

T.C.  
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENERJİ ANABİLİM DALI

KATI HAL LİTYUM İYON BATARYALAR İÇİN  
PEROVSKİT ESASLI KATI ELEKTROLİTLERİN  
GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

RAMİN JAHANGİROV

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZİRAN 2024

MUĞLA

# MUGLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

## Fen Bilimleri Enstitüsü

### TEZ ONAYI

**RAMİN JAHANGİROV** tarafından hazırlanan **KATI HAL LİTYUM İYON BATARYALAR İÇİN PEROVSKİT ESASLI KATI ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU** başlıklı tezinin, 07/06/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Enerji Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

#### TEZ SINAV JURİSİ

Doç. Dr. Gülhan ÇAKMAK (Jüri Başkanı)

İmza:

Enerji Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Berke PİŞKİN (Danışman)

İmza:

Enerji Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Prof. Dr. Esmâ SEZER (Üye)

İmza:

Kimya Anabilim Dalı,  
İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul

#### ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

İmza:

Enerji Anabilim Dalı Başkanı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Berke PİŞKİN

İmza:

Danışman, Enerji Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Doç. Dr. Fatih PİŞKİN

İmza:

İkinci danışman, Enerji Anabilim Dalı,  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla

Savunma Tarihi: 07/06/2024

Tez çalışmam boyunca elde ettiğim verilerin, deneysel çalışmaların ve sonuçların tamamı tarafımdan kişisel olarak toplanmış ve kaydedilmiştir. Ayrıca, bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş tüm orijinal bilgi ve sonuçlara uygun şekilde atıfta bulunulmuştur. Akademik ve bilimsel etik kurallarına tam uyum sağlandığını beyan ederim.

Ramin JAHANGİROV

07/06/2024

(İmza)

## ÖZET

# KATI HAL LİTYUM İYON BATARYALAR İÇİN PEROVSKİT ESASLI KATI ELEKTROLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Ramin JAHANGİROV

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Berke PİŞKİN

İkinci danışman: Doç. Dr. Fatih PİŞKİN

Haziran 2024, 72 sayfa

Bu tez çalışması, yüksek sıcaklıkta güvenilir performans sağlayan katı elektrolitlerin kullanımını artırmak için  $ABO_3$  yapıya sahip perovskit oksitlerinin geliştirilmesini hedeflemektedir. Bunun için  $LiFeO_3$  ailesi perovskit grubu seçilmiş olup A-yer  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ve  $Ce^{3+}$  elementlerle katkılanarak  $Li_xSr_{1-x}FeO_3$ ,  $Li_xBa_{1-x}FeO_3$  ve  $Li_xCe_{1-x}FeO_3$  yapıların  $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$  oranlarda elde edilmesi hedeflenmiştir. Bahsi geçen malzemelerin A yerinde  $Li^+$  iyonlarının taşındığı oktahedral kanalların büyütülmesi ile burada toplam iletkenliğin artırılması amacıyla toplam on beş adet numune, LSF, LBF ve LCF yapılarının 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları sol-jel özelinde Pechini yöntemi ile sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerin tek fazlı kristal yapılarının elde edilmesi amacıyla LSF yapılarının 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları 900 °C, LBF yapılarının 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları 700 °C ve 6 saat kalsinasyonu yapılmıştır. Yapı analizler XRD ile yapılmış olup detayı bir şekilde incelendikten sonra, malzemelerin morfolojik incelenmesi için SEM analizleri yapılmıştır. LSF ve LBF yapılarının 191 kompozisyonlarının tamamen saf üretilmesi ile beraber LSF 371 ve 551 kompozisyonlarında sırasıyla %86,2 ve %80,2 oranında, LBF 371 ve 551 kompozisyonlarında ise sırasıyla %89 ve %78 oranında perovskit yapılar üretilmiş olup elektriksel ölçümler için seçilmiştir. Seçilmiş kompozisyonların elektriksel ölçüm sonuçlarına göre LSF yapılı perovskitlerin toplam iletkenliklerinin LBF yapılı perovskitlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki LSF ve LBF yapıları için en yüksek toplam iletkenlik LSF191 ve LBF191 kompozisyonlarında sırasıyla  $5,43 \times 10^{-5}$  ve  $2,55 \times 10^{-6}$  S/cm olduğu gözlemlenmiştir. Yapısal analizlerden sonra LCF kompozisyonlarında ise perovskit yapısının oluşmadığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Katı Lityum İyon Bataryalar, Katı Elektrolitler, PerovskitOksit, Elektriksel Ölçümler

## ABSTRACT

### DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE-BASED SOLID ELECTROLYTES FOR SOLID STATE LITHIUM ION BATTERIES

Ramin JAHANGIROV

Master's Thesis

Institute of Science and Technology

Department of Energy

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Berke PISKIN

Co-advisor: Assoc. Prof. Dr. Fatih PISKIN

June 2024, 72 pages

This thesis aims to enhance the use of solid electrolytes that ensure reliable performance at high temperatures by developing perovskite oxides with the  $ABO_3$  structure. The selected perovskite family is  $LiFeO_3$ , with doping at the A-site using  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , and  $Ce^{3+}$  elements, targeting the synthesis of  $Li_xSr_{1-x}FeO_3$ ,  $Li_xBa_{1-x}FeO_3$ , and  $Li_xCe_{1-x}FeO_3$  structures at ratios of  $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ , and  $0.9$ . The goal is to increase total conductivity by enlarging the octahedral channels through which  $Li^+$  ions are transported. Fifteen samples, including LSF, LBF, and LCF structures at compositions of 191, 371, 551, 731, and 911, were synthesized using the Pechini sol-gel method. To achieve single-phase crystal structures, the LSF compositions (191, 371, 551, 731, 911) were calcined at  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , while the LBF compositions (191, 371, 551, 731, 911) were calcined at  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 6 hours. Structural analyses were conducted using XRD, and detailed examinations were performed. Additionally, SEM analyses were conducted to investigate the morphology of the materials. The LSF and LBF compositions at 191 were found to be completely pure. In the LSF 371 and 551 compositions, perovskite structures were produced at rates of 86.2% and 80.2%, respectively. For the LBF 371 and 551 compositions, the rates were 89% and 78%, respectively, and these compositions were selected for electrical measurements. Based on the electrical measurement results of the selected compositions, it was determined that the total conductivity of LSF-based perovskites was higher than that of LBF-based perovskites. The highest total conductivity for both LSF and LBF structures was observed in the LSF191 and LBF191 compositions, at  $5.43 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$  and  $2.55 \times 10^{-6}\text{ S/cm}$ , respectively. After structural analyses, it was observed that perovskite structures did not form in the LCF compositions.

**Keywords:** Solid Lithium Ion Batteries, Solid Electrolytes, Perovskite Oxides, Electrical Measurements



Aileme

## ÖNSÖZ

Bu tezdeki araştırmalar, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Enerji Malzemeleri Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmalarımın planlanması, araştırılması ve yürütülmesinde beni destekleyen ve bilgi tecrübelerinden yararlandığım danışmanım, Sayın Doç. Dr. Berke PİŞKİN'e ve ikinci danışmanım Doç. Dr. Fatih PİŞKİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Enerji Malzemeleri Laboratuvarı'nda çalışan ve tez çalışmalarım sırasında yardımcı olan tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tez çalışmaları boyunca bilgi ve yardımlarını esirgemeyen diğer tüm hocalarıma da minnettarlığımı belirtmek isterim.

XRD analizleri için Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Araştırma Laboratuvarları Merkezi'ne ve SEM analizleri için Orta Doğu Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

|                                                                                |      |
|--------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖZET.....                                                                      | iv   |
| ABSTRACT .....                                                                 | v    |
| ÖNSÖZ.....                                                                     | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                              | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                                        | x    |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                                          | xi   |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                                          | xiii |
| 1.GİRİŞ .....                                                                  | 1    |
| 1.1. Lityum İyon Bataryalar .....                                              | 2    |
| 1.2. Katı Elektrolitler .....                                                  | 4    |
| BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ .....                                                 | 7    |
| 2.1 Katı Hal Lityum İyon Batarya .....                                         | 9    |
| 2.2. İnorganik Katı Elektrolitler .....                                        | 10   |
| 2.3. Kompozisyon Tasarımı ve Katkı Elementi Seçimi .....                       | 13   |
| 2.3.1. Lityum lantan titanat esaslı perovskitler .....                         | 14   |
| 2.3.2. A-yer katkılanması için kullanılan malzemelerin araştırılması .....     | 14   |
| 2.3.3. B-yer katkılanması için kullanılan malzemelerin araştırılması .....     | 15   |
| 2.3.4. Diğer araştırılan perovskitler .....                                    | 16   |
| 2.4. Perovskit Malzemelerin Üretimi İçin Kullanılan Yöntemler .....            | 18   |
| 2.4.1. Sol-jel yöntemi.....                                                    | 18   |
| 2.4.2. Pechini yöntemi .....                                                   | 19   |
| BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT.....                                                | 20   |
| 3.1 Perovskitlerin Sentezlenmesi .....                                         | 20   |
| 3.2. Perovskit Oksitlerin Yapısal ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ..... | 22   |
| 3.3. Katı Elektrolit Kompozisyonlarının Peletlenmesi.....                      | 23   |
| 3.4. Peletlenen Malzemelerin Elektriksel Ölçümleri.....                        | 23   |
| BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞIMA .....                                           | 26   |
| 4.1 Malzemelerin Karakterizasyonu.....                                         | 37   |
| 4.1.1 X-ışını kırınımı analizi (XRD) .....                                     | 37   |
| 4.1.1.2. LiBaFeO <sub>3</sub> perovskitlerinin XRD analizleri.....             | 38   |
| 4.1.1.3. LiCeFeO <sub>3</sub> perovskitlerinin XRD analizleri.....             | 39   |

|                                                                                                                         |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.2. A- yer elementlerinin karşılaştırmalı XRD analizleri.....                                                        | 40        |
| 4.1.2.1. LiSrFeO <sub>3</sub> ile LiBaFeO <sub>3</sub> perovskitlerinin grafiklerinin karşılaştırılması ve analizi..... | 40        |
| 4.1.3. LiFeO <sub>2</sub> safsızlık fazının araştırılması .....                                                         | 42        |
| 4.1.4. Yapıların morfolojik incelenmesi .....                                                                           | 44        |
| 4.2. Elektriksel Ölçüm Hesaplamaları ve Sonuçlar.....                                                                   | 46        |
| 4.2.1. LSF yapılarının yüzey direnç ölçümleri ve hesaplamaları .....                                                    | 47        |
| 4.2.2. LBF yapılarının yüzey direnç ölçümleri ve hesaplamaları.....                                                     | 48        |
| <b>BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>                                                                                  | <b>50</b> |
| <b>KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                  | <b>54</b> |
| <b>EKLER.....</b>                                                                                                       | <b>65</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                                                                                    | <b>72</b> |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1. Katı ve sıvı elektrolit içeren bataryaların avantaj ve dezavantajları. ....                                  | 9  |
| Çizelge 2.2. İnorganik katı elektrolit malzemeleri. ....                                                                  | 10 |
| Çizelge 2.3. Oksit, nitrür, sülfür ve polimer bazlı katı elektrolitlerin kıyaslanması. .                                  | 11 |
| Çizelge 2.4. Goldschmidt tolerans faktörüne göre kristal yapılar. ....                                                    | 12 |
| Çizelge 2.5. Katı elektrolit olarak araştırılan perovskit kompozisyonlarının toplam<br>iletkenlik karşılaştırılması. .... | 17 |
| Çizelge 3.1. Sentezlenen numuneler ve kısaltmaları .....                                                                  | 20 |
| Çizelge 3.2. Perovskitlerin sentezlenmesi için gerekli öncül malzemeler ve onların<br>kimyasal formülleri .....           | 21 |
| Çizelge 3.3. İncelenen dört farklı sentez koşulunun bulunduğu sentez çalışmalarına<br>ait veriler. ....                   | 22 |
| Çizelge 3.4 Pelet parametrelerinin seçilmesi .....                                                                        | 23 |
| Çizelge 4.1. Kullanılan elementlerin iyonik yarıçapları. ....                                                             | 26 |
| Çizelge 4.2. Kullanılan yapıların Goldschmidt tolerans faktörü değerleri ve<br>öngörülen kristal yapılar. ....            | 26 |
| Çizelge 4.3. LSF yapılarının Rieltveld analizi sonuçları .....                                                            | 37 |
| Çizelge 4.4. LBF yapılarının Rieltveld analizi sonuçları .....                                                            | 38 |
| Çizelge 4.5. d/s ve d/w değerine göre C(d/s) ve F(w/s) yüzey direnç ve toplam<br>düzeltme faktör değerleri .....          | 47 |
| Çizelge 4.6. Pelet parametreleri ve düzeltme faktör değerleri. ....                                                       | 47 |
| Çizelge 4.7. Yapıların toplam direnç ve iletkenlik hesaplamaları. ....                                                    | 48 |
| Çizelge 4.8. Yapıların toplam direnç ve iletkenlik hesaplamaları. ....                                                    | 49 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Dünyada elektrik enerji üretiminde yenilenebilir ve yenilenemez kaynakların tahmini payı.....                                                                                                                               | 1  |
| Şekil 1.2. Çeşitli bataryaların özellikleri.....                                                                                                                                                                                       | 3  |
| Şekil 1.3. Katı elektrolit türleri .....                                                                                                                                                                                               | 4  |
| Şekil 1.4. İdeal kübik perovskit yapısı, $ABO_3$ . ....                                                                                                                                                                                | 5  |
| Şekil 2.1. Geleneksel LİB’da şarj ve deşarj olayının şematik görünümü .....                                                                                                                                                            | 7  |
| Şekil 2.2. Geleneksel LİB’da termal kaçağın oluşması. ....                                                                                                                                                                             | 8  |
| Şekil 2.3. (a) ve (b) sırasıyla sıvı ve katı bataryaların görsel karşılaştırılmasıdır.....                                                                                                                                             | 9  |
| Şekil 2.4. $ABO_3$ perovskit oksit için A-yer ve B-yer element katkılmasını gösteren periyodik Çizelge .....                                                                                                                           | 13 |
| Şekil 2.5. Sol-jel yöntemi akış şeması .....                                                                                                                                                                                           | 18 |
| Şekil 3.1. Deney akışının görsel şeması.....                                                                                                                                                                                           | 21 |
| Şekil 3.2. Malzemelerin peletlenmesinin şematik görünümü. ....                                                                                                                                                                         | 23 |
| Şekil 3.3. a-platin kaplama, b-pelet ve c-dörtlü çizgili kalıbı göstermektedir. ....                                                                                                                                                   | 24 |
| Şekil 3.4. a) Yüzey direnci ölçümü, b) dört uçlu direncin devre şeması ( $R_w$ , $R_c$ ve $R_s$ sırasıyla tel, temas ve numune dirençlerini göstermektedir).....                                                                       | 24 |
| Şekil 4.1. LSF371, LBF371 ve LCF371 kompozisyonlarının sırasıyla a), b) ve c) resimlerinde pH optimizasyonu. ....                                                                                                                      | 28 |
| Şekil 4.2. LSF371 perovskit oksitin MC’a göre 3 farklı EG oranında a) 1:1, b)1:1,5, c) 1:3 ve her oran farklı 3 kalsinasyon sıcaklığında: 700 °C, 900 °C, 1000 °C 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizleri. ....                 | 29 |
| Şekil 4.3. LBF371 perovskit oksitin toplam MC’a göre 2 farklı EG oranında a) 1:1, b) 1:1,5 ve her oran farklı 3 kalsinasyon sıcaklığında: 700 °C, 900 °C, 1000 °C 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizleri. ....                 | 30 |
| Şekil 4.4. LCF371 perovskit oksitin toplam MC’a göre 3 farklı EG oranında a) 1:1, b) 1:1,5 ve c) 1:3 ve her oran farklı 3 kalsinasyon sıcaklığında: 700 °C, 900 °C, 1000 °C 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizleri. ....       | 31 |
| Şekil 4.5. $Li_xSr_{1-x}FeO_3$ ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) (LSF) yapılarının: a) LSF191, b) LSF371, c) LSF551, d) LSF731, e) LSF911 farklı üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kalsinasyon optimizasyonu. .... | 33 |

|                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.6. $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) (LBF) yapılarının: a) LBF191, b) LBF371, c) LBF551, d) LBF731, e) LBF911 farklı üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kalsinasyon optimizasyonu. .... | 34 |
| Şekil 4.7. $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$ ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) (LCF) yapılarının: a) LCF191, b) LCF371, c) LCF551, d) LCF731, e) LCF911 farklı üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kalsinasyon optimizasyonu. .... | 35 |
| Şekil 4.8. $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ (LSF) ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) yapılarının XRD analizleri.                                                                                                                                       | 38 |
| Şekil 4.9. $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$ (LBF) ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) yapılarının XRD analizleri. ....                                                                                                                                  | 39 |
| Şekil 4.10. $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$ (LCF) ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) yapılarının XRD analizleri. ....                                                                                                                                 | 40 |
| Şekil 4.11. a) LSF191- LBF191, b) LSF371-LBF371, c) LSF551-LBF551, d) LSF731-LBF731, e) LSF911-LBF911 perovskitlerinin A-yer elementlerine göre karşılaştırılmış XRD grafikleri.....                                                                        | 41 |
| Şekil 4.12.a, b. $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ (LSF) ve $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$ (LBF) ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) yapılarının, $\alpha\text{-LiFeO}_2$ safsızlık fazı ile karşılaştırılmalı XRD analizleri. ....            | 42 |
| Şekil 4.13. LİB’da elektronların ve iyonların taşınması .....                                                                                                                                                                                               | 43 |
| Şekil 4.14. a) LBF191, b) LBF371, c) LBF551 kompozisyonlarının SEM görüntüleri. ....                                                                                                                                                                        | 44 |
| Şekil 4.15. a) LSF191, b) LSF371, c) LSF551 kompozisyonlarının SEM görüntüleri. ....                                                                                                                                                                        | 45 |
| Şekil 4.16. LSF (191, 371, 551), $\text{LiFeO}_2$ ve $\text{SrFeO}_3$ yapılarının a) toplam direnç ve b) toplam iletkenlik grafikleri.....                                                                                                                  | 48 |
| Şekil 4.17. LBF (191, 371, 551), $\text{LiFeO}_2$ ve $\text{BaFeO}_3$ yapılarının a) toplam direnç ve b) toplam iletkenlik grafikleri. ....                                                                                                                 | 49 |

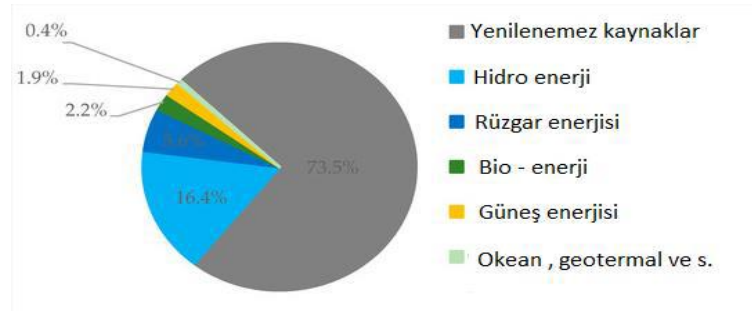
## SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|      |                                    |
|------|------------------------------------|
| LİB  | Lityum iyon batarya                |
| BEDS | Batarya enerji depolama sistemleri |
| EC   | Etil karbonat                      |
| DEC  | Dietil karbonat                    |
| DMC  | Dimetil karbonat                   |
| EMC  | Etil metil karbonat                |
| İKE  | İnorganik katı elektrolit          |
| KPE  | Katı polimer elektrolit            |
| MPa  | Mega Pascal                        |
| Å    | İyonik yarıçap                     |
| AC   | Alternatif akım                    |
| °    | Santigrat derece                   |
| t    | Tolerans faktörü                   |
| V    | Voltaj                             |
| İ    | Akım                               |
| EG   | Etilen glikol                      |
| CA   | Sitrik asit                        |
| pH   | Potansiyel hidrojen                |
| mm   | Milimetre                          |
| cm   | Santimetre                         |
| XRD  | X Işınları Kırınımı                |
| SEM  | Taramalı Elektron Mikroskobu       |
| MC   | Metal katyonu                      |

|            |                                             |
|------------|---------------------------------------------|
| MAUD       | Materials Analysis Using Diffraction        |
| kV         | Kilovolt                                    |
| MPa        | Mega paskal                                 |
| g          | gram                                        |
| Pt         | Platinyum                                   |
| mA         | Miliamper                                   |
| Ry         | Yüzey direnç (resistance)                   |
| Rs         | Yüzey direnç özelliği (resistivity)         |
| Rt         | Toplam yüzey direnç özelliği                |
| $\sigma_t$ | Toplam iletkenlik                           |
| $2\theta$  | Bragg açısı                                 |
| $\Omega$   | Omega                                       |
| F          | Yüzey direnç özelliği için düzeltme faktörü |
| w          | Kalınlık                                    |
| d          | Çap                                         |
| s          | Kaplama şeritler arasındaki mesafe          |

## 1.GİRİŞ

Günümüzde artan hava kirliliği ve doğal kaynakların tükenmesi temiz ve çevre dostu alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesini zorunluluk haline getirmiştir. Bu konuda yoğun çalışmaların olmasıyla birlikte, mevcut araştırmaların odaklandığı yaklaşımların başında batarya sistemleri gelmektedir. Bataryalar uzun yıllardır taşınabilir cihazlarda kullanılmaktayken, otomobil, şebeke depolama gibi daha yüksek enerji gerektiren uygulamalar için geliştirilmeli ve daha verimli hale getirilmesi gerekmektedir (Tarascon ve Armand, 2001). Enerji tüketimi, sürdürülebilirlik ve çevresel etkiler açısından önemli bir konudur, bu nedenle enerjiyi verimli kullanmak ve yenilenebilir kaynaklara yönelmek gereklidir. Son 50 yılda insan nüfusunun iki katına çıkması ile kişi başına düşen elektrik enerji tüketimi 124% artmıştır. Üretilen elektrik enerjisinin büyük bir kısmı petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlarından sağlanmaktadır (Davidson ve Schuwerk, 2021). Belirtilen yenilenemez kaynakların kullanımındaki en büyük dezavantaj enerji dönüşümünün çok düşük olmasıdır. Bunun sonucunda yeniden dönüştürülemeyen enerjinin büyük bir kısmı kullanılmadan harcanmakta ve yanarak karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gibi çevre kirliliğine ve iklim değişikliğine neden olan sera gazlarının oluşmasına sebep olmaktadır (Szetela vd., 2022). Güneş ve rüzgâr gibi çevreye etkisi olmayan yenilenebilir kaynaklar elektrik enerji üretimi sırasında kesintili olması sebebi ile daha az kullanılmaktadır. Dünyada elektrik enerji üretiminde kullanılan yenilenebilir ve yenilenemez kaynakların yüzde oranı Şekil 1.1’ de gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Dünyada elektrik enerji üretiminde yenilenebilir ve yenilenemez kaynakların tahmini payı (Zsiborács vd., 2019).

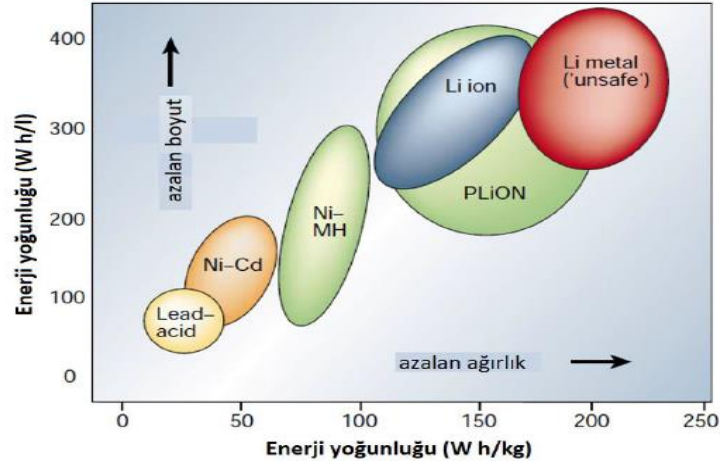
Fosil yakıtlarının kullanımını azaltacak ve çevre dostu olan yenilenebilir kaynakların verimli kullanımını artırarak: bu anlamda elektrikli araçlar, batarya enerji depolama sistemleri (BEDS) gibi büyük sistemlerin geliştirilmesi için elektrik enerjisine olan ihtiyacın karşılanmasına yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Bu noktada bataryalar, yeni nesil araçlar ve BEDS için alternatif enerji iletim mekanizması olma potansiyeline sahiptir (Choi vd., 2021). Yenilenebilir kaynakların verimli kullanımını artırmakla beraber dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları vb. cihazlarda oluşan yanma, patlama gibi güvenlik sorunları sebebinden geliştirilmeleri önem arz etmektedir. Belirtilen bu sistemlerde ve cihazlarda birden çok batarya türleri kullanılmaktadır. Bunlar kurşun asit (Pb-asit), Nikel kadmiyum (Ni-Cd), Nikel metal hidrit (Ni-MH), Lityum iyon bataryalar (LİB) olan ikincil diğer tanımıyla tekrar şarj-edilebilir bataryalardır (Tarascon ve Armand, 2001).

### 1.1. Lityum İyon Bataryalar

LİB'lar diğer ikincil bataryalara göre birçok avantajlarından dolayı daha çok tercih edilmektedir (Yan vd., 2021).

- Yüksek Enerji Yoğunluğu: 100-265 Wh/kg veya 250-670 Wh/L gibi yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Yan vd., 2021).
- Yüksek Güç Sağlama Kapasitesi: Ni-Cd veya Ni-MH gibi teknolojilere kıyasla 3 kat daha yüksek güç sağlar, hatta 3,6 Volt'a kadar (Yan vd., 2021).
- Düşük Kendi Kendine Deşarj Oranı: Diğer ikincil bataryalara göre daha düşük bir kendi kendine deşarj oranına sahiptir, yılda %20'nin altında (Wakihara, 2001).
- Küçük ve Hafif Yapı: Daha küçük boyutlu ve hafif olmalarıyla da avantaj sağlarlar, taşınabilirlik ve kullanım kolaylığı açısından önemli bir özelliktir (Yan vd., 2021).

Şekil 1.2'de görüldüğü üzere, LİB'lar Pb-asit, Ni-Cd ve Ni-MH bataryalarına kıyasla daha yüksek bir enerji yoğunluğuna sahiptir. LİB'lar, üst düzey uygulamalar için daha küçük, daha hafif ve daha ekonomik pil depolama alanı oluşturma konusunda umut verici avantajlar sunmaktadır (Mekonnen vd., 2016).



Şekil 1.2. Çeşitli bataryaların özellikleri (Tarascon ve Armand, 2001).

Lityum, elektropozitivitesi en yüksek ve en hafif metal olması nedeniyle yüksek yoğunluklu enerji depolama sistemlerinin tasarımı için benzersiz bir elementtir. Belirtilen avantajlarından dolayı LİB'lar elektronik cihazlarda, elektrikli arabalarda ve şebeke boyutunda depolamada sıklıkla tercih edilen batarya türüdür (Killer vd., 2020; Chawla vd., 2019). LİB'lar, tipik olarak katot, anot ve elektroliti içeren bir yapıya sahiptir.

