



## Ga katkılı $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ Katot Malzemesinin İyonik İletkenlik Ölçümleri

Hadi Baveghar<sup>1</sup>, Gültekin ÇELİK<sup>2\*</sup>, Serdar DALKILIÇ<sup>3</sup>

\*Sorumlu yazar: [gcelik@selcuk.edu.tr](mailto:gcelik@selcuk.edu.tr)

<sup>1</sup> Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KONYA  
Orcid No: 0000-0001-6713-2110 / h.baveghar87@gmail.com

<sup>2</sup> Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KONYA  
Orcid No: 0000-0001-8587-322X / gcelik@selcuk.edu.tr

<sup>3</sup> Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, KONYA  
Orcid No: 0000-0002-1132-9309 / serdardalkilic2@outlook.com

**Öz:** Bu çalışmada  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  katot malzemesine %1 ve %3 oranlarında Ga katkılması yapılmıştır. Yapılan küçük oranlardaki katkılamaaların yeni katot malzemesinin kristal yapısına ve iletkenlik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Malzemeler bilyalı öğütücü kullanılarak mekanik öğütme yöntemiyle hazırlanmıştır. Numuneler farklı sıcaklıklarda sinterlenip yeniden öğütüldükten sonra pelet haline getirilmiştir. Üretilen toz numunelerin XRD ve SEM görüntüleri incelenmiştir. Hazırlanan peletler gümüş pastayla kaplanmıştır. Kaplanan peletlerin iletkenlikleri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanılarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar yapılan Ga katkılarının katot malzemenin iletkenliğini arttırdığını göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Galyum katkılama, İyonik iletkenlik,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

### Ionic Conductivity Measurements of Ga-doped $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ Cathode Material

**Abstract:** In this study, 1% and 3% Ga doping was applied to the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  cathode material. The effects of small amounts of doping on the crystal structure and conductivity properties of the new cathode material were investigated. The materials were prepared by mechanical grinding method using a ball mill. After the samples were baked and re-grinded at different temperatures, they were turned into pellets. XRD and SEM images of the produced powder samples were examined. The prepared samples were coated with silver paste and electrochemical impedance spectroscopy measurements were taken for conductivity measurements. The results obtained showed that the additives increased the conductivity of the cathode material.

**Keywords:** Gallium-doped, Ionic conductivity,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$

#### 1. Giriş

Lityum -mangan (Li-Mn) bazlı katot malzemeler 200 mAh/g'den fazla deşarj kapasitesine sahip olmalarından dolayı yeni nesil katot malzemeleri için potansiyel aday olarak gösterilmektedir. Deşarj kapasitesinin bu kadar büyük olması  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  yapısındaki fazladan oluşan lityum iyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle fazladan

oluşan Li'un özelliklerini iyileştirmek  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'ün temel şarj-deşarj mekanizmasının da daha iyi olacağı anlamına gelmektedir.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'ün elektrokimyasal özellikleriyle ilgili literatürde oldukça fazla çalışma bulunmaktadır (Guerrini ve ark., 2020; Baveghar, 2019; Yin ve ark., 2019; Leifer ve ark., 2018; Yang ve ark., 2016; Ye ve ark.,

