


## Mn ve Al Eş-İkamesinin LiNiO<sub>2</sub> Katot Malzemesi Üzerindeki Fiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Erdinç ÖZ<sup>1, 2\*</sup> 

<sup>1</sup> Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Erzurum, Türkiye

<sup>2</sup> Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilimdalı, Erzurum, Türkiye

Sorumlu Yazar/Corresponding Author  
E-mail: erdinc.oz@atauni.edu.tr  
DOI: 10.53501/rteufemud.1471667

Araştırma Makalesi/Research Article  
Geliş Tarihi/Received: 21.04.2024  
Kabul Tarihi/Accepted: 07.08.2024

### ÖZ

Lityum iyon piller (LİP), yüksek enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri ile taşınabilir elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda (EV'ler) yaygın olarak kullanılan elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Günümüzde en yaygın kullanılan katot materyallerinden biri olan LiNiO<sub>2</sub>, yüksek kapasite ve enerji yoğunluğu sunmasına rağmen, düşük termal kararlılık, kapasite kaybı ve yüksek voltajda bozulma gibi dezavantajlara sahiptir. Bu dezavantajlar, LİP'lerin güvenliğini ve uzun vadeli performansını olumsuz etkilemektedir. Bu çalışmada, LiNiO<sub>2</sub> katot materyalinde kristal yapıda bulunan Ni bölgelerine %2,5, %5 ve %10 oranlarında Mn ve Al ikamelerinin elektrokimyasal performans ve fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Bir ikame olarak Mn, katot materyalinin kristal yapısını optimize etmek ve Li<sup>+</sup> iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak kapasiteyi ve döngü ömrünü önemli ölçüde arttırmak için tercih edilmişken, Al katot materyalinin döngüsel performansını arttırmak için tercih edilmiştir. Elde edilen bulgular, %2,5 ve %5 Mn ve Al ikamesinin sırasıyla 201,01 mAh/g ve 202,09 mAh/g başlangıç kapasiteleri ve %82,79 ve %81,43 kapasite tutma oranları ile LiNiO<sub>2</sub> katot materyalinin dezavantajlarını ortadan kaldırmada ve LİP'lerin performansını ve güvenliğini geliştirmede umut vadeden bir yöntem olduğunu göstermektedir. Bu çalışma, LİP'lerin gelecekteki gelişimi için önemli bir temel oluşturacaktır.

**Anahtar Kelimeler:** Lityum iyon batarya, katot, LiNiO<sub>2</sub>, Mn ve Al eş-ikame

## Investigation of Physical and Electrochemical Properties of Mn and Al Co-Doping on LiNiO<sub>2</sub> Cathode Material

### ABSTRACT

Lithium ion batteries (LIBs) are electrochemical energy storage systems widely used in portable electronic devices and electric vehicles (EVs) with their high energy density and long lifetime. Although LiNiO<sub>2</sub>, one of the most widely used cathode materials today, offers high capacity and energy density, it has disadvantages such as low thermal stability, capacity loss and degradation at high voltage. These disadvantages adversely affect the safety and long-term performance of LIPs. In this study, the effects of 2.5%, 5%, and 10% Mn and Al substitutions for Ni sites in the crystal structure of LiNiO<sub>2</sub> cathode material on electrochemical performance and physical properties have been systematically investigated. Mn as a dopant was chosen to optimise the crystal structure of the cathode material and to facilitate the diffusion of Li<sup>+</sup> ions to increase the capacity and cycle life significantly. In contrast, Al was chosen to enhance the cycling performance of the cathode material. The findings show that 2.5% and 5% Mn and Al doping with initial capacities of 201.01 mAh/g and 202.09 mAh/g and capacity retention rates of 82.79% and 81.43%, respectively, is a promising method to overcome the disadvantages of LiNiO<sub>2</sub> cathode material and improve the performance and safety of LIPs. This study will lay an important foundation for the future development of LIPs.

**Keywords:** Lithium ion battery, cathode, LiNiO<sub>2</sub>, Mn and Al co-doping

### Cite as;

Öz, E. (2024). Mn ve Al eş-ikamesinin LiNiO<sub>2</sub> katot malzemesi üzerindeki fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi. *Recep Tayyip Erdogan University Journal of Science and Engineering*, 5(2), 60-75. Doi:10.53501/rteufemud.1471667

