

## Mn Katkısının LiCoO<sub>2</sub> Katot Aktif Maddesinin Yapısı ve Morfolojisine Olan Etkileri

Burak Aslan, Emre Ateş, Mustafa Gözüaçık, Tuğçe Karabacak, Aydın Köknar, Gürsel Örs, Abdullah Kamil Özsoy, Sümeyye Ünlü, Merve Tekin, Deran Turan, Uğur Vural, Can Fırat Yamacı, Sevda Avcı\*

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.  
e-posta:sevdaavci@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:25.05.2015; Kabul Tarihi:09.11.2015

### Özet

#### Anahtar kelimeler

LiCoO<sub>2</sub>; Li-iyon Pili;  
Katot

Güncel hayatımızda, cep telefonları ve diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazların sayısının hızla artması ile yüksek enerji yoğunluklu, hafif, kompakt ve şarj edilebilir pillerle ilgili araştırmalar yoğunlaşmıştır. Bu makalede Li-iyon pillerinde en çok kullanılan katot malzemesi olan LiCoO<sub>2</sub>'de Co yerine Mn katkılması yapılarak, bu katkılamının kristal yapı ve morfolojik özellikleri nasıl etkilediği incelenmiştir. LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> bileşikleri x=0.1 aralığında katıhal reaksiyonları ile üretilmiş ve örneklerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM teknikleri ile araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 0≤x≤0.2 örneklerinde LiCoO<sub>2</sub> fazı kararlı faz durumunda iken, Mn miktarının artması ile Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>ve LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fazı ortaya çıkmıştır.

## Effects of Mn Substitution on the structure and morphology of LiCoO<sub>2</sub> Cathode Active Material

### Abstract

#### Keywords

LiCoO<sub>2</sub>; Li-ion Battery;  
Cathode

With the rapid increase in the number of mobile phones and portable electronic devices in our daily life, researchers have focused on high energy density, light weight and compact rechargeable batteries. In this report, effects of Mn substitution on structural and morphological properties of LiCoO<sub>2</sub> which is one of the well-known cathode materials for Li-ion batteries were investigated. LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> compounds with x=0.1 intervals were synthesized via solid state reactions technique. Structural and morphological properties of the samples are investigated via XRD and SEM. Based on our studies; we found that in 0≤x≤0.2 samples, LiCoO<sub>2</sub> phase is the stable phase. As the Mn content increases, other phases such as Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> and spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>emerge.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

### 1. Giriş

Günlük hayatımızda, teknolojinin ilerlemesi ve cep telefonları ve diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir elektronik cihazlara olan talebin artması ile pil performansı yüksek şarj edilebilir pillerin de önemi artmıştır. Ayrıca dünyamızdaki fosil bazlı enerji kaynaklarının sınırlı olması, özellikle şarj edilebilir pillerle çalışan taşıtların tasarlanıp üretilmesini kaçınılmaz hale getirmiştir. Bu tür uygulamalar için Li-iyon pilleri yüksek enerji yoğunlukları sebebiyle diğer şarj edilebilir pillere nazaran daha tercih edilir

hale gelmiştir (Whittingham, 2004). Fakat bu pillerin başlıca problemleri, çevreye olan zararları ve sınırlı ömürleridir. Bu dezavantajların iyileştirilmesi amacıyla, yeni ve daha işlevsel pil malzemelerinin tasarımı ve üretimi ile ilgili çalışmalar oldukça yoğunluk kazanmıştır. Bugüne kadar geliştirilmiş katot malzemelerinden en çok kullanılanları Li içeren metal oksitleridir. Bu malzemeler LiMO<sub>2</sub> (M: Mn, C, Ni vb.) formundadır ve tabakalı bir yapıyla kristalize olurlar. Bu tabakalı yapı Li iyonlarının şarj ve deşarj işlemleri sırasında kolaylıkla difüzyonunu sağlar. Bu sebeple, tabakalı Li

metal oksitleri, Li-iyon pillerinde kullanılan en işlevsel katot malzemeleridir (Ellis, 2010).