Günümüzde, lityum iyon pillerinin anotlarında genellikle grafitten yapılmış karbon kullanılmaktadır. Karbon, lityum iyonlarını içerisine hapsederek depolayabilir ve serbest bırakabilir. Katotlar ise genellikle lityum bazlı metal oksitlerden oluşur; örneğin, lityum kobaltat veya lityum demir fosfat gibi. Katot, lityum iyonlarını içine alarak ve salarak, elektrik akımının akışını oluşturur. Bu pillerin çalışma prensibi, lityum iyonlarının anottan katotta ve tekrar geri dönmesiyle, elektrik akımının üretilmesidir (Ghiji vd., 2020).

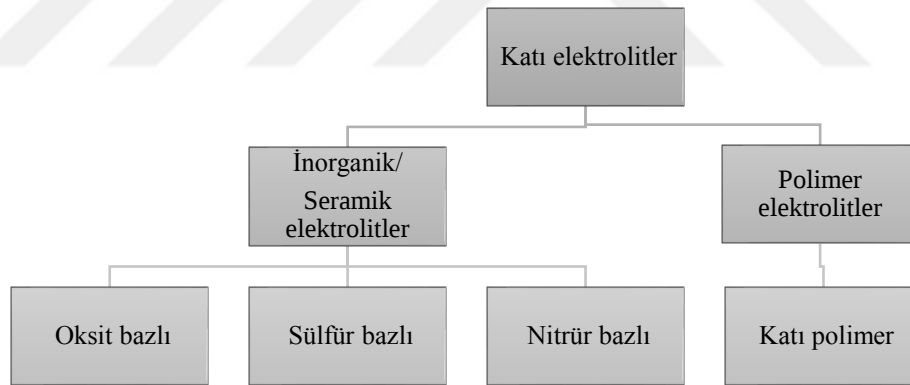
Elektrolitler şarj ve deşarj sırasında  $\text{Li}^+$  iyonlarının anottan katoda ve katottan anoda taşınmasını sağlarlar. LİB'da kullanılan elektrolitler organik (sıvı elektrolitler) ve inorganik (katı elektrolitler) olarak sınıflandırılmaktadır (Armand vd., 2020).

Normal çalışma koşulları altında LİB'da kullanılan sıvı elektrolitler organik çözücülerden etil karbonat (EC), dietil karbonat (DEC), dimetil karbonat (DMC) vb. ve lityum tuzlarından ( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBOB}$  vb.) oluşmaktadır. Sıvı elektrolit kullanılan lityum iyon bataryalar, bir dizi avantajları olmasına rağmen bazı önemli dezavantajlarla da karşı karşıyadır. Bunların başında, sıvı elektrolit kullanılan LİB'ın

yüksek sıcaklıklarda (65 °C) ve 2 V' un altında deşarj edildiğinde potansiyel bozulma risklerinin oluşmasıdır. Bu durum, bataryaların güvenlik risklerini artırabilir ve özellikle yüksek sıcaklıklarda veya hasar durumlarında tehlikeli olabilir. Ayrıca, sıvı elektrolit kullanılan bataryaların içerdikleri sıvı elektrolitin buharlaşması ve sızıntı gibi problemler yaşanabilir, bu da bataryaların performansını ve ömrünü olumsuz yönde etkilemektedir. Bunların yanında sıvı elektrolit kullanılmasından kaynaklı olarak, katı pil teknolojilerine kıyasla büyük boyutlu olmaktadır. Tüm bu dezavantajlar, sıvı elektrolit kullanılan LİB'in güvenlik, dayanıklılık ve kullanım açısından bazı kısıtlamalara sahip olduğunu göstermektedir (Fan vd., 2020). Sıvı elektrolit kullanılan bataryaların belirtilen dezavantajlarının karşısında katı elektrolit kullanılan bataryalara olan ilgi giderek artmıştır (Shi vd., 2017).

## 1.2. Katı Elektrolitler

Katı elektrolitler, inorganik katı elektrolitler (İKE) ve katı polimer elektrolitler (KPE) olmak üzere ikiye ayrılmaktadırlar, Şekil 1.3.



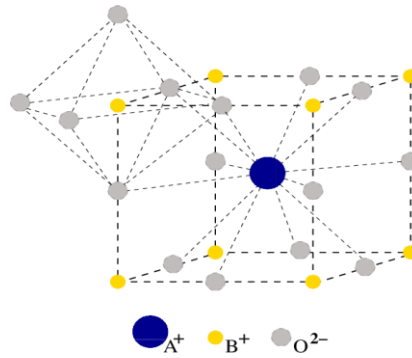
Şekil 1.3. Katı elektrolit türleri (Sen vd., 2021).

LİB'da kullanılan organik sıvı elektrolitlerden farklı olarak, katı elektrolitler geniş çalışma sıcaklığına (-15 ile 60°C çalışma sıcaklığı olan sıvı elektrolitlere kıyasla, katı elektrolit olan bataryalarda -40 ile 150 °C çalışma sıcaklığı) sahiptir. Yüksek iyonik iletkenlik (en az  $10^{-4}$  S/cm) ve mekanik dayanıklılık (30 MPa) katı elektrolit kullanılan bataryalar için en temel gereksinimlerdir (Yue vd., 2016). Bu katı elektrolitler arasında oksit bazlı perovskit tipi inorganik katı elektrolitler, diğer katı elektrolitlere göre yüksek iyonik iletkenlikleri ile ( $10^{-3}$  S/cm) dikkat çekmektedir

(Sen vd., 2021). Termal kararlılığının ve iyonik iletkenliğinin diğer katı elektrolitlere göre yüksek olması ile elektronik iletkenliğinin düşük olması ( $10^{-9}$  S/cm), indirgenme kararlılığı, oksidasyon kararlılığı ve kolay üretimi perovskit-oksit tipi katı elektrolitleri diğer katı elektrolitlerden seçen önemli özelliklerdir. Ancak, geliştirilmesi gereken bazı dezavantajlar da bulunmaktadır. Örneğin, halen geleneksel sıvı elektrolitlere göre düşük iyonik iletkenlik ve tane sınırı direncinin olması (Manthiram vd., 2017). Kısım 2.2’de ve Çizelge 2.3’te detaylı tartışılmıştır.

Oksit bazlı elektrolitler, katı elektrolitler arasında özellikle perovskit yapılarıyla dikkat çekerler. Bu yapılar, yüksek iyonik iletkenlikleri ve termal kararlılıklarıyla ön plana çıkar. Perovskit tipi katı elektrolitlerin geliştirilmesi, katı hal bataryaların performansını artırarak daha güvenli enerji depolama sistemlerinin oluşturulmasında büyük bir potansiyel sunar. Ancak düşük iyonik iletkenlikleri ve tane sınırı dirençlerinin olması geliştirilmesi gereken en önemli eksiklerdendir (Manthiram vd., 2017).

Perovskit oksitler  $ABO_3$  genel formülüne sahiptir. Bu yapıda, kafesin merkezindeki A-yer iyonu genellikle bir alkali metal katyonları, toprak alkali veya nadir toprak elementidir. Kafesin köşelerindeki B-yer geçiş metali ve diğer metal iyonlarından oluşmaktadır. A-yer atomu daha büyük bir katyondur ve oksijen ile 12 bağ oluşturur. B-yer atomu geçiş metal iyonudur ve oksijen ile 6 bağ oluşturur, Şekil 1.4. (Lu ve Li, 2021).



Şekil 1.4. İdeal kübik perovskit yapısı,  $ABO_3$  (Peña ve Fierro, 2001).

Bu tez çalışmasında LİB’da kullanılan, güvenlik sorunu olan sıvı elektrolitlerden güvenilir yüksek çalışma sıcaklığı olan katı elektrolitlere geçiş için perovskit yapıli oksit katı elektrolitlerin geliştirilmesi ve iyonik iletkenliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla  $ABO_3$  perovskit-oksitin A konumunda ( $A_xM_{1-x}$ )  $BO_3$  gibi

farklı iki katyona sahip olan yapısı seçilerek, bu yapıda A-yer atomunun etkisini gözlemlemek için seçilmiş olan  $\text{LiFeO}_3$  aile perovskit yapısında M yer atomları  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Ce}^{3+}$  tercih edilmiştir. Bu kompozisyonlar  $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$  ve  $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$  olacak şekilde,  $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$  oranlarda seçilerek incelenmiştir. Bahsi geçen perovskit katı elektrolitlerin yapısal kararlılıkları araştırılmış ve toplam iletkenlikleri ölçülmüştür.



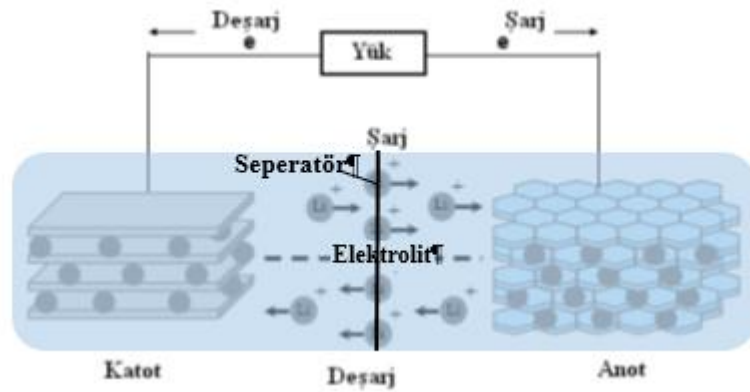
## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Geleneksel LİB'lar pozitif (katot), negatif (anot) elektrotları, bu elektrotlar arasındaki seperatörü ve lityum iyonlarını ileten sıvı elektrolitleri içerir. Deşarj sırasında, lityum iyonları iyonik iletken olan elektrolit ile taşınarak anottan katoda geçerken, aynı şekilde elektronlarda dış devreden anottan katotta taşınır. Şarj sırasında tersinir reaksiyon gerçekleşerek, lityum iyonları katot tarafından serbest bırakılır ve anoda geri döner (Chawla vd., 2019). Şekil 2.1'de geleneksel LİB'in çalışma mekanizması gösterilmiştir.

Tipik katot malzemeleri lityum oksit kimyasal bileşikleri LiMO, örneğin LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi oksitler veya fosfat esaslı LiMPO<sub>4</sub>, örneğin LiFePO<sub>4</sub>, LiMnPO<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub> gibi bileşiklerdir (Fergus, 2010).

Tipik anot malzemeleri olarak grafit (C), lityum titanat (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>), silikon (Si), lityum metal (Li), karbon nanotüpler (CNT) ve grafen (C) LİB'lar için çalışılan anot malzemeleri olmakla beraber günümüzde kullanılan anot malzemesi grafitir (Mohri vd., 1989).

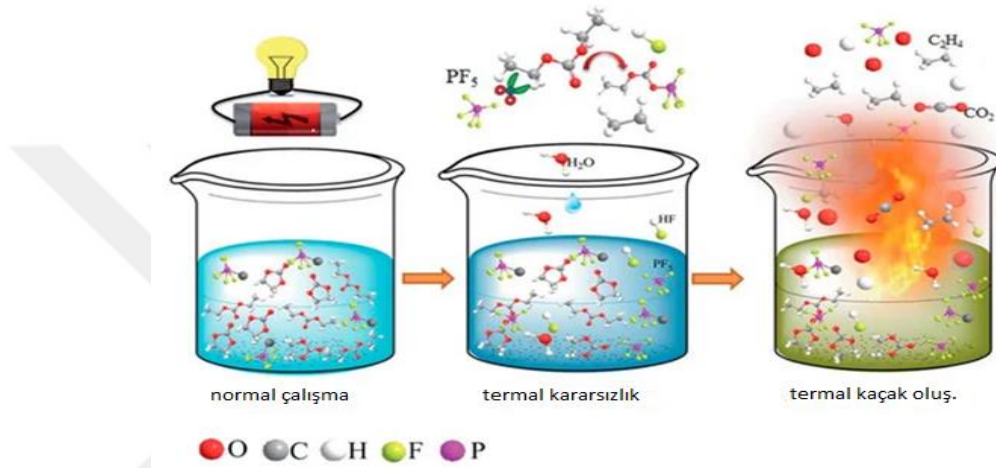
Sıvı elektrolitler, organik çözücüler içinde çözülmüş lityum tuzlarından, örneğin LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub> oluşmaktadır. Tipik bir çözücü, gerekli bir bileşen olarak EC, DMC, DEC ve EMC gibi dialkil karbonatları içerir (Fan vd., 2020).



Şekil 2.1. Geleneksel LİB'da şarj ve deşarj olayının şematik görünümü (Ghiji vd., 2020).

Karbonatların yüksek uçuculuğu ve yanıcılığı bulunmaktadır. Bu nedenle DEC, DMC ve EMC gibi lineer karbonatların yüksek yanıcılık özellikleri, LİB'in temel

güvenlik endişelerinden biridir (Shi vd., 2017). Geleneksel bataryalarda aşırı şarj ve deşarj sırasında oluşan ısı, lityum tuzlarının termal ayrışmasına neden olup sonuçta Lewis asidi,  $PF_5$  oluşturmaktadır. Oluşan Lewis asidi çözücü radikalleri ile reaksiyona girerek büyük miktarda aktif serbest radikallerin yanmasına sebep olup termal kaçağa yol açmaktadır. Termal kaçak sıcaklıkları çok yüksek sıcaklıklara, yaklaşık  $\approx 538$  °C ulaşabilmektedir (Chawla vd., 2019). Bununla beraber termal kaçak zamanı çevre kirliliğine neden olan  $CO_2$  gibi sera gazları da oluşmaktadır, Şekil 2.2.

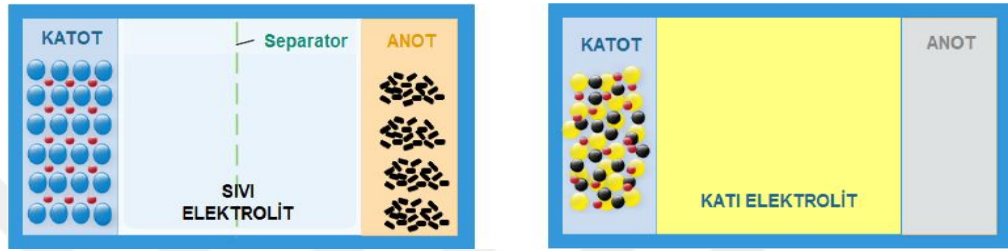


Şekil 2.2. Geleneksel LİB’da termal kaçağın oluşması (Jiang vd., 2018).

Örneğin günümüz önemli uygulamalarından “Tesla Megapack” geleneksel LİB kullanılan BEDS’leri Avustralya’da test aşamasında termal kaçak sonucunda alev almıştır (Alvarez, 2022). Sadece depolama sistemlerinde değil, benzer güvenlik sorunu geleneksel LİB kullanılan elektrikli araçlarda da gözlemlenmiştir (Chawla vd., 2019). LİB’la ilişkili yangın risklerinin olasılığı ve ciddiyeti, son yirmi yılda 300’den fazla yangın veya yangınla ilgili olayın 40 ölümle birlikte rapor edildiği şekilde sunulmuştur (Ghiji vd., 2020). Sonuç olarak, geleneksel LİB’in güvenlik sorunlarının asıl nedeni bu bataryalarda kullanılan sıvı elektrolitlerden kaynaklanmaktadır. LİB’da güvenlik sorunun çözümlenebilmesi için en etkili yöntemlerden biri organik sıvı elektrolitlerden güvenilir katı elektrolitlere geçiş yapılmasıdır (Yao vd., 2019).

## 2.1 Katı Hal Lityum İyon Batarya

Katı hal bataryalar, geleneksel LİB’da bulunan sıvı elektrolit ve separatörün yerini yüksek iyon iletkenliğine sahip katı bir malzeme ile değiştirerek, bataryanın sıvı bileşen içermeyen bir formda oluşturulmasıdır (Yue vd., 2016). Şekil 2.3’te geleneksel ve katı elektrolit kullanılan LİB’in şematik karşılaştırılması yapılmıştır. Burada katı hal bataryaların gelenekselden farkı, sıvı elektrolit yerine katı elektrolit kullanılmasıdır.



Şekil 2.3. (a) ve (b) sırasıyla sıvı ve katı bataryaların görsel karşılaştırılmasıdır (Kızılaslan, 2020).

Bu değişiklik, katı elektrolitlerin fiziksel şok, suyla temas ve kısa devre gibi zorlu koşullarda alev almasına karşı güvenli olmalarını sağlar (Sun vd., 2019). Bu durum, üretim işlemlerini kolaylaştırırken tasarım çeşitliliğini artırmaktadır (Gellert vd., 2015).

Sıvı elektrolitler, yüksek iyonik iletkenlikleri ve yüksek kapasiteli elektrotlarla mükemmel temas sağlayarak LİB’da hala baskındır. Ancak, yüksek sıcaklıkta sızıntı ve hızlı deşarj gibi sorunlar yaşayabilirler, Çizelge 2.1. Bu nedenle, güvenlik endişeleri göz önüne alındığında, sıvı elektrolitlerin yanıcı olmayan katı elektrolitlerle değiştirilmesi gerekli olduğu düşünülmektedir (Manthiram vd., 2017).

Çizelge 2.1. Katı ve sıvı elektrolit içeren bataryaların avantaj ve dezavantajları (Jiang vd., 2018).

| Elektrolit Türleri             | Avantajlar                                                                                                         | Dezavantajlar                                                                  |
|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Sıvı elektrolit kullanılan LİB | -Yüksek iyonik iletkenlik ( $1,15 \times 10^{-2}$ S/cm).<br>-Yüksek kapasiteli elektrotlarla kusursuz temas alanı. | -Yüksek sıcaklıkta termal kaçak sorunu.<br>-Kendiliğinden hızlı deşarj sorunu. |
| Katı elektrolit kullanılan LİB | -Daha yüksek güvenlik düzeyi sağlar.                                                                               | -Sıvılara göre düşük iyonik iletkenlik ( $10^{-3}$ S/cm).                      |

## 2.2. İnorganik Katı Elektrolitler

İnorganik katı elektrolitler, genellikle sülfür, oksit ve nitrür esaslı olup, kristal yapılarının sunduğu avantajlar sayesinde lityum iyonlarının hızlı hareketine imkân tanıyan kristal veya amorf yapıya sahip sistemlerdir. Bu yapıların yüksek iyonik iletkenlik göstermesi, temelde kristal yapılarının oluşturduğu şekil sonucunda, lityum iyonlarının hareketine olanak sağlayan tünelsi yapıların, boşlukların varlığıyla gerçekleşir. Bu boşluklar lityum iyonların rahatça hareket edebilmesi için birbiriyle ilişkili ve enerjisi benzer olan şekilde düzenlenmelidir (Goodenough vd., 1976).

İnorganik katı elektrolitlerin LİB’da kullanımı, 1990’lı yıllarda lityum fosfor oksinitrür (LiPON) malzemesinin uygulaması ile başlamıştır (Dudney, 1992). Bu dönemden itibaren, perovskit-oksit, sodyum süper iyonik iletkenler (NASICON), sülfür ve garnet tipi gibi çeşitli inorganik katı elektrolitler geliştirilmiştir (Inaguma vd., 1993). Oksit esaslı katı elektrolitler, amorf ve kristalin formda orta düzeyde iyonik iletkenlik ( $\sim 10^3$ - $10^5$  S/cm) ve elektrokimyasal dayanım sergileyen malzemelerdir, Çizelge 2.2 (Fergus, 2010). Oksit esaslı katı elektrolitler havaya ve neme karşı daha az duyarlı olma eğilimindedirler (Vadhva vd., 2021).

**Çizelge 2.2. İnorganik katı elektrolit malzemeleri (Manthiram vd., 2017).**

| Katı elektrolit türü | Yapı      | Malzeme                                                                  |
|----------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------|
| Sülfür esaslı        | Kristalin | $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$                                |
|                      |           | $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$                                     |
|                      | Amorf     | $x\text{Li}_2\text{S}:(1-x)\text{Al}_2\text{S}_3$                        |
|                      |           | $x\text{Li}_2\text{S}:(1-x)\text{P}_2\text{S}_5$                         |
| Oksit esaslı         | Kristalin | Perovskit: $\text{Li}_3x\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$                   |
|                      |           | Garnet: $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$                 |
|                      |           | NASICON: $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x(\text{Ge,Ti})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ |
|                      | Amorf     | LISICON: $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)$                         |
|                      |           | $x\text{Li}_2\text{O}:(1-x)\text{SiO}_2$                                 |
| Nitrür esaslı        | Kristalin | $\text{Li}_3\text{N}$                                                    |
|                      | Amorf     | LiPON                                                                    |

Katı elektrolitler arasında perovskit-oksit tipi katı elektrolitleri diğerlerinden ayıran özellikler şöyle sıralanabilir (Sun vd., 2019):

- Yüksek iyonik iletkenlik (LLTO –  $1,53 \times 10^{-3}$  S/cm)
- Düşük elektronik iletkenlik ( $10^{-9}$  S/cm)
- Termal kararlılık
- Kolay üretim

**Çizelge 2.3. Oksit, nitrür, sülfür ve polimer bazlı katı elektrolitlerin kıyaslanması (Boyano vd., 2020; Manthiram vd., 2017; Wu vd., 2023).**

| Özellikler                                   | Perovskit-oksit Elektrolitler | Nitrür Bazlı Elektrolitler      | Sülfür Bazlı Elektrolitler      | Polimer Elektrolitler           |
|----------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| İyonik İletkenlik ( $S \cdot cm^{-1}$ )      | Yüksek ( $10^{-3}$ )          | Orta ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$ )  | Orta ( $10^{-6}$ - $10^{-5}$ )  | Orta ( $10^{-4}$ - $10^{-3}$ )  |
| Elektronik İletkenlik ( $S \cdot cm^{-1}$ )  | Düşük ( $10^{-9}$ )           | Orta ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$ )  | Orta ( $10^{-5}$ - $10^{-6}$ )  | Düşük ( $10^{-8}$ - $10^{-7}$ ) |
| Termal Kararlılık ( $^{\circ}C$ )            | Yüksek ( $>800^{\circ}C$ )    | Orta ( $400$ - $800^{\circ}C$ ) | Orta ( $400$ - $800^{\circ}C$ ) | Orta ( $400$ - $800^{\circ}C$ ) |
| Kolay Üretim                                 | Evet                          | Orta                            | Orta                            | Evet                            |
| Tane Sınırı Direnci Dezavantajı ( $\Omega$ ) | Var ( $10^5$ - $10^6$ )       | Var ( $10^5$ - $10^6$ )         | Var ( $10^5$ - $10^6$ )         | Düşük ( $10^4$ - $10^5$ )       |

Perovskitler, ilk olarak 1839'da Rusya'nın Ural Dağları'nda Gustav Rose tarafından keşfedilmiştir. Adını, keşfi yapan Rus mineralog Van Perovski'den almıştır. Perovskitin kristal yapısı ise Victor Goldschmidt tarafından 1926 yılında gerçekleştirilen tolerans faktörleri üzerine yapılan çalışma sırasında tanımlanmıştır (Sato vd., 2016). Perovskit oksitlerin kübik, ortorombik, hekzagonal ve s. gibi farklı kristal yapıları mevcuttur (Peña ve Fierro, 2001).

Goldschmidt tolerans faktörü, iyonik yarıçaplar esas alınarak kristal yapıların teorik olarak öngörülebileceği bir denklemle ifade edilir. Çizelge 2.4'te Goldschmidt tolerans faktörünün farklı değer aralıklarına sahip olduğu ve bu değerlerin hangi kristal yapıların oluşma ihtimalleri belirtilmiştir. Perovskit oksitlerin oluşması öngörülen kristal yapıları Denklem (2.1) kullanılarak hesaplanabilmektedir.

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

Denkleme göre,  $r_A$ , A-yer katyonunun iyonik yarıçapını,  $r_B$  ise B-yer katyonunun iyonik yarıçapını ve  $r_O$  ise oksijenin iyonik yarıçapını temsil eder. Goldschmidt yaklaşımıyla, A-yer atomunun iyonik yarıçapı B-yer atomuna oranla belirgin şekilde büyükse, Goldschmidt tolerans faktörü 1,00'den büyüktür ve olası kristal yapı hekzagonal şekilde oluşmaktadır. Eğer yapıda A ve B yer katyonları ideal

boyutlardaysa, Goldschmidt tolerans faktörü 0,90-1,00 aralığında değişir ve olası kristal yapı ise kübik perovskit yapı olmaktadır. A yeri katyonu, A yeri katyonuna göre oldukça küçük olduğunda, tolerans faktörü  $t$ , 0,71-0,90 aralığında olmakta ve olası kristal yapı ortorombik/eşkenar dörtgen yapı olarak adlandırılan çarpık kübik perovskit yapı olmaktadır. Diğer taraftan, A ve B yeri katyonlarının iyonik yarıçapları birbirine yakınsa, tolerans faktörü  $t$ , 0,71'den küçük olmaktadır ve perovskit yapı elde edilmemektedir, Çizelge 2.4. (Megaw, 1946).

**Çizelge 2.4. Goldschmidt tolerans faktörüne göre kristal yapılar (Liu vd., 2009).**

| Goldschmidt Tolerans Faktörü ( $t$ ). | Yapı                       | Açıklama                                        | Örnek                                                            |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| ( $t > 1$ )                           | Hekzagonal veya Tetragonal | A katyonu çok büyük veya B katyonu çok küçük.   | BaNiO <sub>3</sub> , BaTiO <sub>3</sub> ( $t=1,0617$ )           |
| ( $0,9 < t < 1$ )                     | Kübik                      | A ve B katyonları ideal boyutta.                | SrTiO <sub>3</sub>                                               |
| ( $0,71 < t < 0,9$ )                  | Ortorombik / Rombohedral   | A katyonları B katyonu aralıklarına sığmıyor.   | GdFeO <sub>3</sub> (Ortorombik), CaTiO <sub>3</sub> (Ortorombik) |
| ( $t < 0,71$ )                        | Farklı yapılar             | A ve B katyonları benzer iyon yarıçapına sahip. | İlmenit (FeTiO <sub>3</sub> , Trigonal)                          |

0,90 ile 1,00 arasındaki değerler, ideal kübik perovskit koşullarını sağlar. Ancak, bu aralığın dışında kalan bileşikler de vardır ve kararlı bir kübik perovskit yapısına sahip değildir (Assirey, 2019).

Perovskit oksit tipi katı elektrolitler, oda sıcaklığında  $1,53 \times 10^{-3}$  S/cm lityum iyon iletkenliği sergilese de hala yaygın olarak kullanılan EC/DEC da çözünmüş LiPF<sub>6</sub> sıvı elektrolit kadar,  $1,15 \times 10^{-2}$  S/cm yüksek iyonik iletkenlik göstermemektedir (Takada, 2013).

### 2.3. Kompozisyon Tasarımı ve Katkı Elementi Seçimi

ABO<sub>3</sub> perovskit yapısında A ve B altı ve on iki oksijen koordineli katyon yeridir ve bu yerlere farklı elementler yerleştirilebilir (Albrecht vd., 2016).