## 1. Giriş

Taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara (EV) kadar geniş bir yelpazede kullanılan lityum iyon piller (LİP), yüksek enerji yoğunlukları ve uzun ömürleri ile öne çıkan elektrokimyasal enerji depolama sistemleridir. Günümüzde LİP'lerin ticari başarısında önemli rol oynayan katot materyalleri arasında LiNiO<sub>2</sub> öne çıkmaktadır. LiNiO<sub>2</sub>, 275 mAh/g gibi yüksek teorik özgül kapasite ve buna bağlı yüksek enerji yoğunluğu sunan bir katot materyalidir (Bianchini vd., 2019; Vălikangas vd., 2020). Ancak LiNiO<sub>2</sub>'nin bazı dezavantajları da mevcuttur. Bu dezavantajlardan biri şarj sırasında yüksek voltaj bölgesinde (~ 4.15 V) birincil faz geçişi olan H2–H3 faz geçişinin gerçekleşmesidir (Li vd., 1993). Bu geçiş sırasında kristal yapıda büyük hacim değişikliklerinden kaynaklanan stres ve bu stres sonucunda katot materyalindeki parçacıklarda çatlaklar oluşmaktadır. Katot materyalindeki çatlakların sebep olduğu en büyük sorun parçacıklar arası elektronik iletkenliğin kesilmesi ve bunun sonucu olarak kapasitedeki kayıptır. Diğer bir dezavantaj ise Ni elementinin yapıdaki elektrokimyasal kararsızlığıdır: Kristal yapı içerisinde Ni elementi yük dengesi için Ni<sup>+3</sup> valans durumunda bulunmaktadır. Fakat özellikle sentez sırasında bir miktar Ni<sup>+2</sup> oluşmakta ve bu iyonlar, iyonik yarıçaplarının yakın olması nedeniyle, Li<sup>+</sup> iyonlarının kristal yapıdaki yerine geçmektedir (Ren vd., 2021). “Katyon karışımı” verilen bu durum katot materyalinin kapasitesinde ve uzun döngü performansında düşüşe neden olmaktadır (Yuwono vd., 2023).

LiNiO<sub>2</sub> katot materyalinin dezavantajlarını aşabilmek için yüzey kaplama (Kweon vd., 2000; Z. R. Zhang vd., 2004), farklı sentez yöntemleri kullanma (Lee vd., 2004; Ohzuku vd., 1993) ve kristal yapı içerisine katyon ikamesi yapmak (Chang vd., 1996; Rougier vd., 1996) gibi yöntemler denenmiştir. Katyon ikamesi, LiNiO<sub>2</sub>'nin dezavantajlarını ortadan kaldırmada oldukça gelecek vadeden bir yöntem olarak kabul edilmektedir. Katyon ikamesi ile katot materyalinin kristal yapısı ve elektrokimyasal özellikleri optimize edilebilir. Bu sayede kapasite,

döngü ömrü, termal kararlılık ve yüksek voltaj performansı gibi parametrelerde önemli iyileşmeler sağlanabilir.

Katyon ikamesi yönteminde birçok farklı element kullanılmakla birlikte başlıca elementlerden biri Co elementidir. LiNiO<sub>2</sub> içerisinde Ni ile ikame için kullanılan Co elementi yapısal yönden birçok avantaja sahiptir. Özellikle LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> katot materyalinin sentezlenebilmesi LiNiO<sub>2</sub> ve LiCoO<sub>2</sub> katot materyallerinin benzer kristal yapıda olması, Co<sup>+3</sup> ve Ni<sup>+3</sup> iyonik yarıçaplarının birbirine yakın olması gibi avantajlar nedeni ile mümkündür (Caurant vd., 1996). Ayrıca yapılan çalışmalar kristal yapıdaki Ni bölgelerine Co ikamesinin LiNiO<sub>2</sub> kristal yapısında gözlemlenen Li/Ni katyon karışımını azalttığını ve bu sayede yapısal kararlılığın arttığını ortaya koymuştur (Li ve Currie, 1997; Rougier vd., 1996). Buna ek olarak, Co ikamesinin LiNiO<sub>2</sub> katot materyalinin elektrokimyasal özellikleri olumlu etkilediği, yapılan çalışmalarda LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> katot materyalinin 210 mAh/g ilk deşarj kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir (Cho ve Park, 2001). Buna karşın, Abraham ve ekibinin yapmış olduğu çalışmada (Abraham vd., 2003) hem AC hem de DC ölçümleri kullanan elektrokimyasal teknikler, hücre yaşlanması sırasında LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> katot materyalinin hücre empedans artışına ana katkıda bulunan faktör olduğunu göstermiştir. Ayrıca, empedans artışının pozitif elektrot-elektrolit ara yüzündeki lityum iyon taşınımı ve yük transfer kinetiği tarafından kontrol edildiği bulunmuştur. Benzer şekilde LiNiO<sub>2</sub> içerisine Fe ikamesi literatürde çalışılan başka bir katyon ikamesidir. Kristal yapıdaki Ni bölgelerine Fe ikame edilmesi LiNiO<sub>2</sub> ve LiFeO<sub>2</sub> kristal yapılarındaki farklılıklar nedeni ile oldukça karmaşıktır. LiFeO<sub>2</sub> genellikle karmaşık kaya tuzu yapısında LiNiO<sub>2</sub> ise tabakalı yapıdadır. Bu nedenle Ni bölgesine Fe ikamesi LiNi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> için x<0,3 oranında sınırlı kalmakta, daha yüksek oranlarda kristal yapı tabakalı yapıdan karmaşık kristal yapıya doğru değişmektedir (Fuchs ve Kemmler-Sack, 1994; Prado, Suard, vd., 2000). Bununla birlikte sentez sonrası kristal yapıda Fe'nin Fe<sup>+3</sup> iyonu şeklinde bulunması ve bu iyonun Ni<sup>+2</sup> ile benzer büyüklükte olması Li/Ni katyon karışımında

olduğu gibi Li bölgelerine Fe'nin yerleşmesine ve elektrokimyasal performansın düşmesine neden olur (Prado, Rougier, vd., 2000).

