2022. <https://doi.org/10.1002/celec.202200984>
- [24] Li, J., Liu, C., Miao, C., Kou, Z., Xiao, W.: Enhanced ionic conductivity and electrochemical stability of Indium doping Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Ionics*. 28, 63–72, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04310-8>
- [25] Zhao, E., Guo, Y., Xu, G., Yuan, L., Liu, J., Li, X., Yang, L., Ma, J., Li, Y., Fan, S.: High ionic conductivity Y doped Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*. 782, 384–391, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.183>
- [26] Krasnikova, I.V., Pogosova, M.A., Sanin, A.O., Stevenson, K.J.: Toward Standardization of

- Electrochemical Impedance Spectroscopy Studies of Li-Ion Conductive Ceramics. *Chem. Mater.* 32, 2232–2241, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04899>
- [27] Öksüzoğlu, F., Ateş, Ş., Özkendir, O.M., Çelik, G., Eker, Y.R., Baveghar, H., Basyooni-M. Kabatas, M.A.: The Impact of Boron Compounds on the Structure and Ionic Conductivity of LATP Solid Electrolytes. *Materials.* 17, 3846, 2024. <https://doi.org/10.3390/ma17153846>
- [28] Li, X., Zhou, Y., Tang, J., Zhao, S., Zhang, J., Huang, X., Tian, B.: Optimizing Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ Particle Sizes toward High Ionic Conductivity. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 15, 36289–36300, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c06675>
- [29] Shen, S.-P., Tang, G., Li, H.-J., Zhang, L., Zheng, J.-C., Luo, Y., Yue, J.-P., Shi, Y., Chen, Z.: Low-temperature fabrication of NASICON-type LATP with superior ionic conductivity. *Ceramics International.* 48, 36961–36967, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.264>
- [30] Kwatek, K., Nowiński, J.L.: Electrical properties of LiTi₂(PO₄)₃ and Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolytes containing ionic liquid. *Solid State Ionics.* 302, 54–60, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.020>
- [31] Lin, Y., Luo, N., Quattrocchi, E., Ciucci, F., Wu, J., Kermani, M., Dong, J., Hu, C., Grasso, S.: Ultrafast high-temperature sintering (UHS) of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃. *Ceramics International.* 47, 21982–21987, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.216>
- [32] Gunamony, J., Walle, K.Z., Kotobuki, M.: Influence of mixing technique on properties of Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolyte prepared by the solid-state reaction-A comparison of dry 3D mixing technique with wet ball-milling. *Solid State Ionics.* 410, 116528, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2024.116528>
- [33] Li, J., Liu, C., Miao, C., Kou, Z., Xiao, W.: Enhanced ionic conductivity and electrochemical stability of Indium doping Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries. *Ionics.* 1–10, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11581-021-04310-8>