A-yer büyük iyon yarıçapına sahip katyonlar tarafından konuma oturabilirken, B-yer küçük iyon yarıçapına sahip katyonlar tarafından konuma oturabilir (J. Lu vd., 2018). A-yer katyonları, nadir toprak elementleri ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  vb.), alkali metal katyonları ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ve  $\text{Cs}^+$ ) ve alkalın toprak metal katyonlarından ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , ve  $\text{Ba}^{2+}$  vb.) oluşmaktadır. B-yer katyonları ise, geçiş metali iyonlarından ( $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  vb.) oluşmaktadır, Şekil 2.4.

|    |    |                                                                                                                                                                                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |    |  |  |
|----|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|--|--|
| 3  | 4  | <div><div>Alkali metaller - A</div><div>Toprak alkali metaller - A</div><div>Nadir toprak elementleri - A</div><div>Geçiş metaller - B</div><div>Diğer metaller - B</div></div> |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |    |  |  |
| Li | Be |                                                                                                                                                                                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |    |  |  |
| 11 | 12 |                                                                                                                                                                                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 13  |     |     |     |    |  |  |
| Na | Mg |                                                                                                                                                                                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     | Al  |     |     |     |    |  |  |
| 19 | 20 | 21                                                                                                                                                                              | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 31  | 32  |     |     |    |  |  |
| K  | Ca | Sc                                                                                                                                                                              | Ti  | V   | Cr  | Mn  | Fe  | Co  | Ni  | Cu  | Zn  | Ga  | Ge  |     |     |    |  |  |
| 37 | 38 | 39                                                                                                                                                                              | 40  | 41  | 42  | 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  | 50  | 51  |     |    |  |  |
| Rb | Sr | Y                                                                                                                                                                               | Zr  | Nb  | Mo  | Tc  | Ru  | Rh  | Pd  | Ag  | Cd  | In  | Sn  | Sb  |     |    |  |  |
| 55 | 56 | 57                                                                                                                                                                              | 72  | 73  | 74  | 75  | 76  | 77  | 78  | 79  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  |    |  |  |
| Cs | Ba | La                                                                                                                                                                              | Hf  | Ta  | W   | Re  | Os  | Ir  | Pt  | Au  | Hg  | Tl  | Pb  | Bi  | Po  |    |  |  |
| 87 | 88 |                                                                                                                                                                                 | 104 | 105 | 106 | 107 | 108 | 109 | 110 | 111 | 112 | 113 | 114 | 115 | 116 |    |  |  |
| Fr | Ra |                                                                                                                                                                                 | Rf  | Db  | Sg  | Bh  | Hs  | Mt  | Ds  | Rg  | Cn  | Nh  | Fl  | Mc  | Lv  |    |  |  |
|    |    |                                                                                                                                                                                 | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  | 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  | 71 |  |  |
|    |    |                                                                                                                                                                                 | Ce  | Pr  | Nd  | Pm  | Sm  | Eu  | Gd  | Tb  | Dy  | Ho  | Er  | Tm  | Yb  | Lu |  |  |

**Şekil 2.4. ABO<sub>3</sub> perovskit oksit için A-yer ve B-yer element katkılamaasını gösteren periyodik Çizelge (Bare vd., 2023).**

Perovskit yapısında,  $O^{2-}$  oksijen iyonları ise, A ve B metal iyonlarıyla bir arada düzenlenir, metal iyonlarının çevresinde oktaedrik (sekiz yüzlü) bir düzen oluşturur (Bare vd., 2023).

Perovskitler, oksijen miktarını değiştirirken bile yapısal kararlılığını koruyabilen ve düşük sıcaklıklarda sentezlenebilen malzemelerdir (Chueh ve Haile, 2010). Sentezleme süreçlerindeki A-yer ve B-yer katkılamasındaki esneklik sayesinde geniş bir kompozisyon çeşitliliği sunmaktadırlar. Katkılanan elementler, malzemenin iletkenlik özelliğini etkileyen oksijen boşluk mekanizmasını ortaya çıkarmaktadır. Buna kıyasla katkısız oksitlerde iç kusur miktarı ve oksijen boşluğu genellikle düşüktür (Poulsen, 2000). Katkılamanın temel amacı katı elektrolitlerin iletkenlik ve stabilite gibi özelliklerini geliştirmektir (Yang ve Wu, 2022).

Perovskit oksitlerde, Li-iyonlar A-bölgesindeki boşlukta oktahedral kanallar yoluyla göç eder (Sun vd., 2019). Perovskit oksitlerin iyonik iletkenliklerinin iyileştirilmesi için stratejiler vardır; bunlar  $\text{Li}^+$  konsantrasyonunu artırmak, A-yer boşluğu konsantrasyonunu artırmak, lityum iyon taşıma kanallarının boyutunu genişletmektedir (Lu ve Li, 2021).

### 2.3.1. Lityum lantan titanat esaslı perovskitler

Katı elektrolit olarak araştırılan perovskit oksitlerden lityum lantan titanat esaslı perovskitler oda sıcaklığında  $1,53 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  yüksek iyonik iletkenlikleri ve  $4,53 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  toplam iletkenlikleri sebebiyle en çok çalışılan malzeme gurubu olarak belirtilmiştir (Lu ve Li, 2021).

Lityum lantan titanat esaslı (LLTO) katı elektrolitleri, katkılanması  $\text{La}_{2/3} \text{TiO}_3$  den türetilir. Burada bir  $\text{La}^{3+}$  ve üç  $\text{Li}^+$  kame etmektedir. Dolayısıyla bu malzemenin formülü  $\text{Li}_{3x} \text{La}_{2/3-x} \text{TiO}_3$  şeklinde yazılabilir (Harada, 1998).

LLTO iki farklı kristal yapıya sahiptir; kübik ve tetragonal (Inaguma vd., 1995). Tetragonal yapıya sahip LLTO malzemesinin  $1,99 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  iyonik iletkenliği ve  $4,53 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  toplam iletkenliği, kübik yapıya sahip LLTO'nun  $1,53 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  iyonik iletkenliği ve  $1,5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  toplam iletkenliğinden daha büyüktür.

Ham vd. (2015), yaptıkları çalışmada kimyasal çözelti biriktirme yöntemiyle hazırlanan amorf yapıda LLTO malzemesinin  $\sim 10^{-8} \text{ S/cm}$  değerinde düşük iyonik iletkenliğe sahip olduğunu belirtmişlerdir.

LLTO yapısının dezavantajı ise metalik lityumda veya grafit anotlarda  $\text{Ti}^{4+}$ 'ün  $\text{Ti}^{3+}$ 'e indirgenmesine maruz kalabilir, bu da elektronik iletkenliğin artmasına ve dolayısıyla katı hal batarya sisteminin kısa devre yapmasına neden olmaktadır (Chen, 2001).

### 2.3.2. A-yer katkılanması için kullanılan malzemelerin araştırılması

$\text{La}_{2/3-x} \text{M}_{3x} \text{TiO}_3$   $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  elementleri arasında lityumun küçük iyonik yarıçapından dolayı iyonik iletkenliği artırmaktadır. LLTO yapısında  $\text{Li}^+$ 'nın taşınması için kristal yapıda uygun bir kanal boyutuna ihtiyacı vardır. LLTO kristal yapısında oluşan  $\text{TiO}_6$  oktahedronun yarattığı kanal boyutunun  $\text{Li}^+$  iletimi üzerinde

çok önemli bir etkisi vardır (Belous, 2001). Bununla beraber, LLTO yapısında yapı oluşumu ve  $\text{Li}^+$  iletkenliği, Li eklenti oranından önemli derecede asılıdır (Guo vd., 2017).

Farklı çalışmalarda,  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$  bileşiğine  $x=0,10$  oranından yüksek oranlarda Li eklentisinde iyonik iletkenliğin ve toplam iletkenliğin azalma eğiliminde olduğu, parabol tipi davranışlara sahip olduğu belirtilmiştir (Inagmua vd., 1994; Ruiz, 1998).

Lee vd. (2019), LLTO yapısında A-yer eklentisinde Y katkı elementinin LLTO kristal yapısının bozulmasına neden olmadığı belirtilmiştir. AC empedans analizi ile LLYO'nun artan kübik faz oranına bağlı olarak,  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $9,51 \times 10^{-4}$  S/cm değerinde LLTO'a göre düşük iyonik iletkenlik ve  $8,03 \times 10^{-5}$  S/cm toplam iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Nd katkılı LLTO malzemesinde de benzer etkiler gözlemlenmiştir (Teranishi vd., 2013).

Yapılan bir diğer çalışmada ise LLTO yapısında A-yerine daha büyük iyon yarıçapına sahip  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Ba}^{2+}$  elementleri katkılادığında, LLTO'nun  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $1,5 \times 10^{-3}$  S/cm iyonik iletkenliğinin ve bununla beraber  $4,84 \times 10^{-4}$  S/cm değerinde toplam iletkenliğinin arttığı görülmüştür. Bu durumun  $\text{Li}^+$  taşıma kanallarının boyutunun genişlemesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (D. Lu vd., 2019; Teranishi vd., 2014).

### 2.3.3. B-yer katkılanması için kullanılan malzemelerin araştırılması

Al ve Nb, Ga ve Nb elementlerinin, LLTO yapısında B-yerine ortak katkılanması ile oda sıcaklığında her iki malzemede iyonik iletkenlik değeri  $\sim 10^{-3}$  S/cm değerinden  $\sim 10^{-5}$  S/cm değerine kadar azalmıştır. Bu düşüşün sebebi her iki yapıda safsızlık fazının oluşmasıdır (Fortalnova vd., 2006).

Al katkılı LLTO malzemesi, BO bağının güçlenmesi ve AO'nun zayıflamasından kaynaklanan,  $25^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $1,1 \times 10^{-3}$  S/cm yüksek bir iyonik iletkenlik ve  $3,23 \times 10^{-4}$  S/cm toplam iletkenlik değerlerini almıştır (Thangadurai ve Weppner, 2000). Buna rağmen katkısız LLTO yapısında iyonik ( $1,53 \times 10^{-3}$  S/cm) ve toplam iletkenlik ( $4,53 \times 10^{-4}$  S/cm) değerleri daha yüksektir.

Hu vd. (2018), araştırmalarında Ge katkılı LLTO malzemelerinde elektrokimyasal stabilitenin arttığı bununla beraber oda sıcaklığında  $3,6 \times 10^{-4}$  S/cm değerinde iyonik

iletkenlik ve  $1,2 \times 10^{-5}$  S/cm değerinde toplam iletkenliğin gelişmesini belirtmişlerdir, ancak bu gelişim yine de LLTO iletkenliklerinden daha azdır (Hu vd., 2018).

LLTO yapısına diğer katkılanan Mg, Mn, W ve Ru elementlerinin oda sıcaklığında iyonik iletkenlikleri sırasıyla  $2,1 \times 10^{-4}$ ,  $1,9 \times 10^{-4}$ ,  $7,3 \times 10^{-4}$ ,  $5,2 \times 10^{-5}$  S/cm değerlerinde olduğu belirtilmiştir. Bu iyonik iletkenlik değerlerinin her biri, Al katkılı ve katkısız LLTO yapısının sırasıyla  $1,1 \times 10^{-3}$ ,  $1,53 \times 10^{-3}$  S/cm iyonik iletkenlik değerlerinden daha dūřuktur (Thangadurai ve Weppner, 2000).

#### 2.3.4. Diğer araştırılan perovskitler

Yüksek elektrokimyasal performansı açısından en çok çalışılan perovskitler arasında lityum stronsiyum tantal (LSTO) perovskitler de yer almaktadır (Maruyama vd., 2008).

Inada vd. (2014), Zr katkılı  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Zr}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  yapısında safsızlığın azalması ile iyonik iletkenliğin 27°C sıcaklıkta  $3,5 \times 10^{-4}$  S/cm ve toplam iletkenliğin  $2,7 \times 10^{-4}$  S/cm değerlere sahip olduğu belirtilmiştir.

Huang vd. (2016), araştırmalarında Hf elementinin eklendiği  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  yapısının 25°C sıcaklıkta  $3,8 \times 10^{-4}$  S/cm toplam iletkenliğinin Zr elementine göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Çünkü Hf elementi Zr elementine göre perovskit yapısında daha kararlıdır.

Benzer şekilde B-yerinde Ti ve Sn elementleri kullanılarak araştırılan  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ti}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  ve  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Sn}_{3/4}\text{Ta}_{1/4}\text{O}_3$  perovskit yapılarının 15°C sıcaklıkta toplam iletkenlik değerleri sırasıyla  $2,6 \times 10^{-4}$  S/cm ve  $0,46 \times 10^{-4}$  S/cm olduğu belirlenmiştir. Sn içeren perovskit yapısının Ti ve diğer katkılanan Hf, Zr elementlerine göre dūřuk toplam iletkenliğinin sebebi, bu yapıda oluşan  $\text{SnO}_2$  safsızlığından kaynaklanmaktadır (Kong vd., 2018).

Yu vd. (2016), bir diğer yapılmış olan çalışmada ise B-yerinde Ta elementi yerine Nb elementi kullanılarak  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Zr}_{3/4}\text{Nb}_{1/4}\text{O}_3$  perovskit yapısının toplam iletkenliğinin 30°C sıcaklıkta  $2,00 \times 10^{-5}$  S/cm olduğu belirtilmiştir.

Hf elementinin eklendiği  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Hf}_{3/4}\text{Nb}_{1/4}\text{O}_3$  perovskit yapısında, 30°C sıcaklıkta toplam iletkenlik değerinin  $2,91 \times 10^{-5}$  S/cm olduğu belirlenmiştir. Zr katkılıya

kıyasla Hf elementi katkısı belirtilen yapıda daha kararlı olduğu belirlenmiştir (Kong vd., 2017).

Bahsi geçen perovskit yapılarında, Ta elementi olan yapıların, Nb içeren yapılara göre iyonik ve toplam iletkenliğinin bir büyüklük düzeyi daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, perovskit yapısında Ta-O bağının Nb-O bağından daha güçlü olmasından kaynaklanmaktadır (Kong vd., 2018).

Kimura vd. (2016), çalışmalarında Ta-eklentisi olan LSTO yapılarında  $\text{SrTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  farklı safsızlık fazlarının oluştuğunu ve bu fazların iyonik iletkenliği kötü etkilediğini belirtmişlerdir. Bununla beraber Ta içeren perovskitler Li metal ve grafit anotla temas halindeyken hala kararsızdır (J. Lu ve Li, 2018). Bu dezavantajlar B bölgesinde Ta elementi kullanılmasını engellemektedir.

Literatürde, çeşitli perovskit formülasyonları katı elektrolit olarak çalışılmıştır ve Çizelge 2.5'te önemli bulgular özetlenmiştir.

**Çizelge 2.5. Katı elektrolit olarak araştırılan perovskit kompozisyonlarının toplam iletkenlik karşılaştırılması.**

| Kompozisyon                                                                                 | Kristal yapı        | Toplam iletkenlik (S/cm)        | Referans                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------------|--------------------------|
| $\text{Li}_{0.25}\text{La}_{0.583}\text{TiO}_3$                                             | Tetragonal          | 20 °C'de $4,53 \times 10^{-4}$  | (J. Lu ve Li, 2021).     |
| $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$                                              | Kübik               | 20 °C'de $1,5 \times 10^{-5}$   | (Harada, 1998).          |
| $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.36}\text{TiO}_3$                                              | Tetragonal          | 25 °C'de $1,8 \times 10^{-5}$   | (Harada, 1998).          |
| $\text{La}_{0.56}\text{Li}_{0.33}\text{TiO}_3$                                              | Amorf               | 25 °C'de $5,25 \times 10^{-8}$  | (Xiong vd., 2011).       |
| $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$                  | Kübik               | 25 °C'de $0,968 \times 10^{-6}$ | (Ulusoy vd., 2018).      |
| $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$                               | Kübik               | 25 °C'de $2,78 \times 10^{-5}$  | (Yu vd., 2019).          |
| $\text{Li}_{0.43}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_{0.95}\text{Ge}_{0.05}\text{O}_3$                | Kübik               | 25 °C'de $1,2 \times 10^{-5}$   | (Hu vd., 2018).          |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$                   | Kübik               | 25 °C'de $1,23 \times 10^{-5}$  | (Lu vd., 2020).          |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{0.3625}\text{La}_{0.05}\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$ | Kübik               | 30 °C'de $3,33 \times 10^{-5}$  | (Lu vd., 2018).          |
| $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Hf}_{0.25}\text{Nb}_{0.75}\text{O}_3$             | Kübik               | 30 °C'de $2,91 \times 10^{-5}$  | (Kong vd., 2017).        |
| $\text{Li}_{0.225}\text{La}_{0.625}\text{Al}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$                | Tetragonal          | 20 °C'de $3,23 \times 10^{-4}$  | (J. Lu ve Li, 2021).     |
| $(\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56})_{1.005}\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$      | Tetragonal          | 25 °C'de $2,25 \times 10^{-4}$  | (Le vd., 2015).          |
| $\text{Li}_{15/56}\text{Sr}_{1/16}\text{La}_{15/28}\text{TiO}_3$                            | Kübik ve tetragonal | 25 °C'de $4,84 \times 10^{-4}$  | (J. Lu ve Li, 2021).     |
| $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.46}\text{Y}_{0.1}\text{TiO}_3$                                | Kübik               | 25 °C'de $8,03 \times 10^{-5}$  | (Lee vd., 2019).         |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_{3/4}\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$                   | Kübik               | 30 °C'de $> 10^{-4}$            | (Chen, 2004).            |
| $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$                   | Kübik               | 30 °C'de $3,09 \times 10^{-4}$  | (J. Lu ve Li, 2018).     |
| $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Hf}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$             | Kübik               | 30 °C'de $3,37 \times 10^{-4}$  | (Kong vd., 2017).        |
| $\text{LiSr}_{1.65}\text{Ti}_{1.3}\text{Ta}_{1.7}\text{O}_9$                                | Kübik               | 30 °C'de $4,9 \times 10^{-5}$   | (Thangadurai vd., 1999). |
| $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Ti}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$             | Kübik               | 15 °C'de $2,60 \times 10^{-4}$  | (Kong vd., 2018).        |

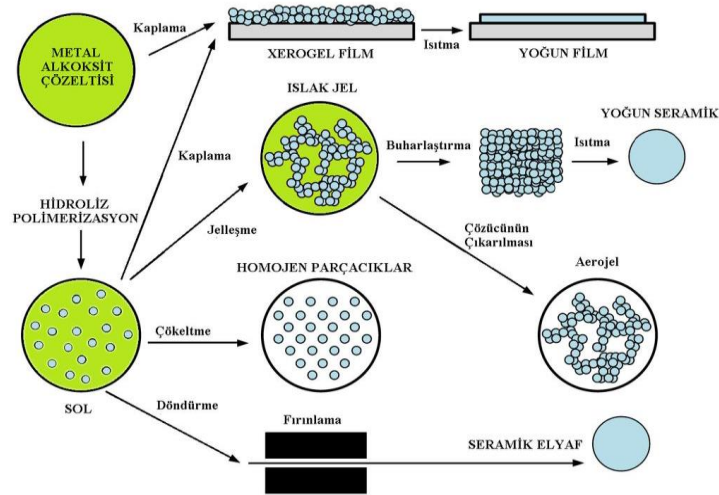
## 2.4. Perovskit Malzemelerin Üretimi İçin Kullanılan Yöntemler

### 2.4.1. Sol-jel yöntemi

Perovskit oksitlerin sentezinde farklı yöntemler kullanılmasına rağmen, sol-jel yöntemi temel yöntemlerden biridir. Sol-jel sentezi, bir sıvı veya gaz fazındaki bir öncü maddeye bir çözücü içinde bir metal veya metal bileşiği ekleyerek katı bir jel oluşumuna yol açan bir kimyasal sentez yöntemidir (Galceran vd., 2007).

Perovskitlerin sol-jel yöntemi ile hazırlanması için tipik bir süreç: İlk adım, metal tuzlarını içeren bir çözelti hazırlamaktır. Bu çözelti, perovskit malzemenin hazırlanacağı metal tuzlarını içerir. Daha sonra, bu çözelti, organik bir asit ve bir alkollü çözücü ile karıştırılır. Karışım, bir süre boyunca homojen bir jel haline gelene kadar karıştırılır. Jel, bir etüvde yavaşça ısıtılarak içerisindeki suyun bir kısmının buharlaşması sağlanır. Kısmen kurumuş jel, son olarak yüksek sıcaklıkta bir fırında ısıtılarak kristalize bir perovskit malzemesi elde edilir (Navas vd., 2021).

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi ilk olarak ince tanecikler ve polimerlerin oluşmasıyla sol (çözelti) elde edilir, sonrasında takip eden reaksiyonlar sonucunda jel oluşur.



Şekil 2.5. Sol-jel yöntemi akış şeması (Bokov vd., 2021).

#### 2.4.2. Pechini yöntemi

Perovskit sentezi için oldukça kullanışlı olan bir başka yöntem ise sol-jel özelinde Pechini yöntemidir. Sol-jel yöntemi, çeşitli kimyasalların kullanımıyla hem sıvı hem de katı bir çözelti oluşturmak için kullanılır. Pechini yönteminde ise metal nitratlar ve şelatlama ajanı olarak sitrik asit, etilen glikol gibi maddeler kullanılır. Pechini yöntemi, homojen ve ince dağılımlı oksit malzemelerin oluşumu ve homojen bir dağılım ile sentez koşuluna bağlı olarak farklı parçacık boyutlarında malzemelerin elde edilmesini sağlayan bir yöntemdir (Crespo vd., 2023).

Sitrik asit ve etilen glikolü metal tuzlarına veya nitrat çözeltisine ekleyerek sentez aşamaları gerçekleştirilir. Sitrik asidin eklenmesi metal katyonları ile kompleksler oluşturarak yapıların düzenli oluşumuna yardımcı olan homojen bir yapı sağlar (Voicu vd., 2012). Etilen glikol solvent olarak değil, bir polimerleştirici ajan ve jel oluşturucu olarak işlev görür. Oluşan polimerler sonucunda çözelti viskozitesini artırarak jel oluşumunu destekler (Zarei vd., 2019).

## BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

### 3.1 Perovskitlerin Sentezlenmesi

Bu çalışmada Sol-jel özelinde Pechini metodu kullanılarak sentezlenen  $ABO_3$  yapısındaki  $(Li_xM_{1-x})FeO_3$  ( $x= 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ ;  $M=Sr, Ba, Ce$ ) perovskit oksitler, Çizelge 3.1’de tezin bundan sonraki kısımlarında kullanılacak kısaltmaları ile verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen numuneler ve kısaltmaları

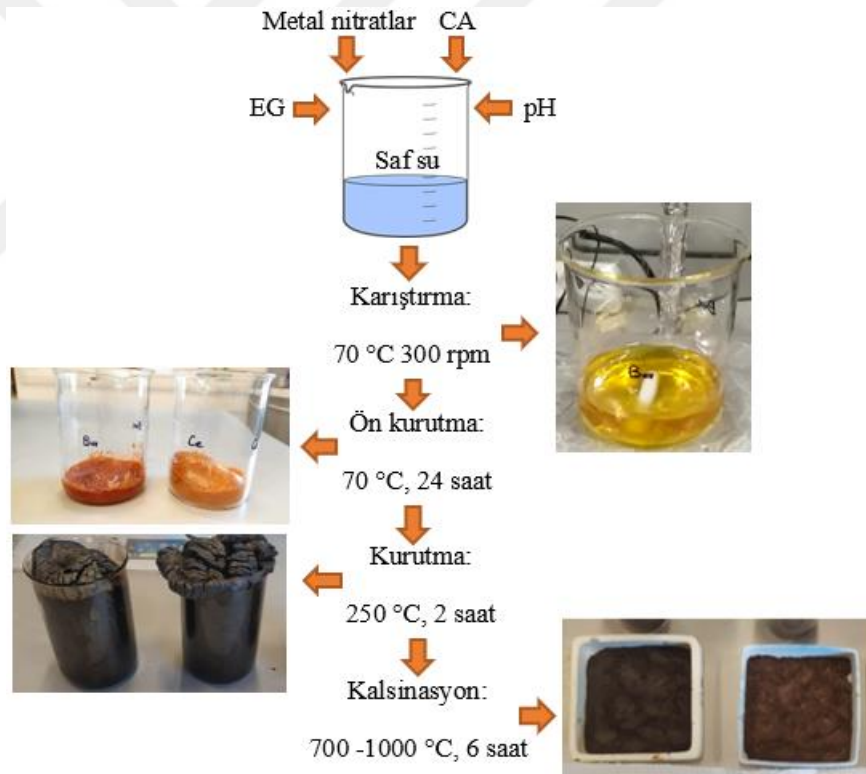
| Perovskit yapılı oksit  | Kısaltma | Perovskit yapılı oksit  | Kısaltma | Perovskit yapılı oksit  | Kısaltma |
|-------------------------|----------|-------------------------|----------|-------------------------|----------|
| $Li_{0,1}Sr_{0,9}FeO_3$ | LSFe191  | $Li_{0,1}Ba_{0,9}FeO_3$ | LBFe191  | $Li_{0,1}Ce_{0,9}FeO_3$ | LCFe191  |
| $Li_{0,3}Sr_{0,7}FeO_3$ | LSFe371  | $Li_{0,3}Ba_{0,7}FeO_3$ | LBFe371  | $Li_{0,3}Ce_{0,7}FeO_3$ | LCFe371  |
| $Li_{0,5}Sr_{0,5}FeO_3$ | LSFe551  | $Li_{0,5}Ba_{0,5}FeO_3$ | LBFe551  | $Li_{0,5}Ce_{0,5}FeO_3$ | LCFe551  |
| $Li_{0,7}Sr_{0,3}FeO_3$ | LSFe731  | $Li_{0,7}Ba_{0,3}FeO_3$ | LBFe731  | $Li_{0,7}Ce_{0,3}FeO_3$ | LCFe731  |
| $Li_{0,9}Sr_{0,1}FeO_3$ | LSFe911  | $Li_{0,9}Ba_{0,1}FeO_3$ | LBFe911  | $Li_{0,9}Ce_{0,1}FeO_3$ | LCFe911  |

Perovskit oksitlerin üretilmesi için, gerekli elementlerin (Li, Sr, Ba, Ce, Fe) başlangıç malzemeleri olarak yüksek saflıkta (%99,5 ve üzeri) nitrat formundaki tuzları kullanılmıştır. Çizelge 3.2’de yer alan elementlerin nitratlı tuzları, istenilen bileşime göre hesaplanan miktarlarda bir beher içerisine eklenerek deiyonize su ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltiye, toplam metal katyonuna (MC) göre 1.5:1 molar oranda sitrik asit (CA) (%99,5’in üzerinde) eklenerek 70°C’de 300 rpm’de 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra etilen glikol (EG) (%99,8) farklı kompozisyonlara göre optimize edilerek 1 ve 1.5 molar oranlarda çözeltiye eklenerek aynı sıcaklıkta 30 dakika daha karıştırılmıştır. Karıştırma işleminin sonunda beklenen jelleşmiş solüsyon ~ 24 saat 70°C’de tutularak içerisindeki suyun tamamen uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kalıntı organik bileşenleri ve tuzları uzaklaştırmak için 250 °C’de 2 saat tutularak numunelerin kurutma işlemi tamamlanmıştır. Daha sonra kurumuş malzeme havan ile öğütülerek tamamen toz haline getirilmiştir. Tüm bu süreç özet olarak Şekil 3.1’ de gösterilmiştir. Son olarak perovskitlerin kristal yapılarının elde edilmesi için, bu bileşiklerde kullanılan  $Li^+$  iyonunun 1000 °C ve yüksek sıcaklıklarda buharlaşmasını dikkate alarak ve bileşime bağlı olarak 700-

1000 °C sıcaklık ve 6 saat öncül deneyler ile bir sıcaklık ve zaman parametresi seçilerek kalsine edilmiştir.