LiCoO<sub>2</sub> ilk bulunan katot malzemesi olup (Mizushima, 1980), halen endüstride üretilen Li-iyon pillerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür katot malzemeleri çoğunlukla Şekil.1 de gösterilen  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> yapısındadırlar. Bu yapıda Li iyonları, üst üste sıralanmış CoO<sub>2</sub> tabakaları arasına yerleşmiş durumdadır (Ellis, 2010). LiCoO<sub>2</sub> gibi bu tür katot malzemeleri üzerine çok yoğun araştırmalar yapılmasına rağmen zamanla pil performansını kaybettikleri görülmektedir ve 4.2 V gibi bir yüksek voltaja sahip olmalarına rağmen pil kapasiteleri 130 mAh/g gibi oldukça düşük bir değere sahiptir (Whittingham, 2004). Bunun temel sebebi, iki boyutlu yapılar iyon transferi için çok uygun olmasına rağmen Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> malzemesinde genel yapıyı değiştirmeden tabakalar arasına yerleştirilebilecek Li iyon miktarının 0.5Li/Co ile sınırlı olmasıdır. Bu limit aşıldığında, birim hücredeki hacim değişikliğinden dolayı Li<sub>1-x</sub>CoO<sub>2</sub> malzemesinde rombohedral yapıdan monoklinik yapıya faz geçişi gerçekleşir ki bu durum pilin işlevini tamamıyla yitirmesine sebep olmaktadır (Whittingham, 2004). Bunun yanı sıra, kobaltın hem doğada az bulunması hem de doğaya zararlı olması bilim adamlarını yeni katot malzemeleri geliştirmeye yönlendirmiştir. Bu olumsuzlukları önlemek için Co iyonu Ni<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, B<sup>3+</sup> (Delmas, 1992. Gummow, 1993. Arai, 1997. Ohzuku, 1997. Jang, 1999. Maugera, 2011) gibi iyonlarla kısmi olarak yer değiştirilerek şarj ve deşarj işlemleri sırasındaki hacim değişikliklerinin önüne geçilmesi ile devir kararlılığı artırılmıştır.

Literatürde LiCoO<sub>2</sub>'de Co yerine Mn katkılması örnekleri mevcuttur (Yanase, 2002. Suresh, 2005. Kim, 2012. Waki, 2000). Ancak bu çalışmalarda daha ziyade Mn katkısının pil performansına etkileri üzerinde durulmuş ancak katkılamanın yapıyı ve morfolojik özellikleri nasıl etkilediği üzerinde detaylı şekilde durulmamıştır veya Mn katkılması üzerine yapının nasıl değiştiği konusunda çelişkili bilgiler mevcuttur (Waki, 2000. Stoyanova, 1994.).

Bu çalışmada Mn katkılmasının LiCoO<sub>2</sub> katot malzemesinin yapısal ve morfolojik özelliklerini nasıl etkilediği incelenmiştir. LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> örnekleri x=0.1 aralığıyla katı hal reaksiyonları ile üretilmiştir. Yapısal analizler XRD, morfolojik analizler ise SEM teknikleri ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre katı hal reaksiyonları ile üretildiğinde sadece x≤0.2 örnekleri safsızlık içermeyen tek fazdan (LiCoO<sub>2</sub>) oluşmuştur. Mn Miktarı arttıkça özellikle 0.3≤x≤0.7 aralığında Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>safsızlık fazı gözlenmiş, ana faz ise yine katot malzemesi olarak kullanılan Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazı olarak belirlenmiştir. x≥0.8 örneklerinde LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel yapısı ve Li<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> monoklinik yapısı birlikte olacak şekilde çok fazlı yapı gözlenmiştir. SEM görüntüleri de XRD sonuçlarını destekler niteliktedir.