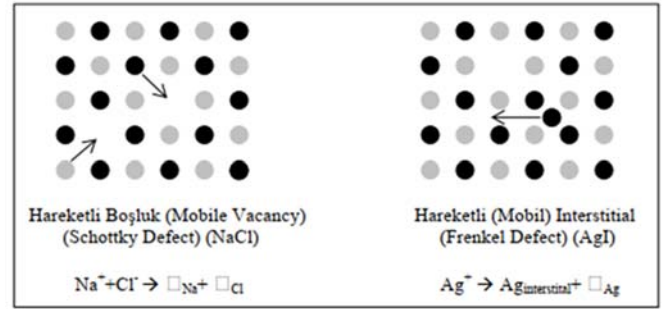
2015; Thackeray, 1991). Bu çalışmalar malzemenin aslında elektrokimyasal olarak aktif olduğunu göstermektedir. Ayrıca şarj-deşarj kapasitelerinin, sentez koşullarına büyük oranda bağlı olduğu bilinmektedir (Nakamura ve ark., 2009). Ulaşılan sonuçların tümü şarj-deşarj sırasında  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 'ün yapısında olumlu bir değişikliğin olduğunu göstermektedir. Yapısal değişikliklerin arkasındaki itici gücün ne olduğunu bulmak için daha fazla çalışma/ analiz gerekmektedir. Bu çalışmada  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  katot malzemesine %1 ve %3 oranlarında Ga katkıları yapılarak ana malzemenin iletkenliğinin arttırılabileceği gösterilmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Örgü yapısında boşluk kusurları normalde iki yolla oluşmaktadır. Birinci yöntem kristalin ısıtılması diğeri ise dışarıdan atom ilavesi ile olmaktadır. Sıcaklığın arttığı durumda iyonların hareketini belirleyen iki kusur mevcuttur. Bunlar Schottky ve Frenkel kusurlarıdır (Şekil 1). Schottky kusurunda katyon ve anyon iyon çifti yerlerini terk etmektedir. Bundan dolayı kristal yapı içerisinde boşluklar oluşmaktadır. Frenkel örgü kusurunda ise bir tek iyon vardır. Bu iyon yapı içinde herhangi bir boşluğa da yerleşmez. Yapı içinde bir kurala bağlı kalmaksızın hareket etmektedir. Katyon Frenkel ve Anyon Frenkel olmak üzere iki

tipi mevcuttur. Katyon Frenkel kusurları daha sık görülmektedir. Çünkü katyonların yarı çapı daha küçüktür. Bu durumda bir yere konumlanma kolaylaşmaktadır (Scrosati ve ark, 2011). Her iki kusurda örgüde boşluk oluşturmakta ve yapı içerisinde var olan iyonlar bu boşluklara atlamaktadır. Bu hareket katı içinde iletkenliğin artışına neden olmaktadır.

Safsızlığın katkılama ile oluştuğu örgü kusurunda, örgü içinde hareketli boşluk kusurları meydana gelmektedir.



Şekil 1. Örgü kusuru tipleri ve yük taşıyıcısının hareketi

### 2.1 İyonik-iletkenlik

Bir malzemede iletkenlik iki yolla oluşmaktadır. Bunlar ya iyonik iletkenlik ya da elektriksel iletkenliktir. İyonik iletkenlikte özellikle  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{B}^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$  gibi anyonların veya katyonların hareketleri ile sıklıkla karşılaşılmaktadır (Beran, 2018). Kristal örgüsündeki iyonların yerlerini değiştirmeleri sonucundaki oluşan iletkenlik; iyonik iletkenlik olarak tanımlanmaktadır. Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarındaki konumlarını korumak istemektedirler. Ancak kristal kusurları

boyunca bir nevi hareket gözlenir. Burada oluşan hareket zıplama (sıçrama, hopping, jumping) mekanizması sonucu oluşmaktadır. NaCl, MgO yapıları kristal özellik sergilemektedirler. Bu yapılarda termal titreşimler gözlenmesine rağmen atomlar yerlerinden ayrılmak istememektedir. Bu durum iyonik iletkenliği azaltmaktadır. İyonik iletkenlik sergileyen iyonik kristal; katı ya da sıvı haldeki elektrolit malzemelerden oluşmaktadır (Çizelge 1).

Çizelge 1. İletkenlerin sınıflandırılması

İletkenlik Türü	Malzeme	İletkenlik (ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller	<10 <sup>-16</sup> -10 <sup>-2</sup>
	Katı Elektrolitler	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>3</sup>
	Sıvı Elektrolitler	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>3</sup>
Elektronik İletkenler	Metaller	10 <sup>3</sup> -10 <sup>7</sup>
	Yarıiletkenler	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>4</sup>
	Yalıtkanlar	<10 <sup>-10</sup>

İyonik iletkenlik sadece iki yolla gözlenebilmektedir. Birincisi; yüksek sıcaklıktaki atomların termal enerjilerinin yüksek olduğu durumda ve ikincisi ise örgü kusur sayılarının azami düzeye çıktığı haldir.