**Çizelge 3.2. Perovskitlerin sentezlenmesi için gerekli öncül malzemeler ve onların kimyasal formülleri**

| Kimyasal Madde               | Formül                                                    | Saflıklar (%)      |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------|
| Lityum nitrat hidrat         | $\text{Li}(\text{NO}_3) \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$     | %99,99 Alfa Aesar  |
| Baryum nitrat                | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$                                | %99,95 Alfa Aesar  |
| Stronsiyum nitrat            | $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$                                | ≥99 % Carlo Erba   |
| Seryum nitrat heksahidrat    | $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$      | %99,99 Alfa Aesar  |
| Demir nitrat nanohidrat      | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$      | %99,99 Alfa Aesar  |
| Sitrik asit mono hidrat (CA) | $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | ≥99,5 % Carlo Erba |
| Etilen glikol (EG)           | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$                          | ≥99,5 % Carlo Erba |
| Amonyum solüsyon             | $\text{NH}_3$                                             | 25%                |



**Şekil 3.1. Deney akışının görsel şeması**

Sentez çalışmalarında bağlayıcı olarak CA (≥99,5%) kullanılmış, nitrat tuzlarının su içerisindeki çözünürlüğünü artırmak amacıyla ise EG (≥99,5%) tercih edilmiştir. EG'in etkisi ve ayrıca pH etkisinin değerlendirilmesi için, pH değeri düzenlenmiş (pH=7.5) ve kontrolsüz bırakılmış (pH≤1,00) karşılaştırmalı sentezler

gerçekleştirilerek deney parametreleri optimize edilmiştir. Sentezlerde, çözelti pH ayarlaması amonyum solüsyonu (25%) eklenerek sağlanmıştır. Yapılmış olan bu çalışmada, istenilen saflıkta LSF ve LBF oksitlerinin sentezlenebilmesi için dört farklı deney koşulu teyit edilmiş ve seçilen deney koşulları Çizelge 3.3’ te özetlenmiştir.

**Çizelge 3.3. İncelenen dört farklı sentez koşulunun bulunduğu sentez çalışmalarına ait veriler.**

| Optimize edilen sentez parametreleri                                               | Kompozisyon     |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1, (pH≤1,00)         | -               |
| Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1, (pH=7,5)          | -               |
| Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1,5, (pH=7,5)        | -               |
| Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 3, (pH=7,5)          | -               |
| <b>Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1,5, (pH=7,5)</b> | Sr katkılı için |
| <b>Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1, (pH=7,5)</b>   | Ba katkılı için |
| <b>Kalsinasyon sıcaklığı, süresi = 900°C, 6 saat</b>                               | Sr katkılı için |
| <b>Kalsinasyon sıcaklığı, süresi = 700°C, 6 saat</b>                               | Ba katkılı için |

Dört farklı koşul altında gerçekleştirilen sentezlerin sonucunda elde edilen oksit malzemeler, hedeflenen tek fazlı kristal yapının elde edilebilmesi için 700°C, 900°C ve 1000°C sıcaklıklarında kalsine edilmiştir. Bu kompozisyonlar yapılan yapısal karakterizasyon analizleri sonrasında Sr katkılı bileşikler için optimum deneysel parametrelerin “toplam MC =1.0, CA = 1.5, EG= 1,5, (pH=7.5), 900°C 6 Saat” uygun, Ba katkılı bileşikler için optimum deneysel parametrelerin “toplam MC=1.0, CA = 1.5, EG= 1, (pH=7.5), 700°C 6 Saat” uygun olarak belirlenmiştir.

### 3.2. Perovskit Oksitlerin Yapısal ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Perovskit oksitlerin kristal yapısının analizi için Cu-K $\alpha$  radyasyonlu Bragg-Brentano geometrisi kullanılarak X-Işını Difraksiyonu (XRD, Bruker D8 Advance) yöntemi tercih edilmiştir. XRD desenleri, 2°/dakikalık bir tarama hızında toplanmış ve bu desenlerin oranları Rietveld analiz yazılımı (MAUD ver. 2.79) kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen perovskit oksitlerin morfolojisi, Nova NanoSEM 430 modeli ile taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir, inceleme zamanı 20 kV hızlandırma voltajı seçilmiştir.

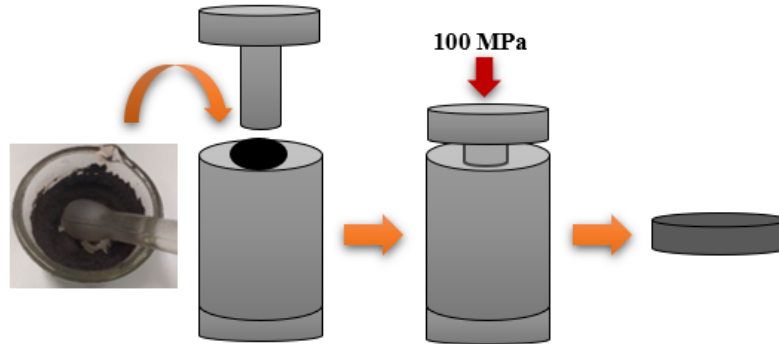
### 3.3. Katı Elektrolit Kompozisyonlarının Peletlenmesi

Elde edilen malzemeler  $\varnothing$  19 mm olan paslanmaz  $\chi$ elik kalıp kullanılarak 10-100 MPa basın $\chi$  altında hidrolik pres kullanılarak preslenmiştir. Daha sonra peletlenen malzemelerin dayanıklılığına göre parametreler seçilmiştir. Malzemelerin peletlenmesi zamanı parametrelerin seçilme süreci izelge 3.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.4 Pelet parametrelerinin seçilmesi

| Kalıp<br>apı, mm | Basınç,<br>MPa | Pelet kalınlığı,<br>mm | Malzeme<br>miktarı, g | Dayanıklılık     |
|-------------------|----------------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 19                | 10             | 3                      | 2                     | Dayanıksız       |
| 19                | 20             | 2,8                    | 2                     | Dayanıksız       |
| 19                | 30             | 2,7                    | 2                     | Dayanıksız       |
| 19                | 40             | 2,6                    | 2                     | ok az dayanıklı |
| 19                | 50             | 2,4                    | 2                     | Az dayanıklı     |
| <b>19</b>         | <b>100</b>     | <b>2</b>               | <b>2</b>              | <b>Dayanıklı</b> |

Seçilmiş olan parametrelerde malzemelerin peletlenmesinde kullanılmıştır. şekil 3.2'de belirtildiği gibi kalıp ayarlanmış ve havan kullanılarak iyice öğütülmüş 2 gram katı elektrolit malzemesi kalıp içerisine dökülmüştür. Daha sonra hidrolik pres kullanılarak 100 MPa basınçta, tek seferde peletlenmiş ve yüzeylerinin kaplanması için hazır hale getirilmiştir.

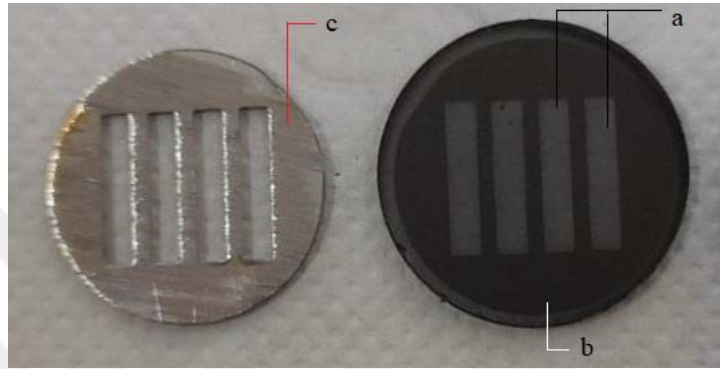


şekil 3.2. Malzemelerin peletlenmesinin şematik görünümü.

### 3.4. Peletlenen Malzemelerin Elektriksel  l mleri

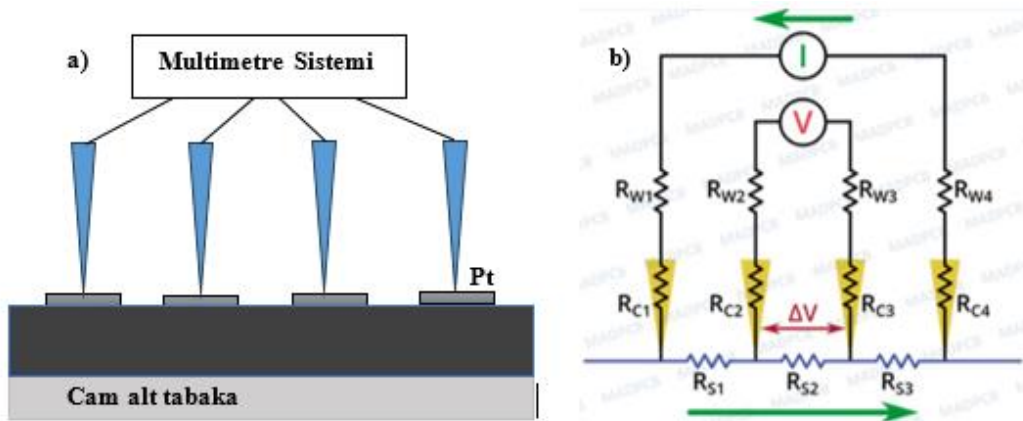
Peletlenen malzemelerin elektriksel ölçümlere tabi tutulabilmesi için, her bir peletin tek tarafı platinyum (Pt) ile kaplanmıştır. Platinyum çok iyi bir elektrik iletkenidir.

Peletlerin yüzeyini platin ile kaplayarak, düşük dirençli bir katman oluşturulmuştur. Platinyumla kaplama ölçüm sırasında temas direncini minimize etmektedir. Peletler kaplama cihazında yoğunluğu  $21.45 \text{ g/cm}^3$  ve kaplama akını  $50 \text{ mA}$  seçilerek iki buçuk dakika süre yaklaşık  $100 \text{ nm}$  platinyum kaplanmıştır. Burada ilk olarak yüzey direnci ölçümleri için seçilmiş olan düzlem içi (in-plane) yönteminde, dört uçlu direnç (four probe) kullanıldığı için kaplama zamanı buna uygun olarak, peletle aynı çapta olan dörtlü çizgili kalıplar kullanılmıştır, Şekil 3.3.



Şekil 3.3. a-platin kaplama, b-pelet ve c-dörtlü çizgili kalıbı göstermektedir.

Dört uçlu direncin bağlı olduğu (DAQ6510 Keithley) multimetre sistemi ile numunelerin her birinin yüzey dirençleri ölçülmüştür. Ölçüm öncesinde ölçüm hassasiyeti için yüzey temizliği yapılmıştır. Şekil 3.4 (a)'da gösterildiği gibi dört uçlu direnç, pelet üzerindeki kaplama çizgilerine uygun olacak şekilde yerleştirilmiştir. Numuneler cam alt tabaka üzerine koyularak izole edilmiştir ve kenarlara temas etmemesine dikkat edilmiştir. Şekil 3.4 (b)'de yüzey direnç teorisi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. a) Yüzey direnci ölçümü, b) dört uçlu direncin devre şeması ( $R_W$ ,  $R_C$  ve  $R_S$  sırasıyla tel, temas ve numune dirençlerini göstermektedir) (Bindu vd., 2022).

Cihaz fonksiyonu 4-uçlu direnç (4-wire resistance) seçilerek, her bir numunenin 100 saniye boyunca toplam 50 ölçümü yapılmıştır. Sonuçların gerçeğe daha yakın olması için bu 50 değerin ortalaması alınmıştır. Bununla beraber cihazda ortam sıcaklığı ölçümü de ayarlanarak, direnç ile aynı anda ölçüm başlatılmıştır. Kısım 4.2’de olduğu gibi elde edilen yüzey dirençlerinin ( $R_y$ ), toplam dirence ( $R_t$ ) daha sonra toplam iletkenliğe ( $\sigma_t$ ) çevrilmesi hesaplanmıştır.



## BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞIMA

Pechini yöntemi ile ( $\text{Li}_x\text{M}_{1-x}$ )  $\text{FeO}_3$  yapısında  $\text{M}=\text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce}$  elementleri seçilerek  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$  ve  $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$  olacak şekilde  $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$  oranlarda perovskit oksitler sentezlenmiştir.

$\text{ABO}_3$  yapısındaki A ve B yer elementleri periyodik tablodan, A-yerinde büyük iyonik yarıçaplı elementler ve B-yerinde ise daha küçük iyonik yarıçapa sahip element seçilmiştir. Böylelikle A-yerinde  $\text{Li}^+$  taşındığı oktahedral kanalların genişlemesi hedeflenmiştir.

Sentezlenecek olan perovskit oksitlerin olası kristal yapıları Goldschmidt tolerans faktörü ile beklenen perovskit yapıları belirlenmiştir. Bunun için yapılan hesaplamada kullanılan elementlerin yarıçapları Çizelge 4.1’de, hesaplanmış tolerans faktör değerleri ise Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Kullanılan elementlerin iyonik yarıçapları (Shannon, 1976).

| A-yer atomları |         |                   | B-yer atomu |         |                   |
|----------------|---------|-------------------|-------------|---------|-------------------|
| İyon           | Yük (+) | İyonik yarıçap(Å) | İyon        | Yük (+) | İyonik yarıçap(Å) |
| Li             | 1       | 0,59              |             |         |                   |
| Ce             | 3       | 1,34              |             |         |                   |
| Sr             | 2       | 1,44              | Fe          | 3       | 0,58              |
| Ba             | 2       | 1,61              |             |         |                   |

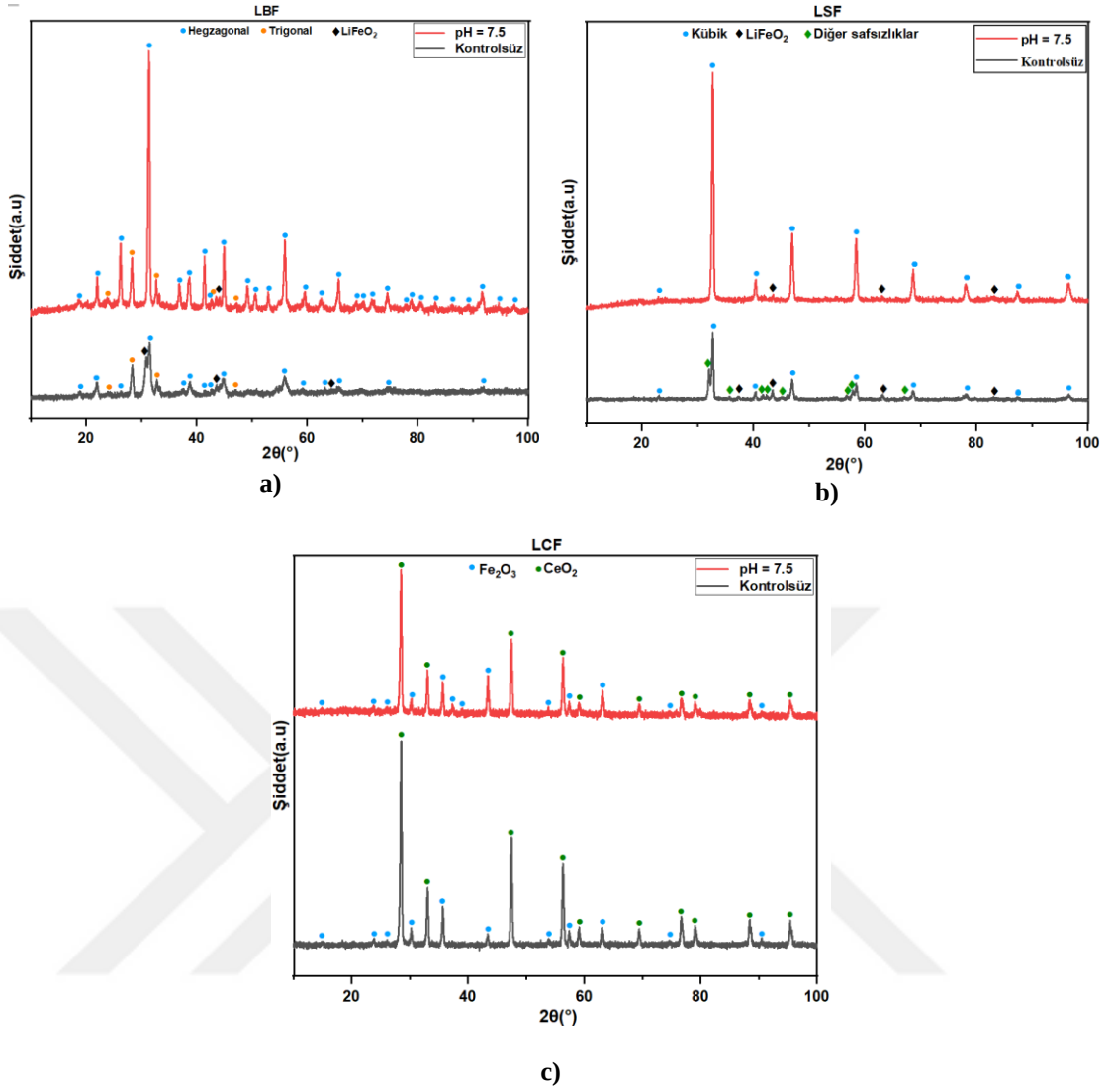
Çizelge 4.2. Kullanılan yapıların Goldschmidt tolerans faktörü değerleri ve öngörülen kristal yapılar.

| $\text{ABO}_3$ yapılı oksit | $r_A(\text{Å})$ | $r_B(\text{Å})$ | $r_O(\text{Å})$ | Goldschmidt tolerans faktörü (t) | Öngörülen Kristal Yapı |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|------------------------|
| LSFe191                     | 1,355           | 0,58            | 1,4             | 0,9838                           | Kübik                  |
| LSFe371                     | 1,185           | 0,58            | 1,4             | 0,9231                           | Kübik                  |
| LSFe551                     | 1,015           | 0,58            | 1,4             | 0,8624                           | Tetragonal             |
| LSFe731                     | 0,845           | 0,58            | 1,4             | 0,8017                           | Ortorombik             |
| LSFe911                     | 0,675           | 0,58            | 1,4             | 0,7410                           | Ortorombik             |
| LBFe191                     | 1,508           | 0,58            | 1,4             | 1,0385                           | Kübik                  |
| LBFe371                     | 1,304           | 0,58            | 1,4             | 0,9656                           | Kübik                  |
| LBFe551                     | 1,1             | 0,58            | 1,4             | 0,8928                           | Kübik                  |
| LBFe731                     | 0,896           | 0,58            | 1,4             | 0,8199                           | Tetragonal             |
| LBFe911                     | 0,692           | 0,58            | 1,4             | 0,7471                           | Ortorombik             |
| LCFe191                     | 1,265           | 0,58            | 1,4             | 0,9517                           | Kübik                  |
| LCFe371                     | 1,115           | 0,58            | 1,4             | 0,8981                           | Kübik                  |
| LCFe551                     | 0,965           | 0,58            | 1,4             | 0,8445                           | Hekzagonal             |
| LCFe731                     | 0,815           | 0,58            | 1,4             | 0,7910                           | Ortorombik             |
| LCFe911                     | 0,665           | 0,58            | 1,4             | 0,7374                           | Ortorombik             |

Lityum iyonları özellikle A yerinde oktahedral boşluklardan taşındığı için, A-yer elementi olan lityum ( $\text{Li}^+$ ) elementini, baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ), stronsiyum ( $\text{Sr}^{2+}$ ) ve seryum ( $\text{Ce}^{3+}$ ) elementleri ile katkılayarak oksijen boşlukları oluşturmaya çalışılmıştır. İyonların yükleri, oksijen boşluklarının oluşum sürecinde önemli bir rol oynar (J. Lu ve Li, 2021). Bu nedenle, küçük iyonik yarıçaplı demir iyonu ( $\text{Fe}^{3+}$ ), B-yer elementi olarak kullanılarak aday kompozisyonların oluşturulması amaçlanmıştır.

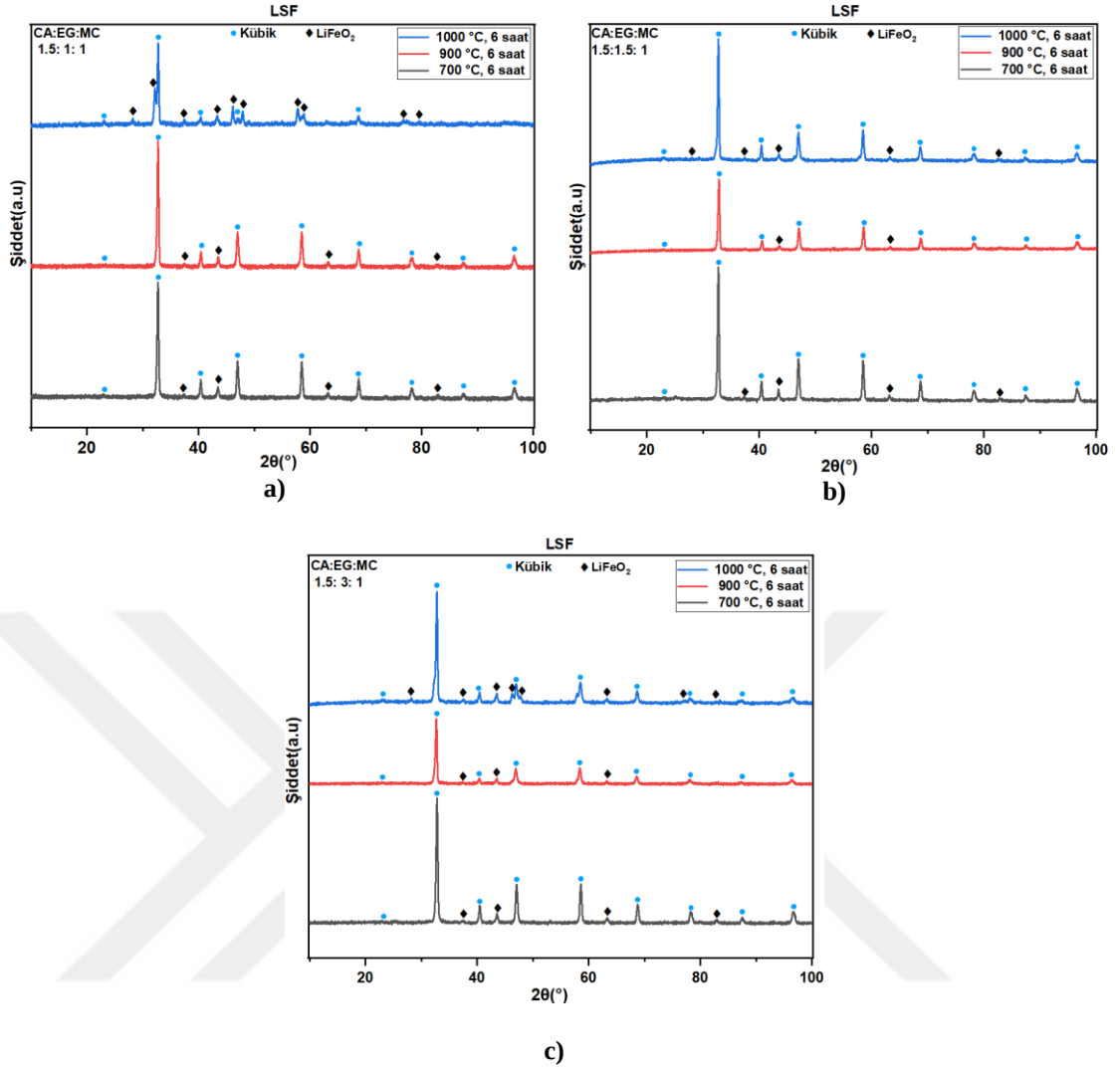
Farklı sentez koşullarında elde edilen tozların yapısal analizi XRD ile yapılmıştır. Bu analizler sonucunda, pH, EG ve kalsinasyon sıcaklığının optimizasyonu yapılarak sentez koşullarında tek fazlı, saf şekilde perovskit yapısının belirlenmesi amaçlanmıştır. Optimize edilen tüm deney parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Bu optimizasyonda ilk olarak pH etkisinin incelenmesi için LSF371, LBF371 ve LCF371 kompozisyonları seçilmiş ve pH değeri ayarlanmamış ve pH = 7,5 değerinde eklentisi ile hazırlanarak sentezlenmiştir. Sentezlenen numunelerin saf olarak elde edilip-edilmediği XRD analizleri ile kontrol edilmiştir, Şekil 4.1. a, b, c. pH etkisinin belirlenmesi amacıyla diğer parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 4.1. a, b'de, sırasıyla LSF371 ve LBF371 kompozisyonlarında, pH değerinin kontrol altında olmadığı yapılarda safsızlık fazları artmıştır. pH değerinin 7,5'e ayarlanması ile safsızlık fazlarının LSF371 ve LBF371 kompozisyonları için azaldığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple pH değeri, LSF371 ve LBF371 perovskit kompozisyonları için 7,5 değerinde seçilmiştir. Şekil 4.1. c'de LCF371 kompozisyonunda ise pH değeri 7,5'e ayarlandığı koşulda ise, iki analizde de perovskit oksit yapısı oluşmamıştır. LCF371 kompozisyonunda ise  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  safsızlık fazları tespit edilmiştir.