## 2. Materyal ve Metot

Bu çalışmada üretilen örnekler katıhal reaksiyonları yöntemi ile toz malzeme olarak üretilmişlerdir. LiCo<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>kimyasalbileşikleri uygun oranlarda tartıldıktan sonra bir agat havanda, 1-1,5 saat süre ile homojen bir karışım elde edilinceye kadar karıştırılmıştır. Bunun sonucunda elde edilen toz karışım, 1 cm çapında pelet elde edebilmek için 9 ton basınç altında sıkıştırılmıştır. Elde edilen pelet, yüksek sıcaklık fırınında, hava ortamında, 800°C sıcaklıkta 16 saatlik ısıl işleme tabi tutulmuştur. XRD kırınım desenleri Bruker Marka D 8 Advance cihazı ile 2θ=10-80 derece aralığında elde edilmiştir. Sem görüntüleri LEO 1430 VP model SEM cihazı ile alınmıştır. Rietveld Refinement yöntemi GSAS (General Structural Analysis System) (Larson, 2004) programı ve EXPGUI arayüzü (Toby, 2001) kullanılarak sentezlenen maddelerin birim hücre parametreleri belirlenmiştir.

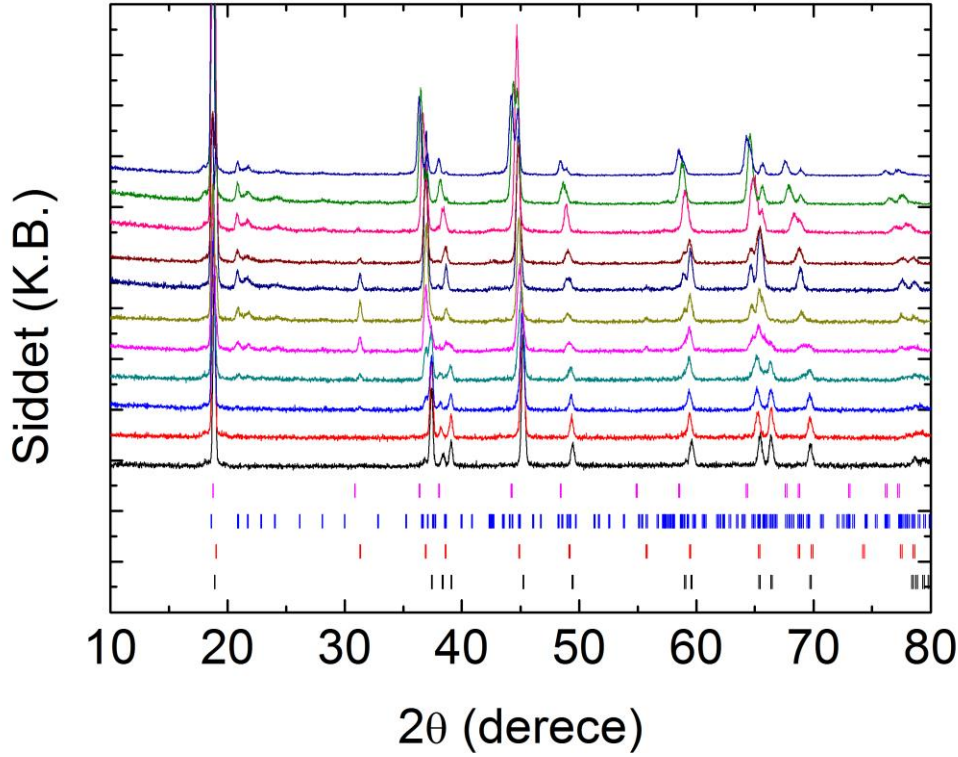
## 3. Bulgular ve Tartışma

Katı hal reaksiyonları ile üretilen LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> toz malzemelerinden elde edilen XRD dataları Şekil 1'de gösterilmiştir. Katkısız LiCoO<sub>2</sub>'nin kristal yapısı literatürle uyumludur ve herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır. Elde edilen birim hücreparametreleri a=b=2.81752(4) ve c=14.0892(6) literatürde belirtilen değerlerle uyumludur. (Orman, 1984).