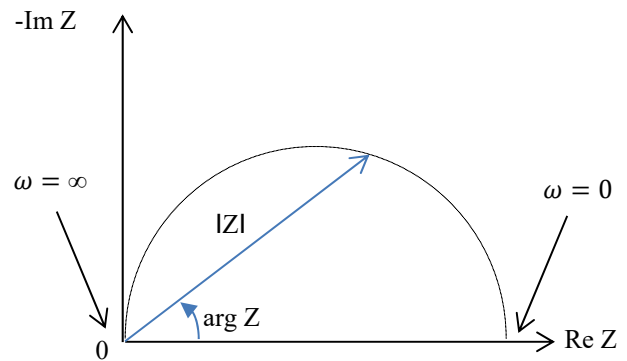
Kristal içinde iyonik iletkenliğin meydana gelebilmesi için; eklenen hareketli iyon miktarı fazla olmalı, hareketli iyonların zıplayabilmesi için çok sayıda boş örgü olmalıdır. Ayrıca iyonun atlama yapabilmesi için aktivasyon enerjisinin düşük olduğu şartlar oluşturulmalıdır (Yılmaz, 2008).

İyonik katılar, içlerinde oluşan elektrik alan vasıtasıyla iyonların

hareketlerine olanak tanıyan örgü kusurlarına sahiptirler. Bu örgü kusurları, yükleri taşımakla görevlidirler. Yani kusurlar ya örgüdeki iyon boşluğu hareketi ya da serbest iyon hareketi şeklinde iletkenliği meydana getirmektedir (Şekil 1).

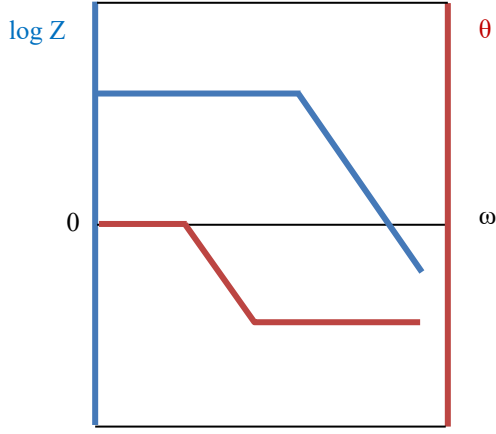
## 2.2 Empedans spektroskopisi verilerinin elde edilmesi

Empedans spektroskopisi verileri Nyquist grafiği veya Bode grafiği ile yorumlanmaktadır. Empedans, reel ve sanal kısımlardan oluşmaktadır. Örnek bir Nyquist grafiği Şekil 2’de olduğu gibi gösterilebilir. Nyquist grafiğindeki her bir nokta, belirli bir frekansa ait olan bir empedansı göstermektedir.



Şekil 2. Nyquist grafiği

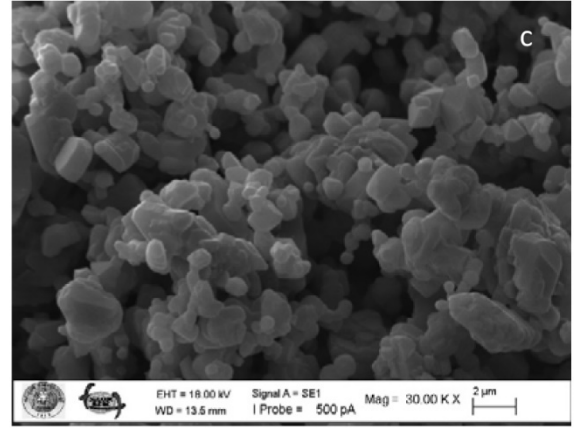
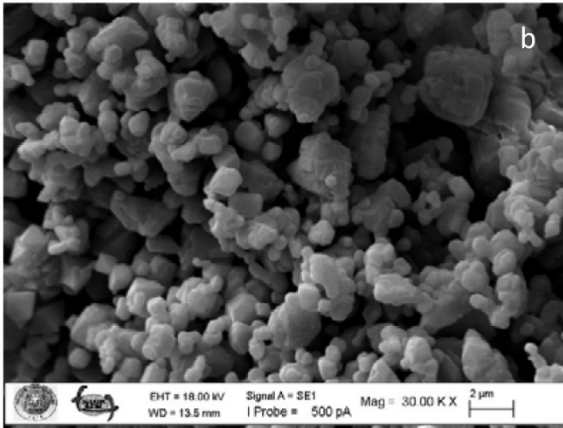
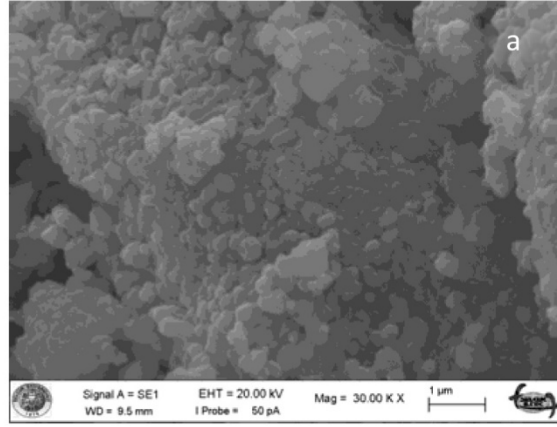
Bode grafiğinde empedans log frekans x ekseninde gösterilmektedir. Ayrıca y ekseninde empedansın hem mutlak değeri hemde faz kayması Şekil 3’te görüldüğü gibi çizilmektedir. Bode grafiği, Nyquist grafiğinin aksine frekans hakkında bilgi sağlamaktadır.