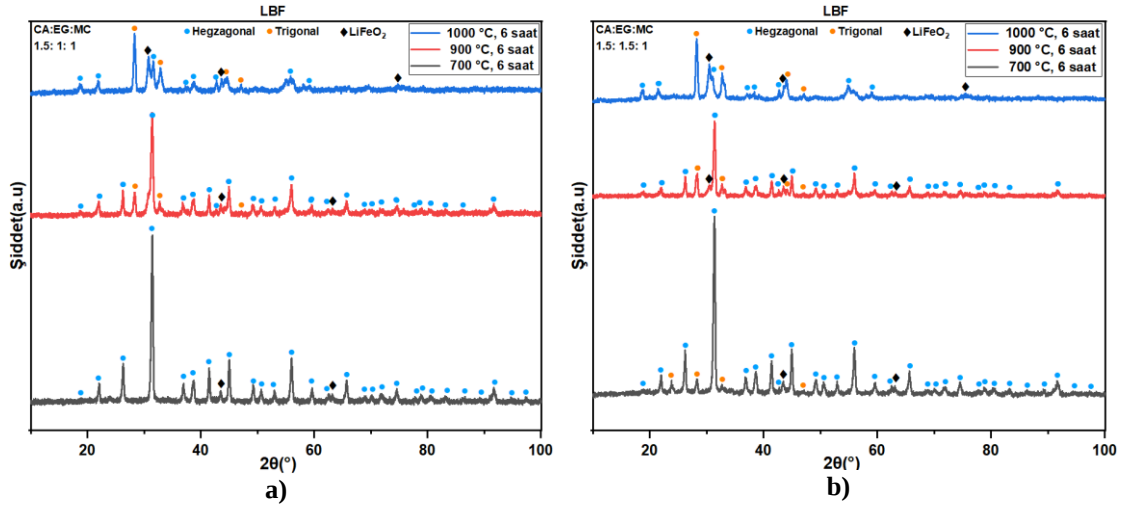
**Şekil 4.1. LSF371, LBF371 ve LCF371 kompozisyonlarının sırasıyla a), b) ve c) resimlerinde pH optimizasyonu.**

pH optimizasyonundan sonra perovskit oksit tozlarının tek fazlı olması amacıyla EG etkisini incelenmesi için, toplam MC'a göre üç farklı 1:1, 1:1.5, 1:3 EG oranında sentezlenmiş ve her oran üç farklı 700 °C, 900 °C, 1000 °C kalsinasyon sıcaklığında 6 saat süreyle kalsine edilmiş takiben XRD analizleri yapılmıştır, Şekil 4.2. a, b, c.



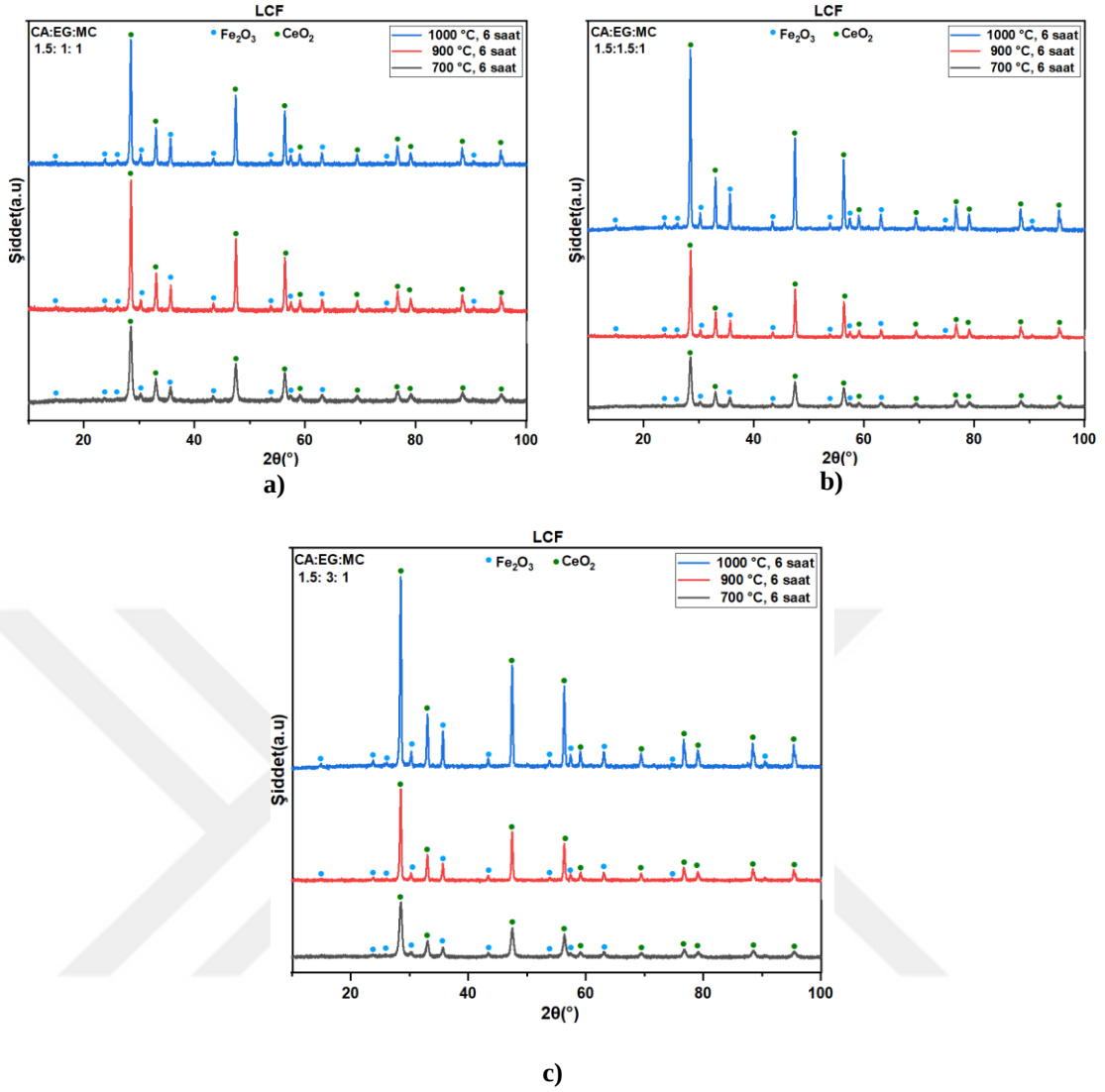
Şekil 4.2. LSF371 perovskit oksitin MC'a göre 3 farklı EG oranında a) 1:1, b) 1:1,5, c) 1:3 ve her oran farklı 3 kalsinasyon sıcaklığında: 700 °C, 900 °C, 1000 °C 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizleri.

LBF371 perovskit oksitleri için de EG optimizasyonu analiz edilmiştir, Şekil 4.3. a, b. LSF371 optimizasyonundan farklı olarak burada iki EG oranı seçilmiştir: a) 1:1 ve b) 1:1,5. Bu oranların seçilme nedeni, EG oranının 1,5'e çıkarılmasıyla safsızlık oranının artmasıdır.



**Şekil 4.3. LBF371 perovskit oksitin toplam MC'a göre 2 farklı EG oranında a) 1:1, b) 1:1,5 ve her oran farklı 3 kalsinasyon sıcaklığında: 700 °C, 900 °C, 1000 °C 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizleri.**

LCF371 kompozisyonu için de EG optimizasyonu, toplam MC'a göre üç farklı 1:1, 1:1.5, 1:3 EG oranında sentezlenmiş ve her oran 700 °C, 900 °C, 1000 °C kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilmiştir, Şekil 4.4. a, b, c.



**Şekil 4.4. LCF371 perovskit oksitin toplam MC'a göre 3 farklı EG oranında a) 1:1, b) 1:1,5 ve c) 1:3 ve her oran farklı 3 kalsinasyon sıcaklığında: 700 °C, 900 °C, 1000 °C 6 saat kalsine edildikten sonra XRD analizleri.**

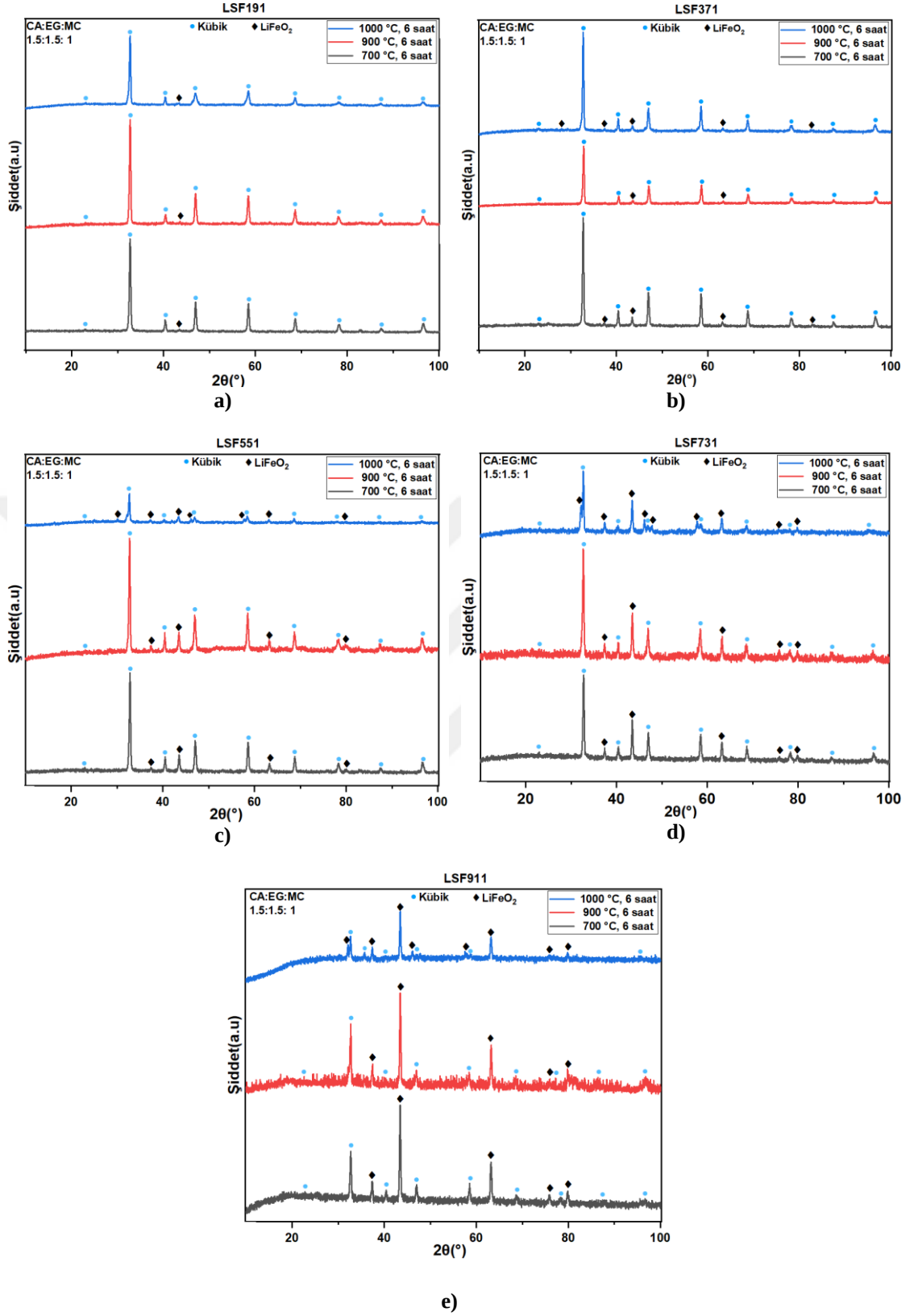
XRD analizinde, LSF371 kompozisyonu için EG oranı MC oranına göre 1'den 1,5'a kadar artırıldığında, her üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta, oluşan kübik perovskit oksit yapısının daha kararlı hale geldiği gözlemlenmiştir, Şekil 4.2 a, b. Bununla beraber yapı içerisindeki safsızlık fazı olan  $\text{LiFeO}_2$ 'nin azaldığı gözlemlenmiştir. EG oranı 1,5'ten 3'e artırıldığında ise safsızlık fazının arttığı gözlemlenmiştir, Şekil 4.2 c. Bu sebeple LSF371 perovskit yapısı için EG:MC oranı 1,5:1, optimum parametre olarak seçilmiştir.

LBF371 kompozisyonu için EG:MC oranı 1'den 1,5'e artırılıp 700 °C, 900 °C, 1000 °C derecelerinde 6 saat kalsine edildiğinde, her üç sıcaklıkta hekzagonal yapının azaldığı, oluşan trigonal yapının arttığı, bunlarla beraber yapıda oluşan  $\text{LiFeO}_2$

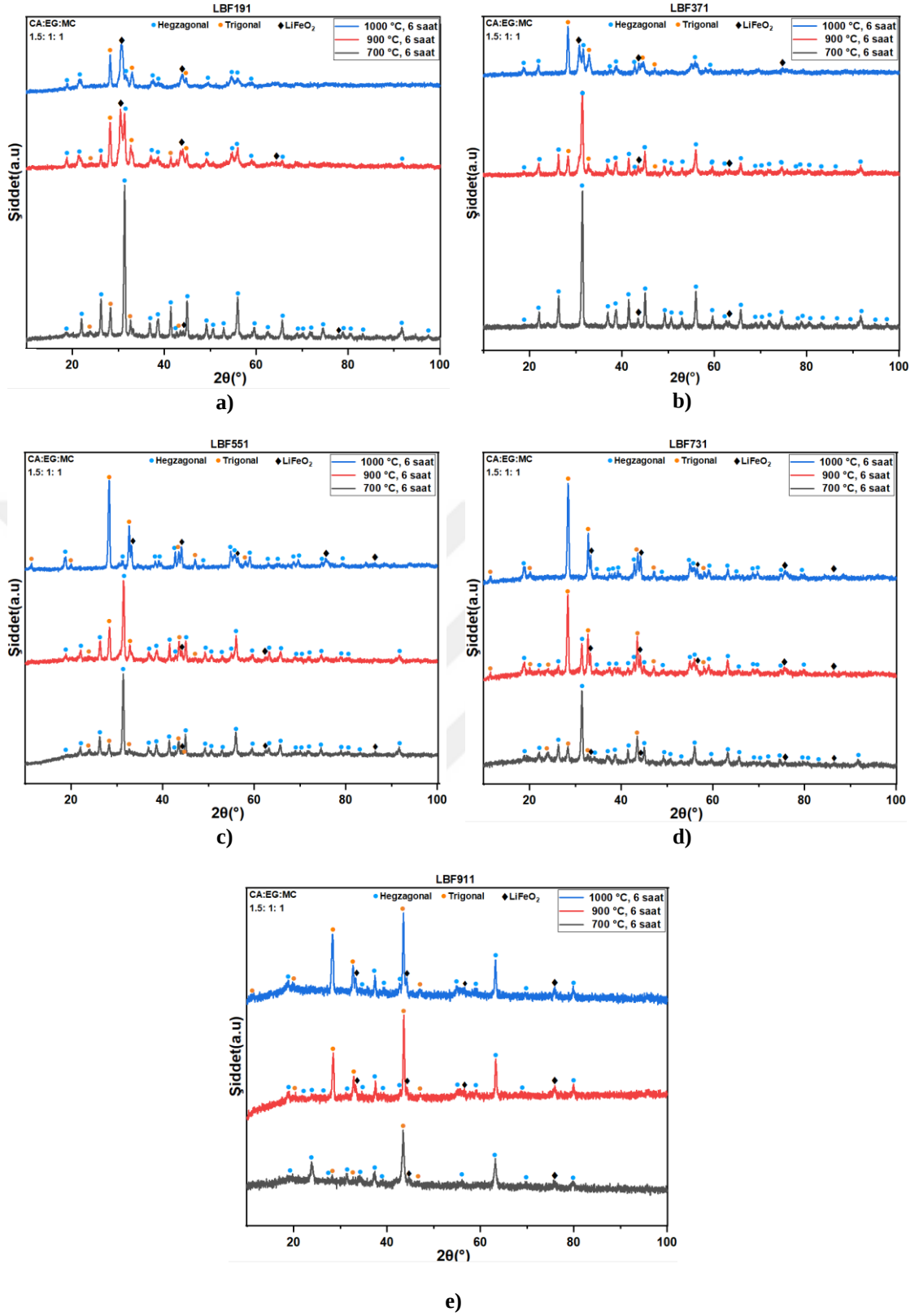
safsızlık fazının arttığı gözlemlenmiştir, Şekil 4.3 a, b. Sonuç olarak LBF371 perovskit kompozisyonu için EG:MC oranı 1:1, optimum değer olarak seçilmiştir.

CF371 kompozisyonunda EG:MC oranı 1,5:1 ve 3:1 olarak denenmiştir. Elde edilen sonuçların XRD analizleri Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Burada XRD analizlerinde görüldüğü gibi perovskit yapısı oluşmazken iki farklı  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  oksitinin oluştuğu gözlemlenmiştir.

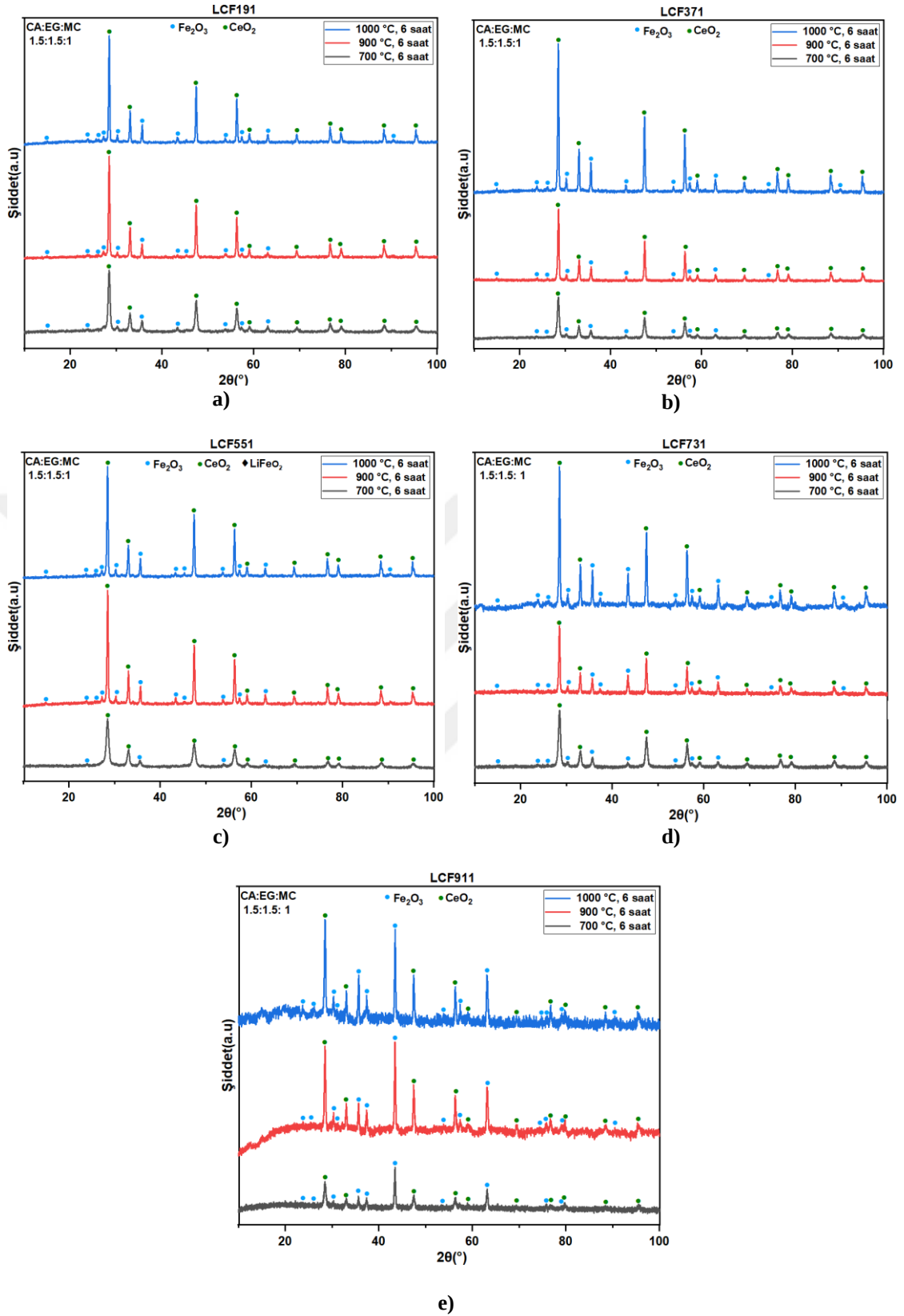
Kalsinasyon optimizasyonunda ise  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$  ve  $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$  yapılarının  $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$  oranlardaki kompozisyonları, her bir kompozisyon 700 °C, 900 °C, 1000 °C'de ve 6 saat kalsine edilmiştir. İlk olarak LSF 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonlarının 700 °C, 900 °C, 1000 °C'de ve 6 saat kalsinasyonu yapılmıştır, Şekil 4.5. a, b, c, d, e.



Şekil 4.5.  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) (LSF) yapılarının: a) LSF191, b) LSF371, c) LSF551, d) LSF731, e) LSF911 farklı üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kalsinasyon optimizasyonu.



Şekil 4.6.  $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) (LBF) yapılarının: a) LBF191, b) LBF371, c) LBF551, d) LBF731, e) LBF911 farklı üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kalsinasyon optimizasyonu.



Şekil 4.7.  $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$  ( $x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) (LCF) yapılarının: a) LCF191, b) LCF371, c) LCF551, d) LCF731, e) LCF911 farklı üç 700 °C, 900 °C, 1000 °C sıcaklıkta ve 6 saat boyunca kalsinasyon optimizasyonu.

XRD analizlerine göre, LSF 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları için kalsinasyon sıcaklığı 700 °C'den 900 °C'e çıkarıldığı zaman, oluşan kübik perovskit yapısı daha kararlı hale gelmiştir. Bununla beraber yapıda oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığının azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklık 900 °C'den 1000 °C'e çıkarıldığında, oluşan kübik yapının azaldığı ve safsızlığın arttığı belirlenmiştir, Şekil 4.5. Bu sebeple LSF malzemesi için 900 °C kalsinasyon sıcaklığı seçilmiştir.

LBF 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları için kalsinasyon sıcaklığı 700 °C'den 900 °C'e çıkarıldığı zaman, oluşan hekzagonal perovskit yapısı azalmıştır. Beraberinde trigonal yapı ve oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığı artmıştır. Sıcaklığın 1000 °C'e çıkarılması ile safsızlık ve trigonal yapının daha da arttığı belirlenmiştir, Şekil.4.6. Sonuç olarak LBF malzemesi için 700 °C kalsinasyon sıcaklığı seçilmiştir.

Son olarak, LCF 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları için kalsinasyon sıcaklığı 700 °C'den 900 °C'e ve takiben 1000 °C'e çıkarıldığı zaman oluşan  $\text{CeO}_2$  oksidinin arttığı,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oksidinin azaldığı ve bu yapıda perovskit yapısının oluşmadığı XRD analizlerinden belirlenmiştir, Şekil 4.7.

Bunlarla beraber farklı kompozisyonlarda gözlemlenen bu fazların farklı perovskit kristal yapılarına sahip olduğu ve bu yapılar içerisinde safsızlıkların olduğu Rietveld analiz yazılımı (MAUD ver. 2.79) kullanılarak doğrulanmıştır.

Optimizasyon çalışmaları sonucunda kısım 3.1'de ve Çizelge 3.3'te gösterildiği gibi LSF kompozisyonları için deney koşulu #5 “Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1,5, pH = 7,5” uygun olarak, LBF kompozisyonları için deney koşulu #6 “Toplam metal katyonu =1,0, Sitrik Asit = 1,5, Etilen Glikol = 1,0, pH = 7,5” uygun olarak belirlenmiştir.

## 4.1 Malzemelerin Karakterizasyonu

### 4.1.1 X-ışını kırınımı analizi (XRD)

Bu kısımda,  $\text{LiFeO}_3$  perovskitine A-yer katkısıyla yapılan araştırmalar detaylı olarak incelenmiştir. Malzemenin yapısını tanımlamak, her kristal fazın benzersiz düzenlerini belirlemek ve yapı içindeki değişiklikleri anlamak amacıyla XRD yöntemine başvurulmuştur.

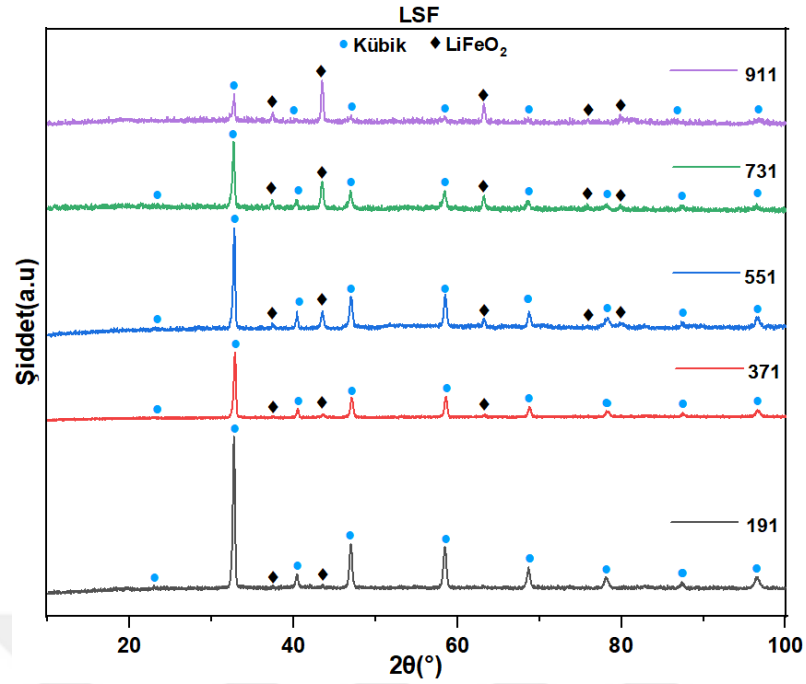
Perovskitlerin kristal yapısı, 40 kV ve 30 mA'da çalışan Cu-K $\alpha$  dalga boyuna (1.5406 Å) sahip bir X ışını difraktometresi olan Rigaku SmartLab ile karakterize edilmiştir. Ölçümler, Bragg-Brentano geometrisinde 10-100 derece aralığında, 2 $\theta$ /dak tarama hızıyla çekilmiştir.

$\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{FeO}_3$  (LSF) ( $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ ) kompozisyonlarının XRD analizleri yapılmıştır, Şekil 4.8. Bu analize göre LSF191 kompozisyonunda kübik bir perovskit yapısının olduğu görülmüştür. Bununla beraber LSF yapısında  $\text{Sr}^{2+}$  miktarı azaldıkça ve  $\text{Li}^+$  miktarı arttıkça yapı içerisinde safsızlık fazının,  $\text{LiFeO}_2$ 'nin olduğu ve %2,1 den %68,84 kadar arttığı belirlenmiştir.

LSF kompozisyonları için yapılan Rietveld analizine göre LSF731 ve LSF911 yapılarında, sırasıyla %42,49 ve %68,84 oranında  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazının olduğu belirlenmiştir, Çizelge 4.3.