0.3≤x≤0.7 örnekleri için 2θ=31.3°'de oluşan (220) piki safsızlığı gösterir. Bu pik LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazında da tanımlı olmasına rağmen Rietveld Refinement

teknigi bu pikin LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazında XRD deseninde şiddet oluşturmadığını göstermiştir. Suresh ve ark.

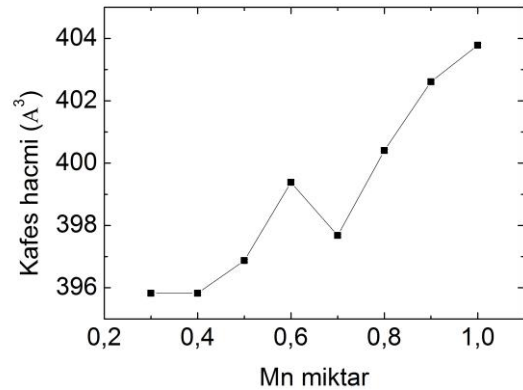
(2005) 0.3≤x≤0.5 örnekleri için kübik yapı elde ettiklerini bildirmişlerdir.



**Şekil 1.** LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0≤x≤1) toz malzemelerine ait XRD kırınım desenleri. x değerleri 0≤x≤1 şeklindedir ve 0.1 aralığa sahiptir. Şekilde kırınım desenleri aşağıdan yukarı doğru x değeri 0.1 aralıklarla artar şekilde verilmiştir. Şeklin alt kısmındaki kesikli çizgiler aşağıdan yukarı doğru sırası ile LiCoO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> ve LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazlarına ait pik konumlarını göstermektedir.

Stoyanova ve ark. (1994) ise 0.2<x<0.7 aralığındaki örneklerin kaya tuzu yapısına sahip olduklarını bildirmişlerdir. Bizim aynı aralıklardaki örneklerimizde ise baskın yapı monoklinik (C2/m) yapısıdır. Bu farklılığın nedeni kullanılan sentez tekniklerinin farklı olmasıdır. Diğer bir yandan Kim ve ark. (2012) bu çalışmadakinden farklı başlangıç malzemeleri kullanarak katı hal reaksiyonları ile LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0.9≤x≤1) örneklerini sentezlemiş ve bu örneklerde Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> safsızlık fazına rastlamışlardır. Oysa ki bu çalışmanın konusu olan örneklerde bu safsızlık fazı sadece 0.3≤x≤0.7 örneklerinde gözlenmiştir. 2θ=21-23 derece aralığında görülen küçük şiddetli piklerden de anlaşılacağı üzere 0.3≤x≤1 örneklerinin hepsinde monoklinik Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazı mevcuttur. Bu örneklerde Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazına ait birim hücre parametrelerinin ve birim hücre hacminin artması (Şekil 2) bu yapının içine Co

iyonlarının girmiş olduğunu gösterir. Ancak hem kullandığımız XRD cihazının çözünürlük limitleri hem de Co ve Mn atomlarının atom numaralarının



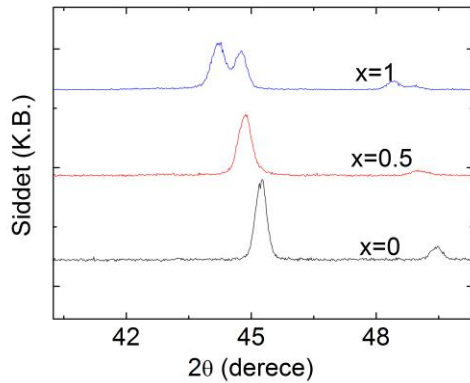
**Şekil 2.** Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazına ait birim hücre hacminin Mn katkılması ile değişimi

bir birine yakın olması XRD yöntemi ile Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazına hangi oranda Co yerleştiğini belirlememizi engellemektedir. 0.8≤x≤1 örnekleri hem LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel fazını hem de Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> monoklinik fazını

birlikte barındırmaktadır. Bunun en belirgin kanıtı Şekil 3 de görülen 45 derecedeki pikin x=1 örneğinde iki ayrı pik haline gelmesidir.