Şekil 3. Bode grafiği

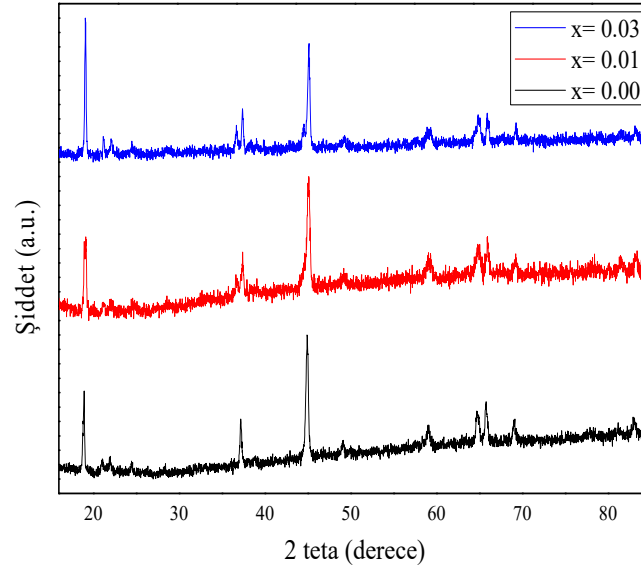
### 3. Araştırma Sonuçları

Mekanik öğütme yöntemiyle üretilmiş  $\text{Li}_{2-3x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  ( $x= 0.00, 0.01$  ve  $0.03$ ) numunelerin SEM görüntüleri (Şekil 4) ve XRD grafikleri (Şekil 5) aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.  $\text{Li}_{2-3x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  katot malzemelerine ait SEM görüntüleri; (a)  $x= 0.00$ , (b)  $x= 0.01$  ve (c)  $x= 0.03$

Şekil 4a'da  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  katkısız numuneye ait SEM görüntüsünde malzemenin daha topaklı (bütünsel) yapıya sahip olduğu ve %1 ve %3 katkılı  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  katot malzemelerin ise daha ayrık yapıya sahip oldukları görülmektedir. Özellikle %3 Ga katkılı numunede taneler daha keskin kenarlı yapıya sahiptirler.



Şekil 5.  $\text{Li}_{2-3x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  katot malzemelerine ait XRD grafiği