**Çizelge 4.3. LSF yapılarının Rietveld analizi sonuçları**

| Malzeme | Kübik | $\text{LiFeO}_2$ | RWP |
|---------|-------|------------------|-----|
| LSF191  | 97,9  | 2,1              | 3,2 |
| LSF371  | 86,2  | 13,8             | 3,4 |
| LSF551  | 80,2  | 19,3             | 3,3 |
| LSF731  | 57,5  | 42,4             | 3,4 |
| LSF911  | 31,1  | 68,8             | 3,5 |



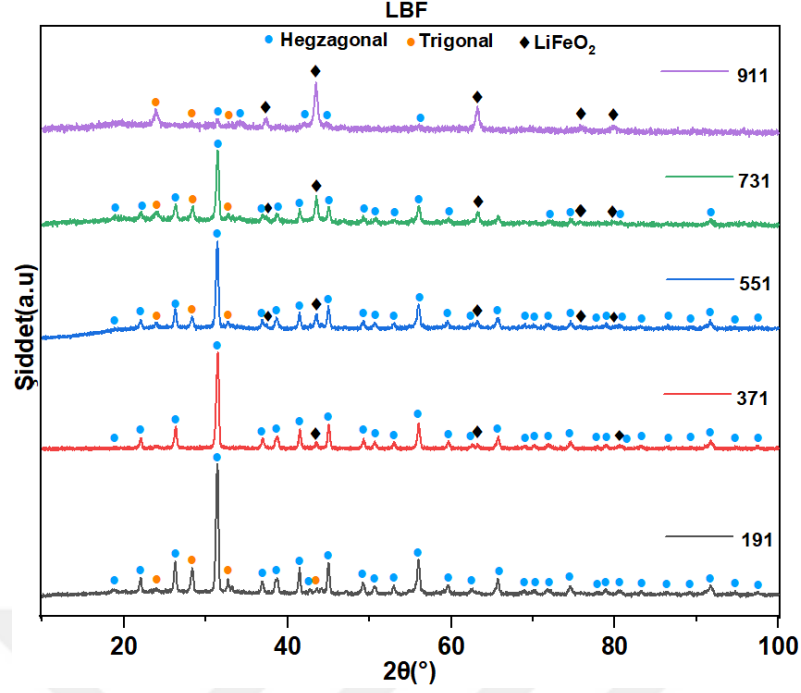
Şekil 4.8.  $\text{LiSr}_{1-x}\text{FeO}_3$  (LSF) ( $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ ) yapılarının XRD analizleri.

#### 4.1.1.2. $\text{LiBaFeO}_3$ perovskitlerinin XRD analizleri

$\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$  (LBF) ( $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ ) yapısının XRD analizleri yapılmıştır, Şekil 4.9. Bu analize göre LBF191 kompozisyonu tek fazlı olarak sentezlenmiştir. Ancak hekzagonal perovskit yapısı ile trigonal kristal yapının oluştuğu görülmüştür. LBF371 kompozisyonunda ise azalan  $\text{Ba}^{2+}$  miktarına göre trigonal yapının yok olduğu ve %11 oranında  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığının oluştuğu gözlemlenmiştir. LBF 551, 731 ve 911 kompozisyonlarında hekzagonal ve trigonal yapının oluşması ile  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığının, yapıda  $\text{Li}^+$  oranının artması ile dahada arttığı belirlenmiştir, Çizelge 4.4.

Çizelge 4.4. LBF yapılarının Rietveld analizi sonuçları

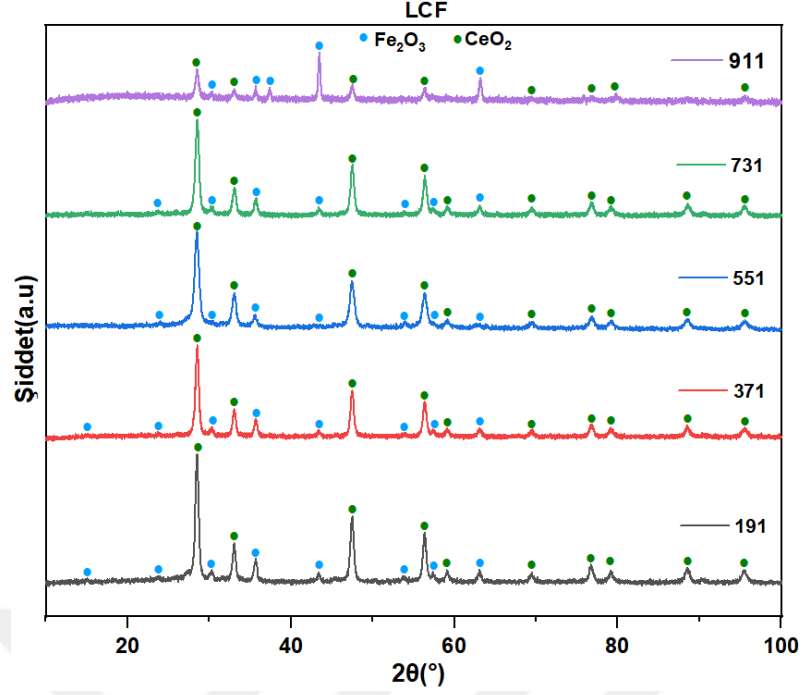
| Malzeme | Hegzagonal | Trigonal | $\text{LiFeO}_2$ | RWP |
|---------|------------|----------|------------------|-----|
| LBF191  | 94,5       | 5,5      | 0                | 6   |
| LBF371  | 89         | 0        | 11               | 4,2 |
| LBF551  | 70         | 8        | 22               | 6   |
| LBF731  | 48         | 7        | 45               | 3,8 |
| LBF911  | 0,6        | 3,4      | 96               | 2,4 |



Şekil 4.9.  $\text{Li}_x\text{Ba}_{1-x}\text{FeO}_3$  (LBF) ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) yapılarının XRD analizleri.

#### 4.1.1.3. $\text{LiCeFeO}_3$ perovskitlerinin XRD analizleri

$\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$  (LCF) ( $x=0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ ) kompozisyonlarının XRD analizleri yapılmıştır, Şekil 4.10. Bu analize göre tüm oranlarda farklı iki oksit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  olduğu ve perovskit yapısının oluşmadığı gözlemlenmiştir. LCF yapısında azalan  $\text{Ce}^{3+}$  oranı  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  yapılarına ait olan piklerin şiddetlerinin azalmasına sebep olabilir. Bu,  $\text{Ce}^{3+}$  oranı azaldıkça  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  yapılarının azaldığını göstermektedir. Perovskit yapılarında Ce oranı %15'in üzerinde olduğunda,  $\text{O}_2$  oksitinin reaksiyona girmesinin zorlaştığı ve yeni bir faz oluştuğu da literatürde belirtilmektedir (Choi vd., 2012). Benzer çalışmalara örnek olarak B-yanında Fe veya Co kullanıldığı zaman A-yanında kullanılabilir maksimum  $\text{Ce}^{3+}$  miktarının %5 ila %10 arasında olduğu birçok çalışmada belirtilmiştir (Forni vd., 1997; Leanza vd., 2000; Nitadori ve Misono, 1985). Bu çalışmada da kullanılan en düşük  $\text{Ce}^{3+}$  oranı literatürle benzer şekilde %10 ve daha fazla oranda olduğu zaman perovskit yapısının oluşmadığı gözlemlenmiştir.

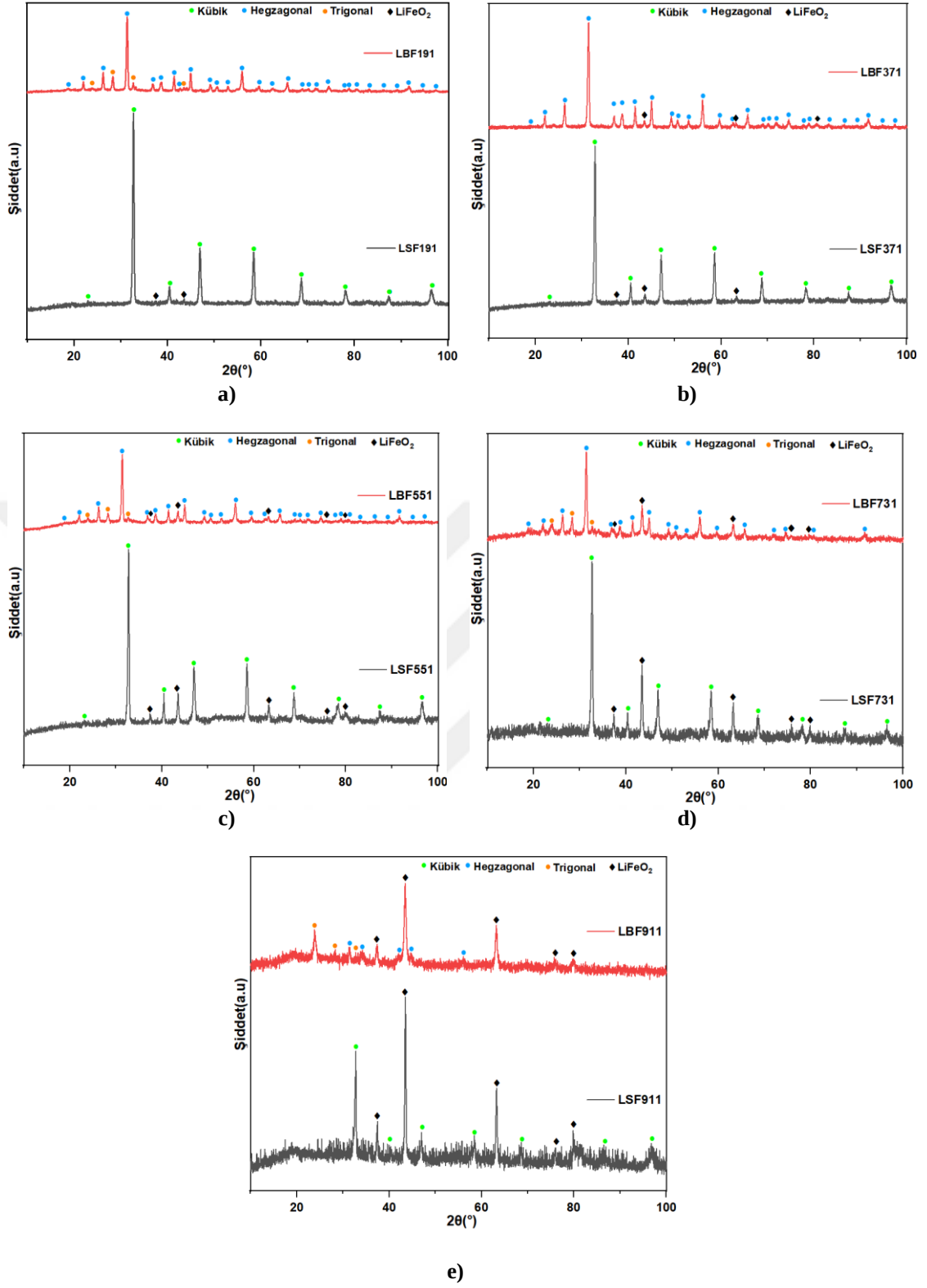


Şekil 4.10.  $\text{Li}_x\text{Ce}_{1-x}\text{FeO}_3$  (LCF) ( $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ ) yapılarının XRD analizleri.

#### 4.1.2. A- yer elementlerinin karşılaştırmalı XRD analizleri

##### 4.1.2.1. $\text{LiSrFeO}_3$ ile $\text{LiBaFeO}_3$ perovskitlerinin grafiklerinin karşılaştırılması ve analizi

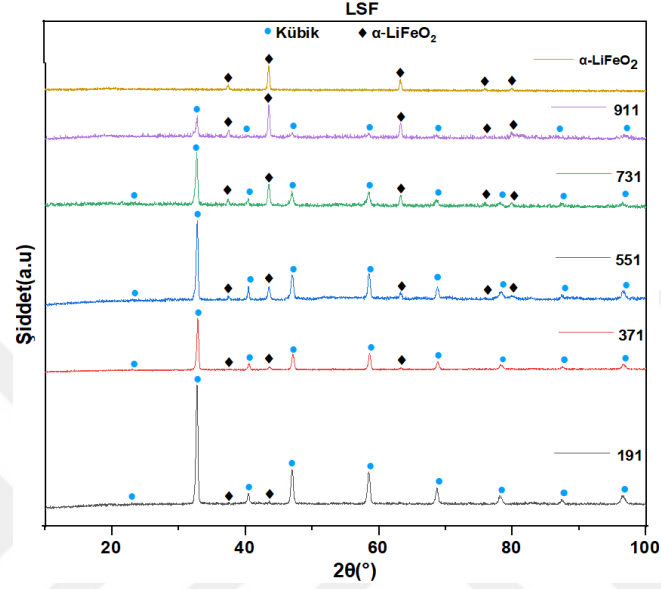
$\text{LiSrFeO}_3$  (LSF) ve  $\text{LiBaFeO}_3$  (LBF) 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonları bir-biri ile karşılaştırılarak, stronsiyum ( $\text{Sr}^{2+}$ ) ve baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ) elementlerinin yapı içerisinde etkileri XRD analizi ile araştırılmıştır, Şekil 4.11. A yerine  $\text{Sr}^{2+}$  elementinin katkılanması ile kübik perovskit yapısı oluşurken,  $\text{Ba}^{2+}$  elementinin katkılanması ile yapı kübikten hekzagonale ve trigonal kristal yapıya dönüşmüştür. Her iki LSF ve LBF 191, 371, 551, 731, 911 kompozisyonlarında oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazı,  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Ba}^{2+}$  oranı azaldıkça artmıştır.



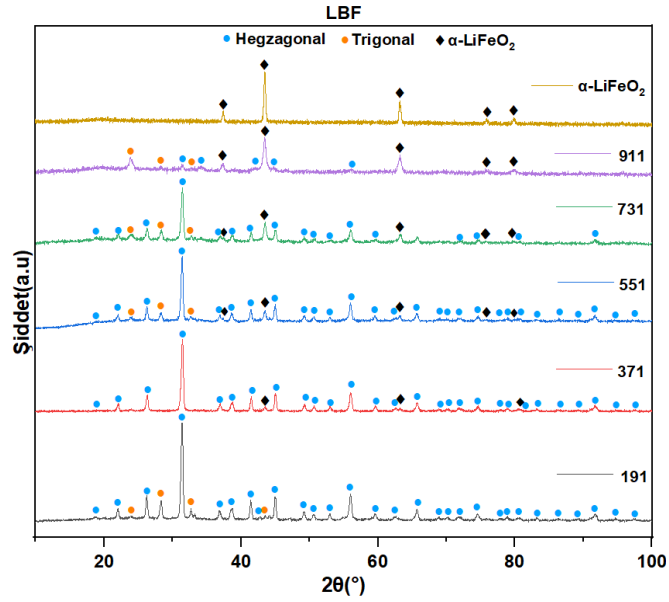
Şekil 4.11. a) LSF191- LBF191, b) LSF371-LBF371, c) LSF551-LBF551, d) LSF731-LBF731, e) LSF911-LBF911 perovskitlerinin A-yer elementlerine göre karşılaştırılmış XRD grafikleri.

#### 4.1.3. LiFeO<sub>2</sub> safsızlık fazının araştırılması

LSF ve LBF yapılarının XRD analizlerinde, yapı içerisinde oluşan LiFeO<sub>2</sub> safsızlığı her iki Sr<sup>2+</sup> ve Ba<sup>2+</sup> katkılı yapılarda aynı Bragg açılarında  $2\theta=37,5^\circ$ ,  $43,4^\circ$ ,  $63,2^\circ$ ,  $75,9^\circ$ ,  $79,9^\circ$  oluşmuştur. İlgili kırınım açıları kübik  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> yapısına aittir ve XRD desenlerinde LiFeO<sub>2</sub> ile işaretlenmiştir, Şekil 4.12. a, b (Guo vd., 2017).



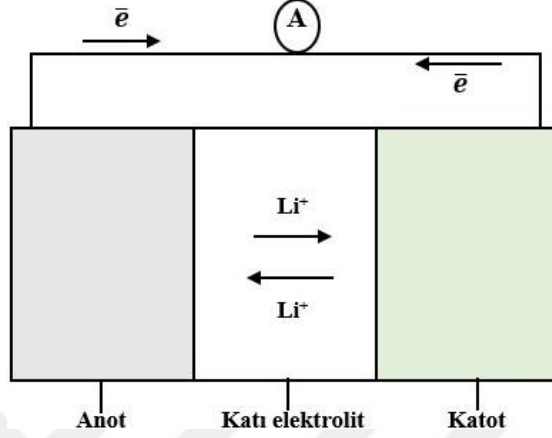
a)



b)

Şekil 4.12.a, b. Li<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> (LSF) ve Li<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>FeO<sub>3</sub> (LBF) (x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9) yapılarının,  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> safsızlık fazı ile karşılaştırılmalı XRD analizleri.

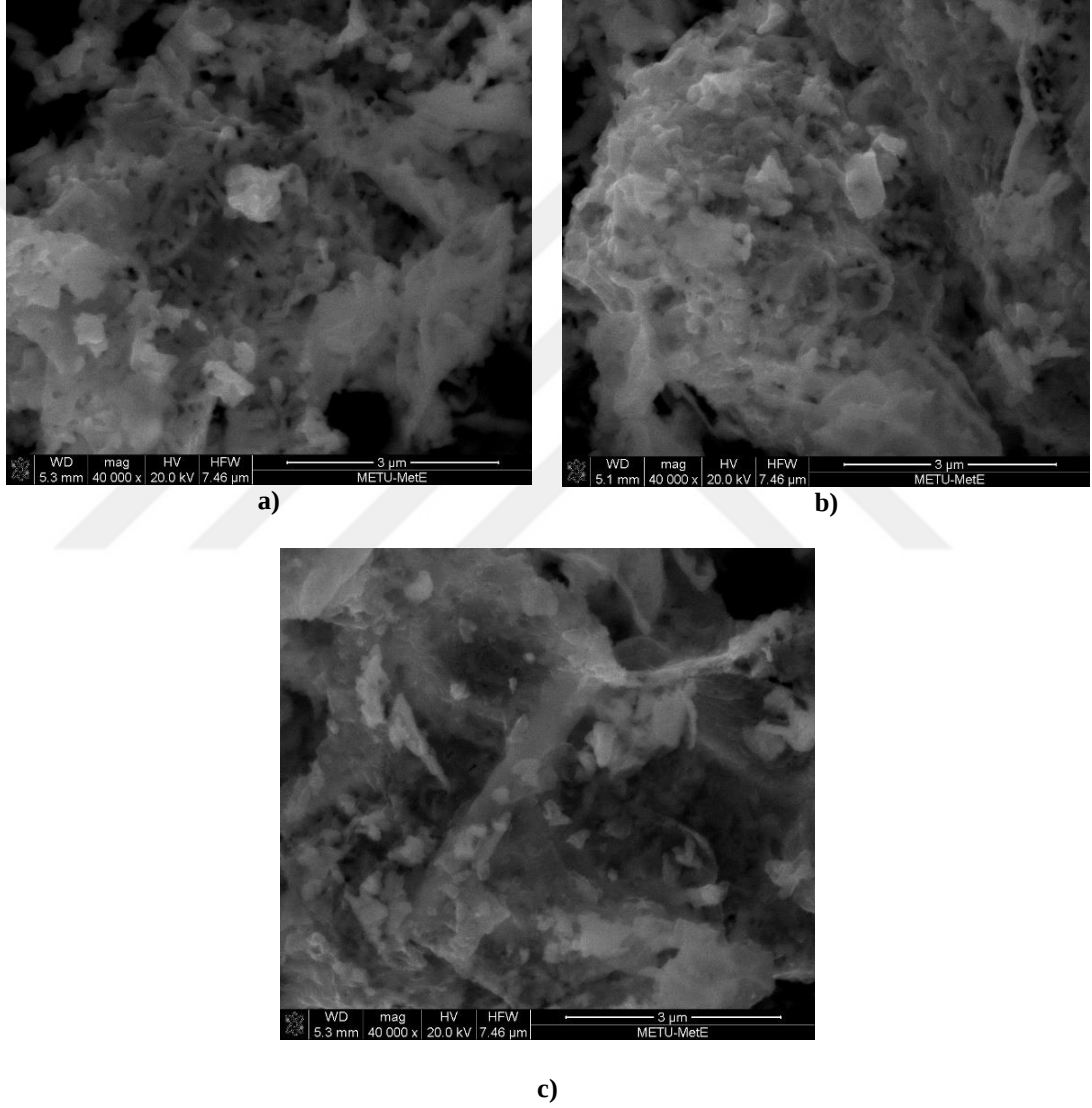
Kübik  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> yapısını diğer kristal yapılarından ayıran önemli bir özellik elektronik iletkenliğinin  $10^{-9}$  S/cm değerinde düşük olmasıdır (Y. Hu vd., 2020). Bu özellik kübik  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> yapısının katı elektrolit gibi kullanılmasını mümkün kılar. Çünkü LİB’da elektronlar dış devreden, Li<sup>+</sup> ise elektrolitten taşınmaktadır, Şekil 4.13 (Shao vd., 2023).



Şekil 4.13. LİB’da elektronların ve iyonların taşınması (Shao vd., 2023).

#### 4.1.4. Yapıların morfolojik incelenmesi

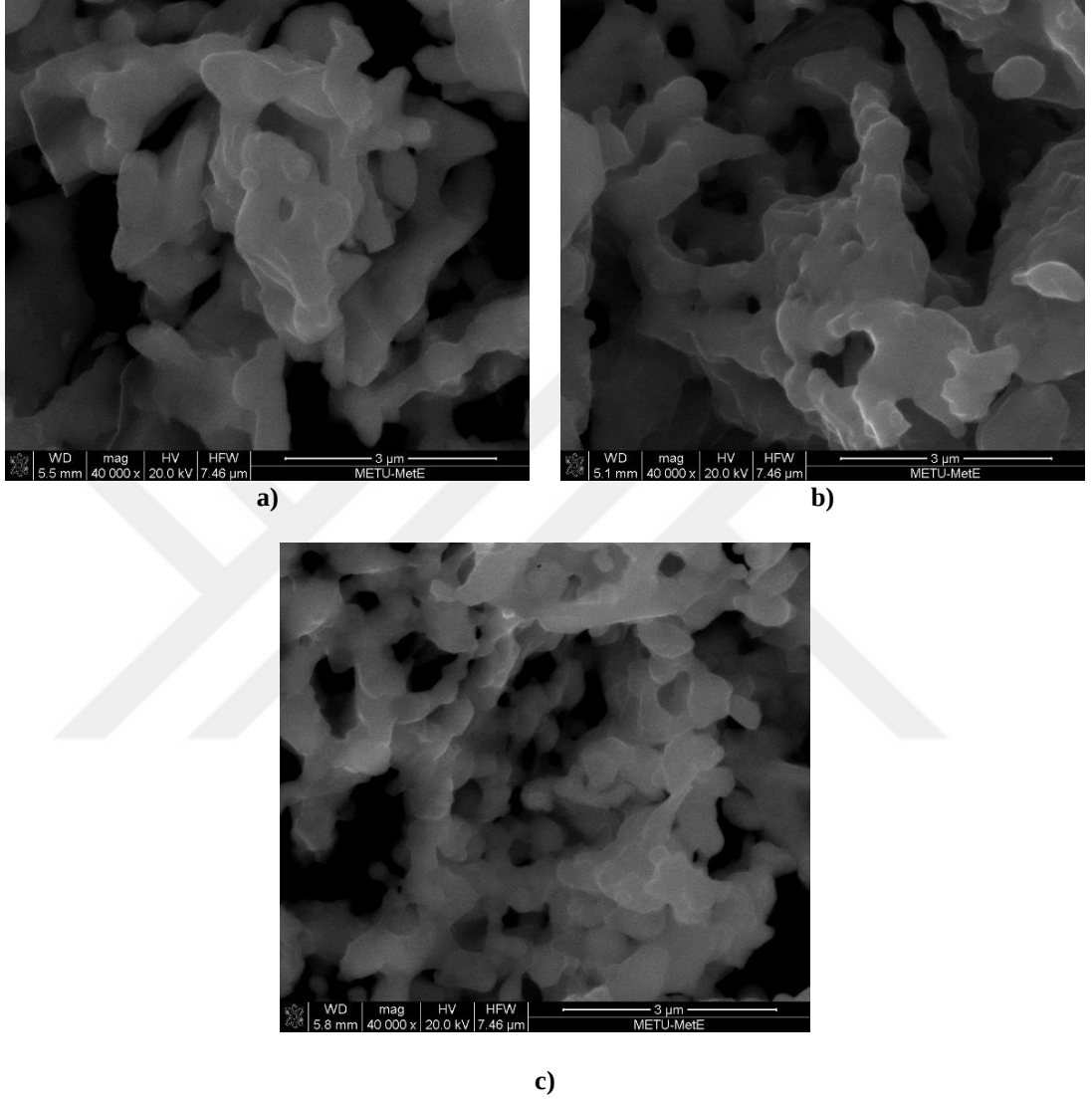
Sol-jel özelinde pechini yöntemi ile sentezlenmiş ve 700 °C'de 6 saat kalsine edilen LBF (191, 371, 551) perovskit oksitlerin 40000x SEM ile morfolojik incelemeleri karşılaştırılmıştır, Şekil 4.14. LBF191 yapısında tanelerin kümelenmiş ve düzensiz bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Ba<sup>2+</sup> elementinin katkı miktarının azalması ile parça boyunun önce LBF 371 yapısında büyüdüğü, LBF551 yapısında ise küçüldüğü görülmektedir.



Şekil 4.14. a) LBF191, b) LBF371, c) LBF551 kompozisyonlarının SEM görüntüleri.

Şekil 4.15'te 900°C'de 6 saat kalsine edilen LSF (191, 371, 551) perovskit oksitlerin SEM ile morfolojik incelemeleri karşılaştırılmıştır. LSF191, LSF371, LSF551 kompozisyonları için benzer bir morfoloji gözlemlenmiştir. Kompozisyonlarda

beklendiği üzere daha büyük tane boyutuna sahipken aynı zamanda gözenekli bir yapının oluştuğu tespit edilmiştir. LSF (191, 371, 551) yapılarında iyonik iletkenliğin  $\text{Sr}^{2+}$  miktarının azalması ile artmasının yapıların morfolojisi ile bir bağlantısının olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.15. a) LSF191, b) LSF371, c) LSF551 kompozisyonlarının SEM görüntüleri.