**Tablo 1.** LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> örneklerine ait Rietveld yöntemi ile hesaplanmış birim hücre parametreleri

Mn	Faz	Uzay grubu	Faz oranı %	a (Å)	b (Å)	c (Å)	beta (°)	hacim(Å <sup>3</sup> )
0	LiCoO <sub>2</sub>	R-3m	100	2,81752(8)	-	14,0892(6)	-	96,862(5)
0.1	LiCoO <sub>2</sub>	R-3m	100	2,81738(8)	-	14,1381(6)	-	97,189(5)
0.2	LiCoO <sub>2</sub>	R-3m	100	2,81729(9)	-	14,1416(6)	-	97,344(5)
0.3	LiCoO <sub>2</sub>	R-3m	51	2,82014(5)	-	14,1543(6)	-	97,491(5)
	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	49	4,91265(5)	8,4815(12)	9,61863(9)	99,659(9)	395,824(5)
0.4	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	65	4,92034(4)	8,50974(9)	9,58670(9)	99,564(8)	395,824(4)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	35					
0.5	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	61	4,92461(4)	8,51727(8)	9,59552(8)	99,573(8)	396,872(4)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	39					
0.6	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	60	4,93378(5)	8,53596(10)	9,61878(10)	99,627(8)	399,386(5)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	40					
0.7	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	68	4,923445(5)	8,554265(11)	9,58148 (11)	99,467(9)	398,054(5)
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	32					
0.8	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	47	4,95074(4)	8,54193(9)	9,6008(12)	99,531(9)	400,402(5)
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	53	8,12400(2)				536,178(4)
0.9	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	39	4,96280(4)	8,52037(11)	9,65087(14)	99,394(10)	402,613(5)
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	61	8,15948(1)				543,234(4)
1	Li <sub>2</sub> MnO <sub>3</sub>	C2/m	33	4,96547(4)	8,52019(12)	9,65991(14)	98,876(1)	403,786(6)
	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Fd-3m	67	8,19881(1)				551,129(3)



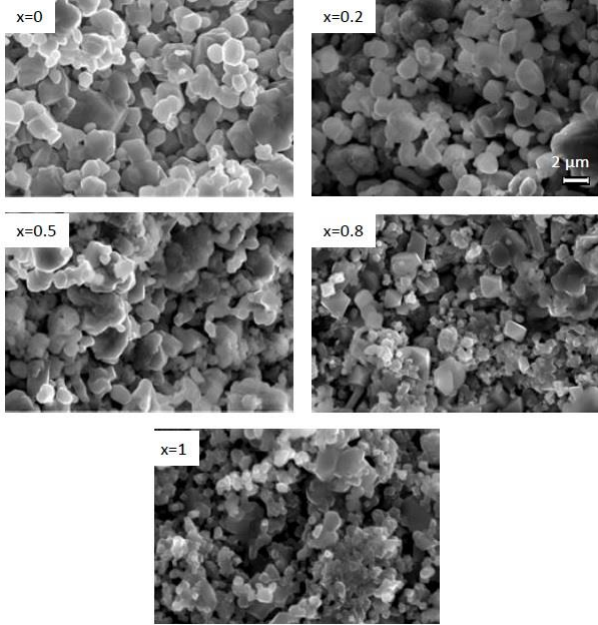
**Şekil 3.** x=0, 0.5 ve 1 örneklerine ait XRD kırınım desenlerinin bir parçası.