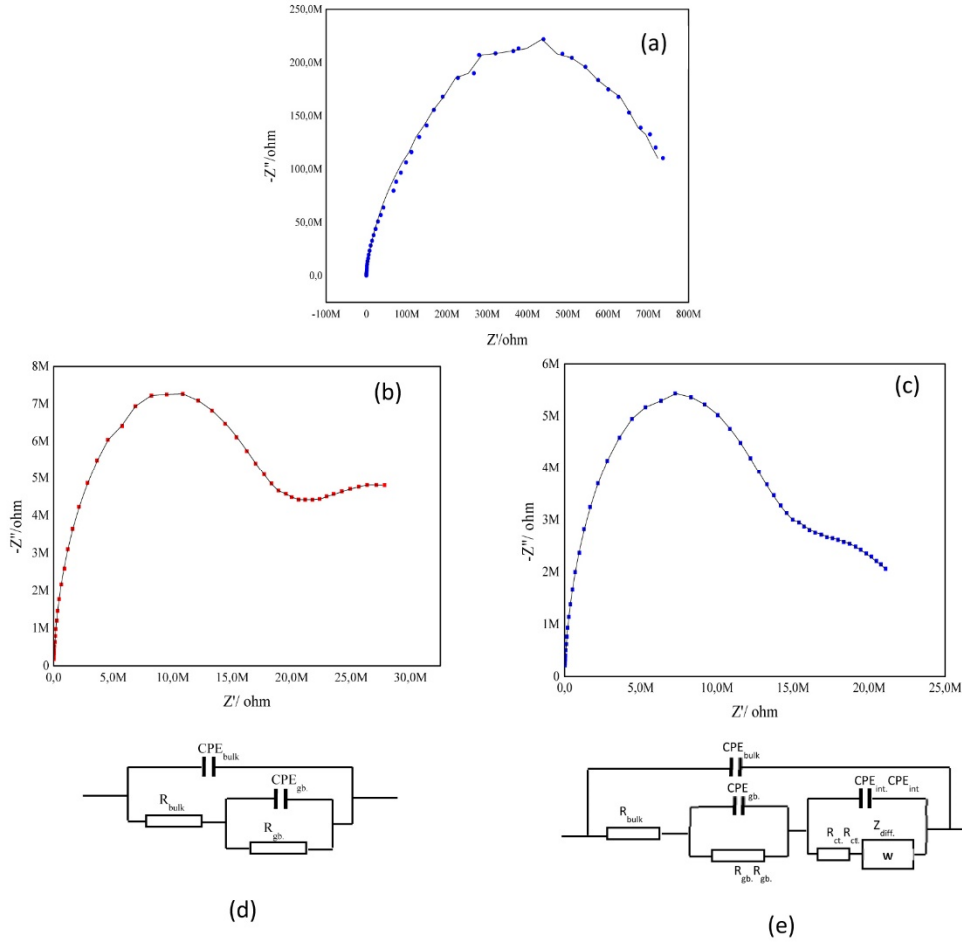
Şekil 5’de görülen XRD sonuçlarına göre katkısız numunenin ( $x = 0.00$ ) kırınım deseni, monoklinik  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  kristal yapısının tipik yansıma piklerine sahiptir. Diğer taraftan  $x = 0.01$  ve  $x = 0.03$  Ga katkılı numunelerde çoklu kristal yapı oluşumu görülmektedir. Ayrıca katkılamayla birlikte piklerin şiddetlerinde de değişiklik olmaktadır. Numunelerin kristal yapı özelliklerini detaylı olarak belirleyebilmek için MAUD yazılımı kullanılmıştır. Bu yazılımla değerlendirilen her numunenin analiz sonuçları Çizelge 2’de sunulmuştur.

Çizelge 2.  $\text{Li}_{2-3x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  katot malzemelerin ayrıntılı kristal yapı analiz sonuçları

Katkı	Kristal	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	a	b	c	Geometri	Uzay Grubu
$x = 0.00$	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	90	99.50	90	4.92	8.53	9.60	Monoklinik	<b>C2/c:b1</b>
$x = 0.01$	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	90	99.83	90	4.94	8.56	9.67	Monoklinik	<b>C2/c:b1</b>
	$\text{LiGaO}_2$	90	90	120	2.91	2.91	14.47	Trigonal	<b>R-3mH</b>
$x = 0.03$	$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	90	99.93	90	4.94	8.55	9.65	Monoklinik	<b>C2/c:b1</b>
	$\text{LiGaO}_2$	90	90	120	2.90	2.90	2.90	Trigonal	<b>R-3mH</b>

Üretilen numunelerin MAUD analizleri neticesinde, katkısız olan numunenin monoklinik geometriye ve C2/c:b1 uzay grubuna sahip olduğu belirlenmiştir.  $x = 0.01$  ve  $0.03$  Ga-katkılı katot malzemelerinin, C2/c:b1 uzay gruplu monoklinik  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  kristal yapısının yansira R-3mH uzay gruplu trigonal  $\text{LiGaO}_2$  kristal yapısına da sahip oldukları bulunmuştur.

$\text{Li}_{2-3x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  katot malzemelerinin iyonik özelliklerinin AC empedans spektroskopisi ölçümleri sonucunda elde edilen Nyquist grafikleri ve eşdeğer devreleri Şekil 6’da verilmiştir.