#### 4.2. Elektriksel Ölçüm Hesaplamaları ve Sonuçlar

Hazırlanan peletlerin elektriksel ölçümlerinde ilk olarak yüzey dirençleri ( $R_y$ ) ölçülmüştür.  $R_y$  birimi ohm ( $\Omega$ ) olan bu direnç bir malzemenin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç miktarını ifade eder, Denklem 4.1 (Smits, 1958).

$$R_y = \frac{V}{I} \quad (4.1)$$

Burada  $V$ - voltaj,  $I$ -ise akımdır. Peletlerin yüzey direnç özelliklerinin ( $R_s$ ) hesaplanması için ise Denklem 4.2 kullanılmıştır. Yüzey direnç özelliği, malzemenin belirli bir hacmi için elektrik akımına karşı gösterdiği direnç miktarını ifade eder ve birimi  $\Omega \cdot \text{cm}$  olarak gösterilir (Smits, 1958).

$$R_s = R_y * C \left( \frac{d}{s} \right) = \frac{V}{I} * C \left( \frac{d}{s} \right) \quad (4.2)$$

Burada  $C$ -  $R_s$  için düzeltme faktörü,  $d$ -pelet çapı,  $s$ -pelet üzerindeki kaplama şeritler arasındaki mesafedir. Peletlerin toplam direnç özelliklerinin ( $R_t$ ) ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) hesaplanması için Denklem 4.3. kullanılmıştır.

$$R_t = R_s * w = \frac{V}{I} * C \left( \frac{d}{s} \right) * w * F \left( \frac{w}{s} \right) \quad (4.3)$$

Burada  $w$ -pelet kalınlığını,  $F$ -  $R_t$  için düzeltme faktörünü gösterir. Peletlerin toplam iletkenliklerinin ( $\sigma_t$ ) ( $\text{S/cm}$ ) hesaplanması için ise Denklem 4.4. kullanılmıştır.

$$\sigma_t = \frac{1}{R_t} \quad (4.4)$$

$C$  ve  $F$  düzeltme faktör değerleri  $d/s$  ve  $w/s$  değerlerine uygun hesaplanarak Çizelge 4.5'ten orantı yapılarak bulunmuştur (Smits, 1958). Kullanılan pelet parametreleri ve  $C$  ve  $F$  düzeltme faktör değerleri Çizelge 4.6'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5. d/s ve d/w değerine göre C(d/s) ve F(w/s) yüzey direnç ve toplam düzeltme faktör değerleri (Smits, 1958).**

| d/s      | C(d/s) | w/s    | F(w/s) |
|----------|--------|--------|--------|
| 1.0      |        | 0.4    | 0.9995 |
| 1,25     |        | 0.5    | 0.9974 |
| 1.5      |        | 0.5555 | 0.9948 |
| 1,75     |        | 0,6250 | 0,9898 |
| 2,0      |        | 0,7143 | 0,9798 |
| 2,5      |        | 0,8333 | 0,9600 |
| 3,0      | 2,2662 | 1,0    | 0,9214 |
| 4,0      | 2,9289 | 1,1111 | 0,8907 |
| 5,0      | 3,3625 | 1,25   | 0,8490 |
| 7,5      | 3,9273 | 1,4286 | 0,7938 |
| 10,0     | 4,1716 | 1,6666 | 0,7225 |
| 15,0     | 4,3646 | 2,0    | 0,6336 |
| 20,0     | 4,4364 |        |        |
| 40,0     | 4,5076 |        |        |
| $\infty$ | 4,5324 |        |        |

**Çizelge 4.6. Pelet parametreleri ve düzeltme faktör değerleri.**

| d (mm) | s (mm) | w (mm) | C(d/s) | F(w/s) |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 19     | 1,5    | 2      | 4,2743 | 0,8232 |

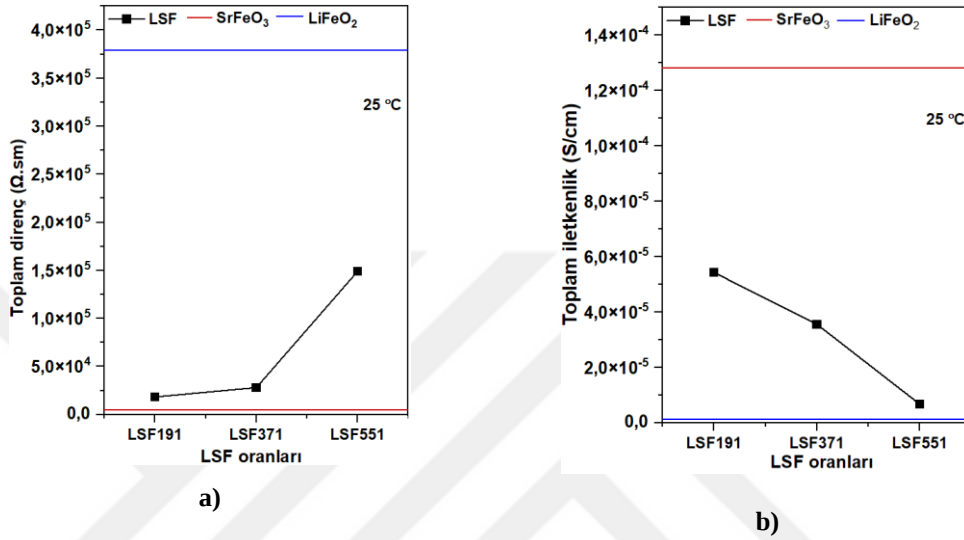
#### 4.2.1. LSF yapılarının yüzey direnç ölçümleri ve hesaplamaları

Seçilmiş LSF (191, 371, 551) yapılarının ve bunlarla beraber  $\text{LiFeO}_2$  yapısının  $R_y$  ölçümleri yapıldıktan sonra,  $R_s$ ,  $R_t$  ve  $\sigma_t$  hesaplanmıştır, Çizelge 4.7. Bu veriler ve bunlarla beraber LSF (191, 371, 551, 731, 911) yapılarının ana yapısı olan  $\text{SrFeO}_3$  yapısının  $\sigma_t$  ve  $R_t$  kıyaslanması amacı ile grafikleri çizilmiştir, Şekil 4.16. a, b.

Şekil 4.16. a’da kübik LSF yapısında  $\text{Sr}^{2+}$  miktarının azalması ve  $\text{Li}^+$  iyonun artması ile  $R_t$  artması, buna uygun olarak Şekil 4.16. b’de  $\sigma_t$ ’in azalması gözlemlenmiştir. LSF (191, 371, 551, 731, 911) kompozisyonlarında oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığının  $\sigma_t$ ’i, LSF (191, 371, 551, 731, 911) kompozisyonlarında ve  $\text{SrFeO}_3$  yapısından çok daha düşük olduğu görülmektedir. Bunlarla beraber  $\text{Li}^+$  katkılanması olmayan  $\text{SrFeO}_3$  malzemesinin  $\sigma_t$ ’i diğerlerine göre en üst düzeydedir. Bunun sebebi  $\text{SrFeO}_3$  yapısına  $\text{Li}^+$  katkılanması ile oluşan LSF (191, 371, 551, 731, 911) yapıları ile beraber oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığının artmasıdır. LSF (191, 371, 551, 731, 911) yapılarının  $\sigma_t$ ’nin  $\text{SrFeO}_3$ ’e göre düşük olmasına rağmen literatüre kıyasla bir çok çalışmalardan daha yüksek  $\sigma_t$  değerleri elde edilmiştir, Çizelge 2.5.

**Çizelge 4.7. Yapıların toplam direnç ve iletkenlik hesaplamaları.**

| Yapılar            | Rt ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | $\sigma_t$ (S/cm)     | t ( $\square$ ) |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------|
| SrFeO <sub>3</sub> | 7700,3                          | $1.29 \times 10^{-4}$ | 25              |
| LSF191             | 18416,8                         | $5.43 \times 10^{-5}$ | 25              |
| LSF371             | 28131,3                         | $3.55 \times 10^{-5}$ | 25              |
| LSF551             | 149081,6                        | $6.71 \times 10^{-6}$ | 25              |
| LiFeO <sub>2</sub> | 389904,3                        | $2.56 \times 10^{-6}$ | 25              |



**Şekil 4.16. LSF (191, 371, 551), LiFeO<sub>2</sub> ve SrFeO<sub>3</sub> yapılarının a) toplam direnç ve b) toplam iletkenlik grafikleri.**

#### 4.2.2. LBF yapılarının yüzey direnç ölçümleri ve hesaplamaları

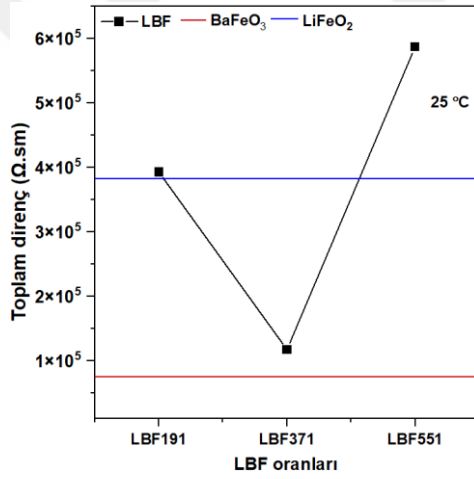
Seçilmiş LBF (191, 371, 551) yapılarının ve bunlarla beraber LiFeO<sub>2</sub> yapısının Ry ölçümleri yapıldıktan sonra, Rs, Rt ve  $\sigma_t$  hesaplanmıştır, Çizelge 4.8. Bu veriler ve bunlarla beraber LBF (191, 371, 551, 731, 911) yapılarının ana yapısı olan BaFeO<sub>3</sub> yapısının Rt ve  $\sigma_t$  kıyaslanması amacı ile grafikleri çizilmiştir, Şekil 4.17. a,b. Şekil 4.17. a'da LBF yapısında Ba<sup>2+</sup> miktarının azalması ve Li<sup>+</sup> miktarının artması ile Rt'in önce azaldığı daha sonra arttığı, buna uygun olarak Şekil 4.17. b'de  $\sigma_t$  artarken daha sonra azaldığı gözlemlenmiştir.

LBF371 yapısında  $\sigma_t$ 'in artması trigonal yapının oluşmamasından kaynaklı olduğunu göstermektedir. LBF551 yapıda trigonal yapının oluşması ile yeniden LiFeO<sub>2</sub> yapının oluşması,  $\sigma_t$ 'in daha da azalmasına sebep olmuştur. Şekil 4.17. b'de LBF551 yapının  $\sigma_t$ 'in ayrıca ölçülmüş ve hesaplanmış LiFeO<sub>2</sub>'nin  $\sigma_t$ 'den daha küçük olması, trigonal yapının  $\sigma_t$ 'i kötü etkilediğini bir daha göstermektedir. Bunlarla beraber Li<sup>+</sup>

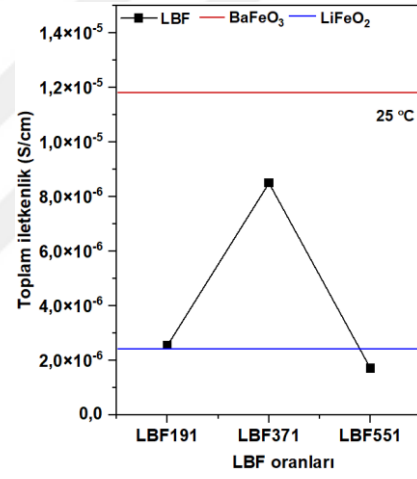
katkılanması olmayan BaFeO<sub>3</sub> malzemesinin  $\sigma t$ 'i diğerlerine göre en üst düzeydedir. Bunun sebebi BaFeO<sub>3</sub> yapıda Li<sup>+</sup> katkılanması ile oluşan LBF yapıları ile yapıda oluşan LiFeO<sub>2</sub> safsızlığının artmasıdır. Sonuç olarak trigonal yapı ve LiFeO<sub>2</sub> safsızlığı LBF yapılarının  $\sigma t$ 'ni kötü etkilemektedir.

**Çizelge 4.8. Yapıların toplam direnç ve iletkenlik hesaplamaları.**

| Yapılar            | Rt ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | $\sigma t$ (S/cm)      | t ( $\square$ ) |
|--------------------|---------------------------------|------------------------|-----------------|
| BaFeO <sub>3</sub> | 83496,5                         | $1,19 \times 10^{-5}$  | 25              |
| LBF191             | 392794,3                        | $2,545 \times 10^{-6}$ | 25              |
| LBF371             | 117618,3                        | $8,5 \times 10^{-6}$   | 25              |
| LBF551             | 587204,8                        | $1,7 \times 10^{-6}$   | 25              |
| LiFeO <sub>2</sub> | 389904,3                        | $2,56 \times 10^{-6}$  | 25              |



a)



b)

**Şekil 4.17. LBF (191, 371, 551), LiFeO<sub>2</sub> ve BaFeO<sub>3</sub> yapılarının a) toplam direnç ve b) toplam iletkenlik grafikleri.**

## BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışması, yüksek sıcaklıklarda güvenilir performans sağlayan katı elektrolitlerin kullanımını artırmak için  $ABO_3$  yapıya sahip perovskit oksitlerinin geliştirilmesini hedeflemektedir. Bu amaçla,  $LiFeO_3$  ailesi perovskit yapıları seçilmiş ve A- yerine  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  ve  $Ce^{3+}$  elementleri eklenerek  $Li_xBa_{1-x}FeO_3$ ,  $Li_xSr_{1-x}FeO_3$  ve  $Li_xCe_{1-x}FeO_3$  yapıları  $x=0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$  oranlarında sentezlenmiştir. Sentezlenen perovskitlerin yapısal kararlılıkları araştırılmış ve toplam iletkenlikleri ölçülmüştür. Çalışmaların sonuçları, aşağıda kısaca özetlenmiştir:

- Perovskit yapıya sahip oksitler, sol-jel özelinde Pechini yöntemiyle sentezlenmiştir.
- Tek fazlı perovskit yapısının üretilmesi amacıyla LSF, LBF ve LCF kompozisyonlarının ilk önce pH ve EG oranları, daha sonra ise 700 °C, 900 °C, 1000 °C'de 6 saat kalsinasyon sıcaklıkları ile optimize edilmiştir.
- Yapılan yapısal karakterizasyon analizleri sonucunda, tüm bileşikler için optimum deney parametreleri aşağıdaki gibi seçilmiştir.
- $LiSrFeO_3$  – perovskit yapısı için: CA:EG:MC – 1,5: 1,5: 1, 900 °C 6 saat.  
 $LiBaFeO_3$  – perovskit yapısı için: CA:EG:MC – 1,5: 1: 1, 700 °C 6 saat.
- $LiCeFeO_3$  – yapısı sentezlendikten sonra perovskit yapısı elde edilmediği için elektriksel ölçümleri yapılmamıştır.
- Üretilen tozların yapısal analizi XRD yöntemiyle belirlenmiş ve MAUD programı aracılığıyla Rietveld analizleri gerçekleştirilmiştir.
- Sentezlenen LBF (191, 371, 551) ve LSF (191, 371, 551) numunelerin morfolojisi SEM ile incelenmiştir. LBF (191, 371, 551) yapılarında LBF371'de LBF191'e göre parça boyutunun önce büyümesi, daha sonra LBF551'de küçülmesi görülmüştür.

- LSF191, LSF371, LSF551 kompozisyonlarının SEM görüntüleri için benzer bir morfoloji gözlemlenmiştir. LSF (191, 371, 551) yapılarında iyonik iletkenliğin  $\text{Sr}^{2+}$  miktarının azalması ile artmasının yapıların morfolojisi ile bir bağlantısının olmadığı görülmüştür.
- $\text{LiSrFeO}_3$ ,  $\text{LiBaFeO}_3$  ve  $\text{LiCeFeO}_3$  perovskit malzemeler seçilmiştir ve literatürde hiç çalışılmadığı belirlenmiştir.
- Malzemelerin XRD incelenmesinde ilk olarak  $\text{Sr}^{2+}$  katkılı  $\text{LiSrFeO}_3$  (191, 371, 551, 731, 911) kompozisyonlarında azalan  $\text{Li}^+$  oranıyla kübik kristal yapıda perovskitlerin olduğu belirlenmiştir. Bunlarla beraber bu yapıda azalan  $\text{Sr}^{2+}$  oranında  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazının arttığı gözlemlenmiştir. LSF731 ve 911 kompozisyonlarında yüksek oranda sırasıyla %42,49 ve %68,84  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazı oluşmuştur.
- $\text{Ba}^{2+}$  katkılı  $\text{LiBaFeO}_3$  (191, 371, 551, 731, 911) kompozisyonlarının XRD analizlerinde, yapıların kübikten hekzagonal ve trigonal yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Bu yapıda da  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazı  $\text{Ba}^{2+}$  miktarının azalması ile artmıştır. LBF731 ve LBF911 yapılarında  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazı sırasıyla %45 ve %96 oluşmuştur.
- $\text{Ce}^{3+}$  katkılı  $\text{LiCeFeO}_3$  (191, 371, 551, 731, 911) kompozisyonlarının XRD analizlerinde her bir kompozisyonda  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{CeO}_2$  yapılarının olduğu görülmüştür. Perovskit yapısının oluşmadığı görülmüştür.  $\text{LiCeFeO}_3$  yapısında kullanılan  $\text{Ce}^{3+}$  miktarının azalması ile yapıdaki oluşan ikincil fazların Rietveld analizi sonucunda kararlılıklarının azalması nedeniyle  $\text{Li}_x\text{A}_{1-x}\text{FeO}_3$  yapısında A-yerinde %10 miktarından daha az miktarlarda  $\text{Ce}^{3+}$  kullanılması önerilmektedir.
- LSF ve LBF yapılarının XRD analizlerinde, yapılarda oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlığı her iki  $\text{Sr}^{2+}$  ve  $\text{Ba}^{2+}$  katkılı yapılarda aynı Bragg açılarında  $2\theta=37,5^\circ$ ,

43,4°, 63,2°, 75,9°, 79,9° olduğu görülmüştür. İlgili kırınım açıları kübik  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> yapısına aittir ve XRD desenlerinde LiFeO<sub>2</sub> ile işaretlenmiştir.

- Kübik  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> yapısını diğer kristal yapılarından ayıran önemli bir özellik, elektronik iletkenliğinin  $10^{-9}$  S/cm olmasıdır. Bu da kübik  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub> yapısının lityum iyon bataryalarda elektrolit olarak kullanılmasını mümkün kılmaktadır.
- Yapılan XRD analizleri sonucunda LSF (191, 371, 551) ve LBF (191, 371, 551) numunelerinin düşük LiFeO<sub>2</sub> safsızlığı sırasıyla %2,1, %13,8, %19,3 ve %0, %11, %22 olması sebebiyle seçilmiştir.
- Seçilmiş LSF, LBF (191, 371, 551) kompozisyonlarının elektriksel ölçümlere tabii tutulması için 100 MPa basınç kullanılarak 2 mm kalınlıkta ve 19 mm çapında peletler hazırlanmıştır. Hazırlanan peletler iyi bir iletken olması nedeniyle ve temas direncini minimize etmesi sebebinden Pt ile kaplanmıştır.
- LSF, LBF (191, 371, 551) kompozisyonların dört uçlu direnç ölçümü ile yüzey dirençleri ölçülmüştür. Kübik yapıdaki Sr<sup>2+</sup> katkılı kompozisyonlar, hekzagonal yapıdaki Ba<sup>2+</sup> katkılı yapılardan daha yüksek iletkenlik sergilemişlerdir.
- Seçilmiş LSF, LBF (191, 371, 551) kompozisyonları, katkılanması olmayan SrFeO<sub>3</sub> ve BaFeO<sub>3</sub> yapıları ile ve bu yapılar içerisinde oluşan LiFeO<sub>2</sub> yapısı ile toplam direnç ve toplam iletkenlik karşılaştırılması yapılmıştır. Her iki yapı içerisinde oluşan LiFeO<sub>2</sub> malzemesi ve oluşan trigonal yapının iletkenlik değerlerini düşürdüğü tespit edilmiştir.
- Seçilmiş kompozisyonların elektriksel ölçüm sonuçlarına göre LSF yapılı perovskitlerin toplam iletkenliklerinin LBF yapılı perovskitlere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Her iki LSF ve LBF yapıları için en yüksek toplam iletkenlik LSF191 ve LBF371 kompozisyonlarında sırasıyla  $5,43 \times 10^{-5}$  ve  $8,55 \times 10^{-6}$  S/cm olduğu görülmüştür. LSF 191, 371, 551 kompozisyonları

kübik kristal yapıda oluştuğu için, hekzagonal yapıda oluşan LBF 191, 371, 551 yapılarına göre toplam iletkenlikleri daha yüksek olmuştur. Çünkü kübik perovskit yapısında, yüksek simetri nedeniyle iyonların ( $\text{Li}^+$ ) geçiş yapabileceği düzenli ve sürekli boşluklar (kanallar) bulunur. Bu yapı, iyonların daha serbest ve hızlı hareket etmesine olanak tanır.

- LSF191 yapısında en yüksek Sr ve en az Li miktarında toplam iletkenlik değeri  $5,43 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  olarak en yüksek değeri almıştır. Sebebi LSF 191, 371, ve 551 kompozisyonlarında Li miktarı arttıkça oluşan  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazının daha da artması ve iletkenliği kötü etkilemesidir.
- LBF371 yapısında LBF191 ve LBF551 yapılarına göre trigonal yapının oluşmamasının sebebi ve hekzagonal yapının oluşması ile toplam iletkenlik değeri en yüksek değeri almıştır. LBF551 yapısının toplam iletkenliğinin düşük olmasının sebebinin trigonal ve  $\text{LiFeO}_2$  safsızlık fazının oluşması olarak söylene bilir.

## KAYNAKLAR

- Albrecht, K. J., Jackson, G. S., & Braun, R. J. (2016). Thermodynamically consistent modeling of redox-stable perovskite oxides for thermochemical energy conversion and storage. *Applied Energy*, 165, 285–296. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.098>
- Armand, M., Axmann, P., Bresser, D., Copley, M., Edström, K., Ekberg, C., Guyomard, D., Lestriez, B., Novák, P., Petranikova, M., Porcher, W., Trabesinger, S., Wohlfahrt-Mehrens, M., & Zhang, H. (2020). Lithium-ion batteries – Current state of the art and anticipated developments. *Journal of Power Sources*, 479. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>
- Assirey, E. A. R. (2019). Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(6), 817–829. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>
- Bare, Z. J. L., Morelock, R. J., & Musgrave, C. B. (2023). Dataset of theoretical multinary perovskite oxides. *Scientific Data*, 10(1), 244. <https://doi.org/10.1038/s41597-023-02127-w>
- Belous, A. G. (2001). Lithium ion conductors based on the perovskite  $\text{La}_{23-x}\text{Li}_3\text{TiO}_3$ . *Journal of the European Ceramic Society*, 21(10–11), 1797–1800. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00118-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00118-2)
- Bindu, S., Panda, S. K., & Rekha, P. (2022). Estimation of Depletion Layer Thickness in PEDOT-PSS Films. *2022 3rd International Conference for Emerging Technology (INCET)*, 1–5. <https://doi.org/10.1109/INCET54531.2022.9824522>
- Bokov, D., Turki Jalil, A., Chupradit, S., Suksatan, W., Javed Ansari, M., Shewael, I. H., Valiev, G. H., & Kianfar, E. (2021). Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021, 1–21. <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>

- Boyano, I., Mainar, A. R., Blázquez, J. A., Kvasha, A., Bengoechea, M., de Meatza, I., García-Martín, S., Varez, A., Sanz, J., & García-Alvarado, F. (2020). Reduction of Grain Boundary Resistance of  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  by the Addition of Organic Polymers. *Nanomaterials*, 11(1), 61. <https://doi.org/10.3390/nano11010061>
- Chawla, N., Bharti, N., & Singh, S. (2019). Recent advances in non-flammable electrolytes for safer lithium-ion batteries. In *Batteries* (Vol. 5, Issue 1). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute. <https://doi.org/10.3390/batteries5010019>
- Chen, C. (2001). Ionic conductivity, lithium insertion and extraction of lanthanum lithium titanate. *Solid State Ionics*, 144(1–2), 51–57. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00884-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00884-0)
- Chen, C. (2004). Stable lithium-ion conducting perovskite lithium–strontium–tantalum–zirconium–oxide system. *Solid State Ionics*, 167(3–4), 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.01.008>
- Choi, D., Shamim, N., Crawford, A., Huang, Q., Vartanian, C. K., Viswanathan, V. V., Paiss, M. D., Alam, M. J. E., Reed, D. M., & Sprenkle, V. L. (2021). Li-ion battery technology for grid application. *Journal of Power Sources*, 511. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230419>
- Choi, H., Fuller, A., Davis, J., Wielgus, C., & Ozkan, U. S. (2012). Ce-doped strontium cobalt ferrite perovskites as cathode catalysts for solid oxide fuel cells: Effect of dopant concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.08.027>
- Chueh, W. C., & Haile, S. M. (2010). A thermochemical study of ceria: exploiting an old material for new modes of energy conversion and  $\text{CO}_2$  mitigation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 368(1923), 3269–3294. <https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0114>
- Davidson, B., & Schuwerk, R. (2021). *Flying blind The glaring absence of climate risks in financial reporting*. <https://doi.org/File 6667695>
- Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., Brachetti-Sibaja, S. B., Rodríguez-Salazar, A. E., Gutiérrez-Galicia, F., Ramírez-Meneses, E., & Licona-Aguilar, Á. I. (2023). Developing  $\text{ABO}_3$  perovskites synthesized by the Pechini method for their

- potential application as cathode material in solid oxide fuel cells: Structural and electrical properties. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2023.09.001>
- DUDNEY, N. (1992). Sputtering of lithium compounds for preparation of electrolyte thin films. *Solid State Ionics*, 53–56, 655–661. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90443-S](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90443-S)
- Fan, X., Liu, B., Liu, J., Ding, J., Han, X., Deng, Y., Lv, X., Xie, Y., Chen, B., Hu, W., & Zhong, C. (2020). Battery Technologies for Grid-Level Large-Scale Electrical Energy Storage. In *Transactions of Tianjin University* (Vol. 26, Issue 2, pp. 92–103). Tianjin University. <https://doi.org/10.1007/s12209-019-00231-w>
- Fergus, J. W. (2010). Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. In *Journal of Power Sources* (Vol. 195, Issue 15, pp. 4554–4569). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.01.076>
- Forni, L., Oliva, C., Barzetti, T., Selli, E., Ezerets, A. M., & Vishniakov, A. V. (1997). FT-IR and EPR spectroscopic analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  perovskite-like catalysts for NO reduction by CO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 13(1), 35–43. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(96\)00089-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00089-6)
- Fortalnova, E. A., Mosunov, A. V., Safronenko, M. G., Venskorskii, N. U., & Politova, E. D. (2006). The Ion Conducting Properties of Perovskite-Type Solid Solutions  $(\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5})[\text{Ti}_{1-x}(\text{M}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_{3+x}]$  (M = Al, Ga). *Materials Science Forum*, 514–516, 407–411. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.407>
- Galceran, M., Pujol, M. C., Aguiló, M., & Díaz, F. (2007). Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline  $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$  (RE = Gd and Yb). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 42(1), 79–88. <https://doi.org/10.1007/s10971-006-1517-3>
- Gellert, M., Gries, K. I., Zakel, J., Kranz, S., Bradler, S., Hornberger, E., Müller, S., Yada, C., Rosciano, F., Volz, K., & Roling, B. (2015). Charge Transfer across the Interface between  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  High-Voltage Cathode Films and Solid Electrolyte Films.