Bu örneklerde gözlemlenen fazların üçü de, LiCoO<sub>2</sub> (Mizushima, 1980), Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>(Park, 2007) ve LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Taracson, 1991), Li-ion pillerinde katot malzemesi olarak kullanılan maddelerdir. Bunlardan LiCoO<sub>2</sub> ve Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> Li iyonlarının kolayca girip çıkabileceği tabakalı yapıya sahiptir (Park ve ark., 2007). LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ise spinel yapıdadır ve Li iyonlarının kolaylıkla girip çıkabileceği kanallara sahiptir (Yang ve ark. 2002). LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yaklaşık 130 mAh/g ile pil kapasitesi en yüksek katot malzemelerinden biridir (Goodenough, 2010). Bunun yanısıra, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>'ün yapılan deneysel

çalışmalarda kapasitesinin yaklaşık 150 mAh/g seviyesine kadar çıktığı belirlenmiştir (Park, 2007). Bizim hazırladığımız örnekler arasında her iki fazı dabünyesinde barındıran x= 0.8, 0.9 ve 1 örnekleri bu anlamda hem spinel hem tabakalı yapıya sahip oldukları için, pil performanslarının yüksek olacağı öngörülmektedir.

Şekil 4, LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.2, 0.5, 0.8 ve 1.0) örneklerine ait SEM görüntülerini içermektedir. Bu görüntüler de XRD desenleri ile örtüşmekte ve Mn katkılmasının LiCoO<sub>2</sub> bileşiğinin kristal ve morfolojik özelliklerini nasıl etkilediğini ortaya koymaktadır. x=0 ve 0.2 örneklerine ait SEM görüntüleri 1-5 µm büyüklüğünde heksagonal yapıda kristallerden oluşmaktadır. Mn miktarı %50 oranına getirildiğinde heksagonal yapılar yerini düzenli sayılabilecek kristallerin yanı sıra düzensiz yapılara bırakmıştır. Bu durum x=0.5 örneğinin Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> ana fazının yanı sıra Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>safsızlık fazını da içermesinden kaynaklanabilir. Mn miktarı %80'e çıkartıldığında çok miktarda boyutları 2-4 µm olan büyük kristallerin yanı sıra boyutları 200-400nm olan küçük kristaller gözlenmiştir. Bu durum x=0.8 örneğinin çoklu faza sahip olmasından kaynaklanmaktadır. x=1 örneğinde ise x=0.8 örneğinde gözlemlenen büyük kristallerin sayısı

oldukça azalmış yerini 200-400 nm büyüklüğündeki çok sayıda küçük kristallere bırakmıştır. XRD desenleri ve Rietveld Refinement tekniğinden elde edilen faz oranları dikkate alındığında büyük kristallerin Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazına, küçük kristallerin ise LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazına ait olduğu sonucuna varılabilir.



**Şekil 4.** LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0, 0.2, 0.5, 0.8 ve 1.0) örneklerine ait SEM görüntüleri.

#### 4. Sonuç

Bu makalede Mn katkısının Li-iyon pillerinde en yaygın kullanılan katot malzemelerinden biri olan LiCoO<sub>2</sub> bileşiğinin kristal yapıya ve morfolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir. XRD ve SEM çalışmaları sonucunda %20 katkılamaya kadar örneklerin LiCoO<sub>2</sub> fazını koruduğu belirlenmiştir. Katkılama miktarı artırıldığında %30 -%70 arası katkılamalarda Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> fazı safsızlık olarak ortaya çıkmış ana faz olarak da yine tabakalı bir yapıya sahip olan Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazı belirlenmiştir. Katkılamanın %70 den fazla olduğu örneklerde çoklu faz gözlenmiştir. Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ve tabakalı Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> fazlardan oluşan bu örneklerin ileriki çalışmalarda pil kapasiteleri de incelenmelidir.

#### Teşekkür ve açıklama

Bu makale için yapılan deneysel çalışmalar 112M487 nolu TÜBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir. Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü 4. Sınıf öğrencilerinin bitirme tezi olarak hazırlanmıştır. Yazar isimleri soyadların harf sıralamasına göre yapılmıştır.