**Şekil 6.** (a)  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , (b)  $\text{Li}_{1.97}\text{Ga}_{0.01}\text{MnO}_3$ , (c)  $\text{Li}_{1.91}\text{Ga}_{0.03}\text{MnO}_3$  katot malzemelerinin Nyquist grafikleri, (d)  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  ve (e) Ga katkılı numunelere ait olan eşdeğer devrelerinin şematik gösterimi

Eşdeğer devrelerdeki  $R_{\text{bulk}}$ ; tane içindeki direnci,  $R_{\text{gb}}$ ; taneler arasındaki direnci,  $R_e$ ; elektronik direnci ve  $R_{\text{ct}}$ ; yük transfer direnci ifade etmektedir.  $\text{CPE}_{\text{bulk}}$ ; tane içerisinde meydana gelen yük ayrışımından kaynaklı kapasitansı,  $\text{CPE}_{\text{gb}}$ ; taneler arasında oluşan yük ayrışımından kaynaklanan kapasitansı ve  $\text{CPE}_{\text{int}}$ ; numune ve gümüş kaplama sırasında oluşan kapasitansı ifade etmektedir. Difüzyon, Warburg empedans olarak bilinmektedir.  $\chi^2$  standart sapmanın karesidir. Empedans veri analizinin fit sonuçları, eşdeğer devreler kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 3’de gösterilmiştir.

**Çizelge 3.**  $\text{Li}_{2-3x}\text{Ga}_x\text{MnO}_3$  katot partikülleri için empedans verilerinin fit sonuçları

Numune	$R_{\text{bulk}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{bulk}} (\text{Ss}^n)$	$R_{\text{gb}} (\Omega)$	$\text{CPE}_{\text{gb}} (\text{Ss}^n)$	$\text{CPE}_{\text{int}} (\text{Ss}^n)$	Warburg	$R_{\text{ct}} (\Omega)$	$\chi^2$
$\text{Li}_2\text{MnO}_3$	$3.52 \times 10^7$	$1.97 \times 10^{-11}$	$7.83 \times 10^8$	$3.19 \times 10^{-10}$	-	-	-	$1.65 \times 10^{-2}$
%1 Ga	$6.27 \times 10^6$	$1.45 \times 10^{-11}$	$1.09 \times 10^7$	$1.18 \times 10^{-8}$	$2.06 \times 10^{-10}$	$2.53 \times 10^{-7}$	$4.97 \times 10^6$	$2.64 \times 10^{-5}$
%3 Ga	$1.14 \times 10^7$	$2.09 \times 10^{-11}$	$6.45 \times 10^6$	$2.46 \times 10^{-10}$	$6.15 \times 10^{-9}$	$7.36 \times 10^{-8}$	$1.19 \times 10^7$	$3.05 \times 10^{-5}$

Ga-LMO malzemelerinin toplam iyonik iletkenlikleri Çizelge 4'te gösterilmiştir. İletkenlikler Eşitlik 1 de kütle ve tane sınırı dirençlerinin toplamları kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\sigma = (1/R)(l/a) \quad (1)$$

Burada  $l$  peletin kalınlığı ve  $a$  elektrotun alanıdır.

**Çizelge 4.** Li<sub>2-3x</sub>Ga<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> katot partiküllerinin iyonik iletkenlikleri

Numune	İyonik iletkenlik $\sigma_i$ (S/cm)	Sıcaklık T (°C)
Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-10}$	Oda sıc.
x= 0.01	$7.85 \times 10^{-7}$	Oda sıc.
x= 0.03	$7.03 \times 10^{-7}$	Oda sıc.

Scherrer denklemi ile elde edilen sonuçlara göre %1 ve %3 Ga katkılı numuneler yakın iyonik iletkenliğe sahip olup ve katkısız Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> katot malzemesinden yaklaşık 10<sup>3</sup> kat daha yüksek iletkenlik göstermektedir. Daha önce Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> katot malzemesine x= 0.05,0.10 ve 0.15 oranlı Ga katkılı malzemeler için ölçümler Baveghar tarafından yapılmıştır (Baveghar, 2019). Baveghar'ın sonuçları Çizelge 5 te verilmiştir.