- Journal of The Electrochemical Society*, 162(4), A754–A759.  
<https://doi.org/10.1149/2.0891504jes>
- Ghiji, M., Novozhilov, V., Moinuddin, K., Joseph, P., Burch, I., Suendermann, B., & Gamble, G. (2020). A review of lithium-ion battery fire suppression. In *Energies* (Vol. 13, Issue 19). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/en13195117>
- Goodenough, J. B., Hong, H. Y.-P., & Kafalas, J. A. (1976). Fast Na<sup>+</sup>-ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2), 203–220.  
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(76\)90077-5](https://doi.org/10.1016/0025-5408(76)90077-5)
- Guo, S.-P., Ma, Z., Li, J.-C., & Xue, H.-G. (2017). First investigation of the electrochemical performance of  $\gamma$ -LiFeO<sub>2</sub> micro-cubes as promising anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 52(3), 1469–1476.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-0441-3>
- Guo, X., Maram, P. S., & Navrotsky, A. (2017). A correlation between formation enthalpy and ionic conductivity in perovskite-structured Li<sub>3x</sub>La<sub>0.67-x</sub>TiO<sub>3</sub> solid lithium ion conductors. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(25), 12951–12957.  
<https://doi.org/10.1039/C7TA02434G>
- Harada, Y. (1998). Lithium ion conductivity of polycrystalline perovskite La<sub>0.67</sub>Li<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> with ordered and disordered arrangements of the A-site ions. *Solid State Ionics*, 108(1–4), 407–413. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00070-8)
- Hu, Y., Zhao, H., Tan, M., Liu, J., Shu, X., Zhang, M., Liu, S., Ran, Q., Li, H., & Liu, X. (2020). Synthesis of  $\alpha$ -LiFeO<sub>2</sub>/Graphene nanocomposite via layer by layer self-assembly strategy for lithium-ion batteries with excellent electrochemical performance. *Journal of Materials Science & Technology*, 55, 173–181.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.04.044>
- Hu, Z., Sheng, J., Chen, J., Sheng, G., Li, Y., Fu, X.-Z., Wang, L., Sun, R., & Wong, C.-P. (2018). Enhanced Li ion conductivity in Ge-doped Li<sub>0.33</sub>La<sub>0.56</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 42(11), 9074–9079. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01113C>
- Huang, B., Xu, B., Li, Y., Zhou, W., You, Y., Zhong, S., Wang, C.-A., & Goodenough, J. B. (2016). Li-Ion Conduction and Stability of Perovskite Li<sub>3</sub>/8Sr<sub>7</sub>/16Hf<sub>1</sub>/4Ta<sub>3</sub>/4O<sub>3</sub>.

- ACS *Applied Materials & Interfaces*, 8(23), 14552–14557.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b03070>
- Inada, R., Kimura, K., Kusakabe, K., Tojo, T., & Sakurai, Y. (2014). Synthesis and lithium-ion conductivity for perovskite-type  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16}\text{Ta}_3/4\text{Zr}_{1/4}\text{O}_3$  solid electrolyte by powder-bed sintering. *Solid State Ionics*, 261, 95–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.04.005>
- Inaguma, Y., Chen, L., Itoh, M., & Nakamura, T. (1994). Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity. *Solid State Ionics*, 70–71, 196–202. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90309-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90309-3)
- Inaguma, Y., Liqun, C., Itoh, M., Nakamura, T., Uchida, T., Ikuta, H., & Wakihara, M. (1993). High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications*, 86(10), 689–693. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(93\)90841-A](https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90841-A)
- Inaguma, Y., Yu, J., Shan, Y., Itoh, M., & Nakamura, T. (1995). The Effect of the Hydrostatic Pressure on the Ionic Conductivity in a Perovskite Lanthanum Lithium Titanate. *Journal of The Electrochemical Society*, 142(1), L8–L11.  
<https://doi.org/10.1149/1.2043988>
- Jiang, L., Wang, Q., Li, K., Ping, P., Jiang, L., & Sun, J. (2018). A self-cooling and flame-retardant electrolyte for safer lithium ion batteries. *Sustainable Energy & Fuels*, 2(6), 1323–1331. <https://doi.org/10.1039/C8SE00111A>
- Killer, M., Farrokhsersht, M., & Paterakis, N. G. (2020). Implementation of large-scale Li-ion battery energy storage systems within the EMEA region. In *Applied Energy* (Vol. 260, pp. 1–17). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114166>
- Kimura, K., Wagatsuma, K., Tojo, T., Inada, R., & Sakurai, Y. (2016). Effect of composition on lithium-ion conductivity for perovskite-type lithium–strontium–tantalum–zirconium-oxide solid electrolytes. *Ceramics International*, 42(4), 5546–5552. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.133>
- Kong, Y., Li, Y., Li, J., Hu, C., Wang, X., & Lu, J. (2018). Li ion conduction of perovskite  $\text{Li}_{0.375}\text{Sr}_{0.4375}\text{Ti}_{0.25}\text{Ta}_{0.75}\text{O}_3$  and related compounds. *Ceramics International*, 44(4), 3947–3950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.186>
- Kong, Y., Li, Y., Lu, J., & Hu, C. (2017). Conductivity and electrochemical stability of perovskite-structured lithium–strontium–niobium–hafnium-oxide solid Li-ion

- conductors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(12), 8621–8629. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6586-2>
- Le, H. T. T., Kalubarme, R. S., Ngo, D. T., Jadhav, H. S., & Park, C.-J. (2015). Bi-layer lithium phosphorous oxynitride/aluminium substituted lithium lanthanum titanate as a promising solid electrolyte for long-life rechargeable lithium–oxygen batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(44), 22421–22431. <https://doi.org/10.1039/C5TA06374D>
- Leanza, R., Rossetti, I., Fabbrini, L., Oliva, C., & Forni, L. (2000). Perovskite catalysts for the catalytic flameless combustion of methane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 28(1), 55–64. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00163-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00163-6)
- Lee, S.-J., Bae, J.-J., & Son, J.-T. (2019). Structural and Electrical Effects of Y-doped  $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56-x}\text{Y}_x\text{TiO}_3$  Solid Electrolytes on All-Solid-State Lithium Ion Batteries. *Journal of the Korean Physical Society*, 74(1), 73–77. <https://doi.org/10.3938/jkps.74.73>
- Liu, X., Hong, R., & Tian, C. (2009). Tolerance factor and the stability discussion of  $\text{ABO}_3$ -type ilmenite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 20(4), 323–327. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9728-8>
- Lu, D., Ma, J., Wu, J., Yao, Y., Tao, T., Liang, B., & Lu, S. (2019). Preparation and electrochemical properties of  $\text{Li}_{0.33}\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{0.56-2/3x}\text{TiO}_3$ -based solid-state ionic supercapacitor. *Ceramics International*, 45(2), 2584–2590. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.192>
- Lu, J., & Li, Y. (2018). Conductivity and stability of  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x/2}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Ta}_{3/4}\text{O}_3$  superionic solid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 282, 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.06.085>
- Lu, J., & Li, Y. (2021). Perovskite- type Li- ion solid electrolytes: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(8), 9736–9754. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05699-8>
- Lu, J., Li, Y., & Ding, Y. (2020). Structure and Conductivity of  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-x}\text{A}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$  (A = Ca, Ba) Li-ion Solid Electrolytes. *JOM*, 72(9), 3256–3261. <https://doi.org/10.1007/s11837-020-04239-9>

- Lu, J., Li, Y., Kong, Y., & Zhang, N. (2018). Study of structure and conductivity of  $\text{Li}_{3/8}\text{Sr}_{7/16-3x}\text{La}_x\text{Zr}_{1/4}\text{Nb}_{3/4}\text{O}_3$  solid electrolytes. *Ceramics International*, 44(5), 4744–4750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.058>
- Manthiram, A., Yu, X., & Wang, S. (2017). Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. In *Nature Reviews Materials* (Vol. 2, Issue 4). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.103>
- Maruyama, Y., Ogawa, H., Kamimura, M., Ono, S., & Kobayashi, M. (2008). Dynamical properties and electronic structure of  $(\text{LaLi})\text{TiO}_3$  conductors. *Ionics*, 14(5), 357–361. <https://doi.org/10.1007/s11581-008-0226-z>
- Megaw, H. D. (1946). Crystal structure of double oxides of the perovskite type. *Proceedings of the Physical Society*, 58(2), 133–152. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/58/2/301>
- Mekonnen, Y., Sundararajan, A., & Sarwat, A. I. (2016). A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *SoutheastCon 2016*, 1–6. <https://doi.org/10.1109/SECON.2016.7506639>
- Mohri, M., Yanagisawa, N., Tajima, Y., Tanaka, H., Mitate, T., Nakajima, S., Yoshida, M., Yoshimoto, Y., Suzuki, T., & Wada, H. (1989). Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode. *Journal of Power Sources*, 26(3–4), 545–551. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80176-4](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80176-4)
- Navas, D., Fuentes, S., Castro-Alvarez, A., & Chavez-Angel, E. (2021). Review on Sol-Gel Synthesis of Perovskite and Oxide Nanomaterials. *Gels*, 7(4), 275. <https://doi.org/10.3390/gels7040275>
- Nitadori, T. (1985). Catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{FeO}_3$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$ ) and  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ . *Journal of Catalysis*, 93(2), 459–466. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90193-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90193-9)
- Peña, M. A., & Fierro, J. L. G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 101(7), 1981–2018. <https://doi.org/10.1021/cr980129f>
- Poulsen, F. (2000). Defect chemistry modelling of oxygen-stoichiometry, vacancy concentrations, and conductivity of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_{3\pm\delta}$ . *Solid State Ionics*, 129(1–4), 145–162. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00322-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00322-7)

- Ruiz, A. (1998). Electrical properties of  $\text{La}_{1.33-x}\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_6$  (0.1<math>x</math>0.3). *Solid State Ionics*, 112(3–4), 291–297. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00220-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00220-3)
- Sato, T., Takagi, S., Deledda, S., Hauback, B. C., & Orimo, S. (2016). Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds. *Scientific Reports*, 6(1), 23592. <https://doi.org/10.1038/srep23592>
- Sen, S., Trevisanello, E., Niemöller, E., Shi, B.-X., Simon, F. J., & Richter, F. H. (2021). The role of polymers in lithium solid-state batteries with inorganic solid electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(35), 18701–18732. <https://doi.org/10.1039/D1TA02796D>
- Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32(5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Shao, B., Huang, Y., & Han, F. (2023). Electronic Conductivity of Lithium Solid Electrolytes. *Advanced Energy Materials*, 13(16). <https://doi.org/10.1002/aenm.202204098>
- Shi, P., Fang, S., Huang, J., Luo, D., Yang, L., & Hirano, S. (2017). A novel mixture of lithium bis(oxalato)borate, gamma-butyrolactone and non-flammable hydrofluoroether as a safe electrolyte for advanced lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(37), 19982–19990. <https://doi.org/10.1039/C7TA05743A>
- Smits, F. M. (1958). Measurement of Sheet Resistivities with the Four-Point Probe. *Bell System Technical Journal*, 37(3), 711–718. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1958.tb03883.x>
- Sun, Y., Guan, P., Liu, Y., Xu, H., Li, S., & Chu, D. (2019). Recent Progress in Lithium Lanthanum Titanate Electrolyte towards All Solid-State Lithium Ion Secondary Battery. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 44(4), 265–282. <https://doi.org/10.1080/10408436.2018.1485551>
- Szetela, B., Majewska, A., Jamroz, P., Djalilov, B., & Salahodjaev, R. (2022). Renewable Energy and CO2 Emissions in Top Natural Resource Rents Depending Countries: The Role of Governance. *Frontiers in Energy Research*, 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.872941>

- Takada, K. (2013). Progress and prospective of solid-state lithium batteries. *Acta Materialia*, 61(3), 759–770. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.034>
- Tarascon, J. M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. In *Nature* (Vol. 414, Issue 6861, pp. 359–367). <https://doi.org/10.1038/35104644>
- Teranishi, T., Kouchi, A., Hayashi, H., & Kishimoto, A. (2014). Dependence of the conductivity of polycrystalline  $\text{Li}_{0.33}\text{Ba}_x\text{La}_{0.56-2/3x}\text{TiO}_3$  on Ba loading. *Solid State Ionics*, 263, 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2014.05.001>
- Teranishi, T., Yamamoto, M., Hayashi, H., & Kishimoto, A. (2013). Lithium ion conductivity of Nd-doped (Li, La)TiO<sub>3</sub> ceramics. *Solid State Ionics*, 243, 18–21. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.04.014>
- Thangadurai, V., Shukla, A. K., & Gopalakrishnan, J. (1999).  $\text{LiSr}_{1.65}\text{O}_{0.35}\text{B}_{1.3}\text{B}'_{1.7}\text{O}_9$  (B = Ti, Zr; B' = Nb, Ta): New Lithium Ion Conductors Based on the Perovskite Structure. *Chemistry of Materials*, 11(3), 835–839. <https://doi.org/10.1021/cm9810382>
- Thangadurai, V., & Weppner, W. (2000). Effect of B-site substitution of (Li,La)TiO<sub>3</sub> perovskites by di-, tri-, tetra- and hexavalent metal ions on the lithium ion conductivity. *Ionics*, 6(1–2), 70–77. <https://doi.org/10.1007/BF02375549>
- Ulusoy, S., Gulen, S., Aygun, G., Ozyuzer, L., & Ozdemir, M. (2018). Characterization of thin film  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  electrolyte for all-solid-state Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 324, 226–232. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.07.005>
- Vadhva, P., Hu, J., Johnson, M. J., Stocker, R., Braglia, M., Brett, D. J. L., & Rettie, A. J. E. (2021). Electrochemical Impedance Spectroscopy for All-Solid-State Batteries: Theory, Methods and Future Outlook. In *ChemElectroChem* (Vol. 8, Issue 11, pp. 1930–1947). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/celec.202100108>
- van den Ham, E. J., Peys, N., De Dobbelaere, C., D'Haen, J., Mattelaer, F., Detavernier, C., Notten, P. H. L., Hardy, A., & Van Bael, M. K. (2015). Amorphous and perovskite  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\text{TiO}_3$  (thin) films via chemical solution deposition: solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73(3), 536–543. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3511-5>

- Voicu, G., Ghițulică, C. D., & Andronescu, E. (2012). Modified Pechini synthesis of tricalcium aluminate powder. *Materials Characterization*, 73, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.08.002>
- Wu, Y., Xu, J., Lu, P., Lu, J., Gan, L., Wang, S., Xiao, R., Li, H., Chen, L., & Wu, F. (2023). Thermal Stability of Sulfide Solid Electrolyte with Lithium Metal. *Advanced Energy Materials*, 13(36). <https://doi.org/10.1002/aenm.202301336>
- Xiong, Y., Tao, H., Zhao, J., Cheng, H., & Zhao, X. (2011). Effects of annealing temperature on structure and opt-electric properties of ion-conducting LLTO thin films prepared by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(5), 1910–1914. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.086>
- Yan, S., Yim, C.-H., Pankov, V., Bauer, M., Baranova, E., Weck, A., Merati, A., & Abu-Lebdeh, Y. (2021). Perovskite Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries. *Batteries*, 7(4), 75–98. <https://doi.org/10.3390/batteries7040075>
- Yang, H., & Wu, N. (2022). Ionic conductivity and ion transport mechanisms of solid-state lithium-ion battery electrolytes: A review. *Energy Science & Engineering*, 10(5), 1643–1671. <https://doi.org/10.1002/ese3.1163>
- Yao, P., Yu, H., Ding, Z., Liu, Y., Lu, J., Lavorgna, M., Wu, J., & Liu, X. (2019). Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00522>
- Yu, K., Jin, L., Li, Y., Liu, G., Wei, X., & Yan, Y. (2019). Structure and conductivity of perovskite  $\text{Li}_{0.355}\text{La}_{0.35}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.995}\text{M}_{0.005}\text{O}_3$  (M = Al, Co and In) ceramics. *Ceramics International*, 45(18), 23941–23947. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.012>
- Yu, R., Du, Q.-X., Zou, B.-K., Wen, Z.-Y., & Chen, C.-H. (2016). Synthesis and characterization of perovskite-type  $(\text{Li},\text{Sr})(\text{Zr},\text{Nb})\text{O}_3$  quaternary solid electrolyte for all-solid-state batteries. *Journal of Power Sources*, 306, 623–629. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.065>
- Yue, L., Ma, J., Zhang, J., Zhao, J., Dong, S., Liu, Z., Cui, G., & Chen, L. (2016). All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*, 5, 139–164. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.003>

- Zarei, M., Borhani Zarandi, M., & Alizadeh, M. (2019). Preparation of CuO/CeO<sub>2</sub> composites by the Pechini method and investigation of their structural and electrical properties. *Ceramics International*, 45(2), 1991–1997. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.096>
- Zsiborács, H., Baranyai, N. H., Vincze, A., Zentkó, L., Birkner, Z., Máté, K., & Pintér, G. (2019). Intermittent renewable energy sources: The role of energy storage in the european power system of 2040. *Electronics (Switzerland)*, 8(7). <https://doi.org/10.3390/electronics8070729>



## EKLER

### Ek. A-Çözelti Hazırlama Hesaplamaları

AMAÇ 1 gr perovskit ( $\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_3$ ) hazırlamak:

➤ Malzemenin genel molekül ağırlığı ve mol hesaplaması:

- 1 mol  $\text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_3 = (0,1 \cdot \text{Li}) + (0,9 \cdot \text{Sr}) + (1 \cdot \text{Fe}) + (3 \cdot \text{O}) = 0,1 \cdot 6,94 + 0,9 \cdot 87,62 + 55,845 + 15,999 \cdot 3 = 183,3941 \text{ gr}$

$$M_{A, \text{Li}_{0,1}\text{Sr}_{0,9}\text{FeO}_3} = 183,3941 \text{ gr/mol}$$

$$n = m / M_A$$

$$n = \text{mol sayısı}$$

$$n = 1 / 183,3941 = 0,00545 \text{ mol}$$

➤ Kullanılan malzemelerin ağırlıkları ve mol hesaplaması:

- 1 mol lityum asetat =  $\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 102,01 \text{ gr/mol}$

$$M_A = 102,01 \text{ gr/mol}$$

$$m = n \cdot M_A = 0,1 \cdot 0,00545 \cdot 102,01 \text{ gr} = 0,0556 \text{ gr}$$

$$n = m / M_A = 0,0556 / 102,01 = 0,000545 \text{ mol}$$

- 1 mol stronsiyum nitrat =  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 = 211,63 \text{ gr /mol}$

$$M_A = 211,63 \text{ gr /mol}$$

$$m = n \cdot M_A = 0,9 \cdot 0,00545 \cdot 211,63 \text{ gr} = 1,038 \text{ gr}$$

$$n = m / M_A = 1,038 / 211,63 = 0,0049 \text{ mol}$$

- 1 mol demir nitrat nanohidrat =  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 404 \text{ gr /mol}$

$$M_A = 404 \text{ gr /mol}$$

### Ek. A.(devamı)

$$m=n \cdot M_A=0,00545 \cdot 404 \text{ gr}=2,2018 \text{ gr}$$

$$n=m / M_A=2,2018 / 404=0,00545 \text{ mol}$$

- 1 mol sitrik asit mono hidrat =  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 192,12 \text{ gr /mol}$

$$M_A=192,12 \text{ gr /mol}$$

$$m=n \cdot M_A=1,5 \cdot (0,000545+0,0049+0,00545) \cdot 192,12 \text{ gr}=0,01089 \cdot 192,12=$$

$$3,139 \text{ gr}$$

$$n=m / M_A=3,139 / 192,12 =0,0163387 \text{ mol}$$

Sitrik asit toplam metal katyonlarının 1'e 1,5 oranında hesaplanmıştır.

- 1 mol etilen glikol =  $C_2H_6O_2= 62,07 \text{ gr /mol}$

$$M_A=62,07 \text{ gr /mol}$$

$$m=n \cdot M_A=1 \cdot (0,000545+0,0049+0,00545) \cdot 62,07 \text{ gr}=0,01089 \cdot 62,07$$

$$=0,6759 \text{ gr}$$

$$n=m / M_A=0,6759 / 62,07 =0,01089 \text{ mol}$$

Etilen glikol toplam metal katyonlarının 1'e 1 oranında hesaplanmıştır.

Bu hesaplamalara uygun olarak, sentez süreci boyunca tüm kompozisyonlar için kullanılan madde oranları Ek B.'de verilmiştir.

## Ek B. Sentezlerde Perovskitler İçin Kullanılan Kimyasal Madde Oranları

| Perovskit yapılı oksit                                        | Kimyasal madde oranları, gr                                                  |
|---------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Li <sub>0,1</sub> Sr <sub>0,9</sub> FeO <sub>3</sub> (LSF191) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,05562338 |
|                                                               | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =1,03856667                                |
|                                                               | Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2,2029062              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=3,43751517    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1,01535437                     |
| Li <sub>0,3</sub> Sr <sub>0,7</sub> FeO <sub>3</sub> (LSF371) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,182968   |
|                                                               | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,885702                                  |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2,415426                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=3,76914       |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1,113308                       |
| Li <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> FeO <sub>3</sub> (LSF551) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,33750765 |
|                                                               | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,70019355                                |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2,67332793              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=3,5824203     |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1,23217919                     |
| Li <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> (LSF731) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,528993   |
|                                                               | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,470335                                  |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2,992887                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=4,670238      |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1,379469                       |
| Li <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> FeO <sub>3</sub> (LSF911) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,77247206 |
|                                                               | Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,17806344                                |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=3,399217                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=5,30429303    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1,56675297                     |

**Ek. B.(devam)**

| Perovskit yapılu oksit                                        | Kimyasal madde oranları, gr                                                   |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Li <sub>0,1</sub> Ba <sub>0,9</sub> FeO <sub>3</sub> (LBF191) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,0447157   |
|                                                               | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =1,0310156                                  |
|                                                               | Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=1,770917                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=2,7634195      |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0,5441625                       |
| Li <sub>0,3</sub> Ba <sub>0,7</sub> FeO <sub>3</sub> (LBF371) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,151460111 |
|                                                               | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,905395213                                |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=1,999473406              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=3,120069368    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0,614392645                     |
| Li <sub>0,5</sub> Ba <sub>0,5</sub> FeO <sub>3</sub> (LBF551) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,2898407   |
|                                                               | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,7425444                                  |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2,2957676                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=4,17158266     |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0,7054371                       |
| Li <sub>0,7</sub> Ba <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> (LBF731) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,476368056 |
|                                                               | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,523032873                                |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2,695151662              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=4,205637403    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0,828158731                     |
| Li <sub>0,9</sub> Ba <sub>0,1</sub> FeO <sub>3</sub> (LBF911) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0,7414619   |
|                                                               | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> =0,2110617                                  |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=3,2627587                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=5,0913572      |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1,0025714                       |

**Ek. B.(devam)**

| Perovskit yapılı oksit                                        | Kimyasal madde miktarları, gr                                                 |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Li <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,9</sub> FeO <sub>3</sub> (LCF191) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0.044229    |
|                                                               | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O=1.6944422                |
|                                                               | Fe (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=1.7516438               |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=2.7333448      |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0.5382402                       |
| Li <sub>0,3</sub> Ce <sub>0,7</sub> FeO <sub>3</sub> (LCF371) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0.150010661 |
|                                                               | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O =1.489964731             |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=1.980338765              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=3.090210803    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1.825539017                     |
| Li <sub>0,5</sub> Ce <sub>0,5</sub> FeO <sub>3</sub> (LCF551) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0.2875619   |
|                                                               | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O =1.2240762               |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2.2777181                |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=3.5542551      |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0.6998909                       |
| Li <sub>0,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> FeO <sub>3</sub> (LCF731) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0.473723841 |
|                                                               | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O =0.864222429             |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=2.680191461              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=4.182292824    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =0.823561802                     |
| Li <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> FeO <sub>3</sub> (LCF911) | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> LiO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O=0.739795569 |
|                                                               | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O =0.349901894             |
|                                                               | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O=3.255426046              |
|                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O=5.079915069    |
|                                                               | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> =1.00031829                      |

## Ek C. İletkenlik Ölçümlerinde Düzeltme Faktör Hesaplamaları

Yüzey direnç hesaplamalarında, pelet parametrelerine uygun düzeltme faktör değeri:

Pelet parametreleri:

$d=19$  mm – pelet çapı.

$s=1,5$  mm – pelet üzerindeki kaplama şeritler arasındaki mesafe.

$w=2$  mm – pelet kalınlığı

$d/s= 19/1,5=12,6666667$  – yüzey direnç özelliği için  $d/s$  oranı.

$w/s=2/1,5=1,33333333$  – toplam direnç özelliği için  $w/s$  oranı.

$C(d/s) = ?$

$F(d/w) = ?$

$C(d/s)$ ,  $F(w/s)$  – yüzey direnç ve toplam direnç özelliği için düzeltme faktör değeri literatürde bulunan Çizelge 4.5'e uygun olarak  $d/s$  ve  $d/ w$  değerine göre orantı yapılarak hesaplanmıştır,

- $d/s= 19/1,5=12,6666667$  için  $C(d/s)$  değer hesaplanması:

$d/s=12,6666667$  değeri Tablo 1.0'a göre 10 ve 15 değerleri arasında yerleşmektedir.

10 için  $d/s$  değeri 4,1716'ya,

15 için  $d/s$  değeri ise 4,3646'ya eşittir.

$15-10=5$  değer için değişen farkı  $4,3646-4,1716=0,193$ 'e eşittir.

Bir birim için ise  $0,193/5=0,0386$  olacaktır.

10'dan 12,6666667'e kadar  $12,6666667-10=2,6666667$  birim ilerlemek gerekiyor. Bu sebeple 2,6666667 için  $C$  değeri  $0,0386*2,6666667=0,1027$  olacaktır.

### Ek. C.(devamı)

Son olarak  $d/s=12,6666667$  değeri için düzeltme faktör değeri:

$$C(d/s) = 4,1716+0,1027=4,2743 \text{ olacaktır.}$$

- $w/s=2/1,5=1,33333333$  için  $F(w/s)$  değeri hesaplanması:

$w/s=1,33333333$  değeri Tablo 1.0'a göre 1,25 ve 1,4286 değerleri arasında yerleşmektedir.

1,25 için  $w/s$  değeri 0,8490'a,  
1,4286 için  $w/s$  değeri 0,7938'e eşittir.

$1,4286-1,25=0,1786$  değeri için değişen farkı  $0,8490-0,7938=0,0552$ 'e eşittir.  
Bir birim için ise  $0,0552/0,1786=0,309070549$  olacaktır.

$1,33333333-1,25=0,08333333$  olduğundan, 0,08333333 için  $F$  değeri  
 $0,08333333*0,309070549=0,02575587881$  olacaktır.

Son olarak  $w/s=1,33333333$  değeri için düzeltme faktör değeri:

$$F(w/s) = 0,8490-0,02575587$$

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : R\*\*\*\* J\*\*\*\*\*  
Uyruk : A\*\*\*\*\*  
Doğum Yeri ve Tarihi: A\*\*\*\*\*/A\*\*\*\*\* 2\*\*0  
Medeni Hali : Bekar  
Telefon : +90 5\*\*\*\*\*7  
E-posta : 2\*\*\*\*\*3@p\*\*\*\*.m\*.e\*u.t\*

### Eğitim

| Alınan derece | Aldığı Kurum/Üniversite                         | Mezuniyet Yılı |
|---------------|-------------------------------------------------|----------------|
| Lise          | Nizami Aliyev Lisesi                            | 2017           |
| Lisans        | Azerbaycan Devlet Petrol ve Sanayi Üniversitesi | 2021           |
| Yüksek Lisans | Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi                 | 2024           |

### İş Tecrübesi

| Yıl  | Yer                             | Pozisyon/görev |
|------|---------------------------------|----------------|
| 2020 | Sumqayıt ısı enerjisi fabrikası | Stajyer        |

### Bilimsel Faaliyetler (Özet Bildiri, Poster Sunum)

7. Uluslararası Enerji Depolama ve Dönüşüm Malzemeleri Sempozyumu (mESC-IS2023), Muğla, Kötekli, 17-21 Temmuz 2023, Ramin JAHANGİROV, Berke PİŞKİN. Katı hal lityum iyon bataryalar için perovskit esaslı katı elektrolitlerin geliştirilmesi ve karakterizasyonu.