#### Kaynaklar

- Whittingham M. S., 2004. Li batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* **104**, 4271-4301.
- Ellis, B. L., Lee, K. T., Nazar, L. F., (2010). Positive electrode materials for Li-ion and Li-batteries, *Chemistry of Materials*, **22**, 691-714.
- Mizushima, K., Jones, P., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B., 1980. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x<-1): A new cathode material for of high energy density, *Materials Research Bulletin*, **15**, 783-789.
- Mizushima, K., Jones, P., Wiseman, P. J., Goodenough, J. B., 1980. Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0<x<-1): A new cathode material for of high energy density, *Materials Research Bulletin*, **15**, 783-789.
- Delmas, C., Saadoun, I., (1992). Electrochemical and physical properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> phases, *Solid State Ionics* **53**, 370-375, 1992.
- Gummow, J., Thackeray, M. M., (1993). Characterization of LT-Li<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O Electrodes for Rechargeable Lithium Cells, *Journal of Electrochemical Society*, **140**, 3365-3368.
- Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., Yamaki, J., (1997). Electrochemical and Thermal Behavior of LiNi<sub>1-2</sub>MO<sub>2</sub> (M = Co, Mn, Ti), *J. Electrochem. Soc.* **144**, 3117-3125.
- Ohzuku T. (1997). Innovative insertion material of LiAl<sub>1/4</sub>Ni<sub>3/4</sub>O<sub>2</sub> (R-m ) for lithium-ionbatteries, *J. Power Sources* **68**, 131-134.
- Jang Y., Huang, B., Wang, H., Sadoway, D. R., Ceder, G.,(1999). LiAl<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> (R-3m) Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 862-868.
- Maugera, A., Zhangb, X., Groultb, H., Julienc, C. M., (2011). LiCo<sub>1-y</sub>B<sub>y</sub>O<sub>2</sub> as Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *ECS Transactions*, **35**, 141-148.
- Yanase, I., Ohtaki, T., Watanabe, M., 2002. Application of combinatorial process to LiCo-

- $x$ Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) powder synthesis, *Solid State Ionics*, **151**, 189-196.
- Suresh, P., Rodrigues, S., Shukla, A. K., Vasan, H. N., Munichandraiah, N., 2005. Synthesis of LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> from a low temperature route and characterization as a cathode materials in Li-ion cells, *Solid State Ionics*, **176**, 281-290.
- Kim, S. K., Yang, D. H., Sohn, J. S., Jung, Y. C., 2012. Resynthesis of LiCo<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> as a cathode material for lithium secondary batteries, *Met. Mater. Int.*, **2**, 321-326.
- Waki, S., Dokko, K., Itoh, T., Nishizawa, M., Abe, T., Uchida, I., 2000. High-speed voltammetry of Mn-doped LiCoO<sub>2</sub> using microelectrode technique, *J. Solid State Electrochem*, **4**, 205-209.
- Stoyanova, R., Zhecheva, E., Zarkova, L., (1994). Effect of Mn-substitution for Co on the crystal structure and acid delithiation of LiMnyCo<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub> solid solutions, *Solid State Ionics*, **73**, 233-240.
- Larson, A. C., Von Dreele, R. B., 2004. General Structural Analysis System, Los Alamos National Laboratory Report, 86-748.
- Tobby, H. B., (2001). EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Crystallogr.*, **34**, 210-213.
- Orman, H. J., Wiseman, P. J., 1984. Cobalt (III) Lithium oxide, CoLiO<sub>2</sub>: Structure refinement by powder neutron diffraction, *Acta. Cryst.*, **C40**, 12-14.
- Park, S. H., Sato, Y., Kim, J. K., Lee, Y. S., 2007. Powder property and electrochemical characterization of Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> material, *Materials Chem. And Phys.*, **102**, 225-230.
- Taracson, J. M., Guyomard, D., (1991). Li metal free rechargeable batteries based on Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathodes ( $0 \leq x \leq 1$ ) and carbon anodes. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864-2868.
- Goodenough, J., Kim, Y., 2010. Challenges for rechargeable Li batteries, *Chem. Mater.*, **22**, 587-603.