**Çizelge 5.** Li<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> katot partiküllerinin iyonik iletkenlikleri (Baveghar 2019)

Numune	İyonik iletkenlik $\sigma_i$ (S/cm)	Sıcaklık T (°C)
Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	$1.4 \times 10^{-10}$	Oda sıc.
x= 0.05	$5.16 \times 10^{-8}$	Oda sıc.
x= 0.10	$1.95 \times 10^{-9}$	Oda sıc.
x= 0.15	$8.84 \times 10^{-9}$	Oda sıc.

#### 4. Tartışma

Malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde katkısız Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> numune topaklı bir yapıya sahip olurken katkılı Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> numunelerin daha ayırık bir yapıya sahip oldukları görülmektedir. Saf ve katkılı numunelerin XRD grafiklerine bakıldığında LiGaO<sub>2</sub> kristal yapıya ait piklerin şiddetleri katkı miktarı ile birlikte artmaktadır. Ga katkılı Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> numuneler için yapılan empedans spektroskopisi analizi neticesinde, %1 ve 3 olarak yapılan katkılar ile katkısız malzemenin değeri karşılaştırıldığında, yeni katot malzemelerin iyonik iletkenliklerinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir. SEM, XRD ve EIS analizleri sonucunda %1 Ga katkılı numunenin daha ayırık bir morfolojiye sahip olduğu ve LiGaO<sub>2</sub> kristal yapıya ait olan piklerin şiddetleri düşük olması nedeniyle daha yüksek iyonik iletkenliğe sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> katot malzemesinin daha önce Baveghar tarafından yapılan %5-10-15 oranlarındaki katkılarlarından daha yüksek iletkenlik değerleri elde edilmiştir. Bu da Ga katkılama miktarının daha düşük olmasından ve ayrıca Ga katkılı numuneye ait olan yapının genel kimyasal formülünde Li ve Ga atomlarının denkleşmesinden kaynaklanmaktadır.

## Kaynaklar

- Baveghar H (2019). Katkılı  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  katot nano malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 67–68.
- Beran L (2018). Strong growth to drive lithium-ion battery market, rechargeable battery special report. <https://omdia.tech.informa.com/OM004697/Lithium-ion-batteries-and-distributed-compute-drive-UPS-market-momentum> (Erişim tarihi: 17.5.2021)
- Guerrini N, Jin L, Lozano J, Luo K, Sobkowiak A, Tsuruta K, Massel F, Duda L, Roberts M, Bruce P (2020). Charging mechanism of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . *Chemistry of Materials* 32: 3733–3740.
- Leifer N, Matlahov I, Erickson E, Sclar H, Schipper F, Shin J, Erk C, Chesneau F, Lampert J, Markovsky B, Aurbach D, Goobes G (2018). Ammonia treatment of  $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiNi}_{0.35}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$  material: insights from solid-state nmr analysis. *The Journal of Physical Chemistry* 122: 3773–3779.
- Nakamura H, Park G, Lee Y, Yoshio M (2009). The important role of additives for improved lithium ion battery safety. *Journal of Power Sources* 189: 602–606.
- Scrosati B, Hassoun J, Sun YK (2011). Lithium-ion batteries. A look into the future. *Energy & Environmental Science* 4: 3287–3295.
- Thackeray MM (1999). Spinel electrodes for lithium batteries. *Journal of American Ceramic Society* 82: 3347–3354.
- Yang Y, Xia Y (2016). Suppressing the phase transition of the layered Ni-rich oxide cathode during high-voltage cycling by introducing low-content  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . *American Chemical Society* 1297–1308.
- Ye D, Zeng G, Nogita K, Ozawa K, Hankel M, Searles D, Wang L (2015). Understanding the origin of  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  activation in Li-rich cathode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Material* 25: 7488–7496.
- Yılmaz, S (2008).  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  Katkılanmış B- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  tipi katı elektrolitlerin sentezlenmesi, karakterizasyonları ve katı hal oksijen iyonik iletkenliklerinin araştırılması. Doktora Tezi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*. 22–29.
- Yin Z, Peng X, Li J, Shen C, Deng Y, Wu ZT, Zhang Q, Mo Y, Wang K, Huang L, Zheng H, Sun S (2019). Revealing of the activation pathway and cathode electrolyte interphase evolution of Li-rich  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$  cathode by in situ electrochemical quartz crystal microbalance. *American Chemical Society* 16214–16222.