Mn ve Al ikamesi, yukarıda bahsedilen elementler dışında  $\text{LiNiO}_2$  katot materyalinde yaygın kullanılan katyon ikame elementlerinden ikisidir. Mn ikamesi, katot materyalinin kristal yapısını optimize edip  $\text{Li}^+$  iyonlarının difüzyonunu kolaylaştırarak kapasiteyi ve döngü ömrünü önemli ölçüde artırabilmektedir. İkame sırasında oluşabilecek Mn bazlı fazlar düşünüldüğünde en sık karşılaşılan faz olan  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  kristal yapısı oldukça kararlı tabakalı kristal yapıya sahiptir ve bu nedenle  $\text{LiNiO}_2$  için Mn ikamesi aynı kristal yapıdaki materyallerin sentezi açısından oldukça uygundur (Jansen ve Hoppe, 1973). Ancak Rossen ve arkadaşları (Rossen vd., 1992) ikame miktarının  $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  için  $0 < x < 0,5$  aralığında uygun olduğunu rapor etmişlerdir. Mn ikamesinin kristal yapıdaki kararlılığın artmasına ve bunun sonucunda elektrokimyasal özelliklerin gelişmesine katkıda bulunduğu yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Örneğin, Xu vd. (2022), %4 Mn ikamesi yapılmış  $\text{LiNiO}_2$  katot materyalinin kristal yapısındaki tabakaların genişlediği ve bu sayede Li difüzyonunun kolaylaştığını ve bunun sonucu olarak 200 döngüden sonra %85,41 oranında kapasitesini koruduğunu rapor etmiştir (Xu vd., 2022). Mn ikamesinin olumlu yönlerinin yanında dikkat edilmedi gereken bazı olumsuz noktalar da vardır. Bunlardan en önemlisi Mn oranının artması ile birlikte kristal yapıda Mn/Ni elementlerinin işgal etmiş oldukları bölgelerde Li ve Li elementinin işgal ettiği bölgelerde Mn/Ni elementleri yerleşmeye başlayarak katyon karışımına neden olmaktadır. Bunun bir sonucu olarak şarj/deşarj döngüsünde kullanılan Li iyonlarında azalma meydana gelmekte ve kapasite düşüşü gözlenmektedir. Arai vd. (1997)  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  katot performansı çalışmasında Mn için ikame oranını %10 üst sınır olarak belirlemiş ve 190 mAh/g başlangıç kapasitesi elde etmişlerdir. Oranın daha yukarıya çıkması ile bu kapasite değeri katyon karışımının artması nedeni ile 159 mAh/g değerine kadar düşmüştür (Arai vd., 1997). Al ise elektrokimyasal olarak aktif

olmadığı için özgül kapasitede düşüş olacağı öngörülmekle birlikte Ni yerine ikame edildiğinde molar kütleli düşüreceği için bu olumsuzluğu bir miktar azaltacaktır. Ayrıca Guilnard vd. (2003) Ni yerine ikame yapılmış Al elementinin hiçbir ara bölgede ve farklı tabakalarda gözlemlenmediğini, kristal parametrelerinden  $a$ 'nın azaldığını ve  $c$  parametresinin arttığını, böylelikle Li difüzyonunun kolaylaştığını rapor etmiştir (Guilnard vd., 2003).  $\text{LiNiO}_2$  içerisine Al ikame oranıyla ilgili yapılan çalışmada ise %10 Al ikamesinin  $\text{LiNiO}_2$  şarj/deşarj sırasında gerçekleşen faz geçişlerini baskıladığı rapor edilmiştir (Guilnard, Rougier, vd., 2003). Al ikamesinin oluşturacağı bazı sınırlamalar da mevcuttur. Örneğin Mn ikamesinde de karşılaşılan ikame oranı sınırlaması Al için de geçerlidir.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  katot malzemesinde  $x \geq 0,3$  değerleri için Li-Al-O içeren fazların ortaya çıktığı ve bu örneklerin daha düşük Al ikame edilen örnekler göre daha düşük elektrokimyasal performans sergilediği ortaya konmuştur (Xu vd., 2024).

Bu çalışmada,  $\text{LiNiO}_2$  katot materyalinde Ni bölgelerine 2,5%, 5% ve 10% oranlarında Mn ve Al ikamesi yapılmış ve bu ikamenin elektrokimyasal performans üzerindeki etkileri sistematik olarak araştırılmıştır. Elde edilen bulgular, Mn ve Al eş-ikamesinin  $\text{LiNiO}_2$  katot materyalinin dezavantajlarını ortadan kaldırmada ve LİP'lerin performansını ve güvenliğini geliştirmede oldukça etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

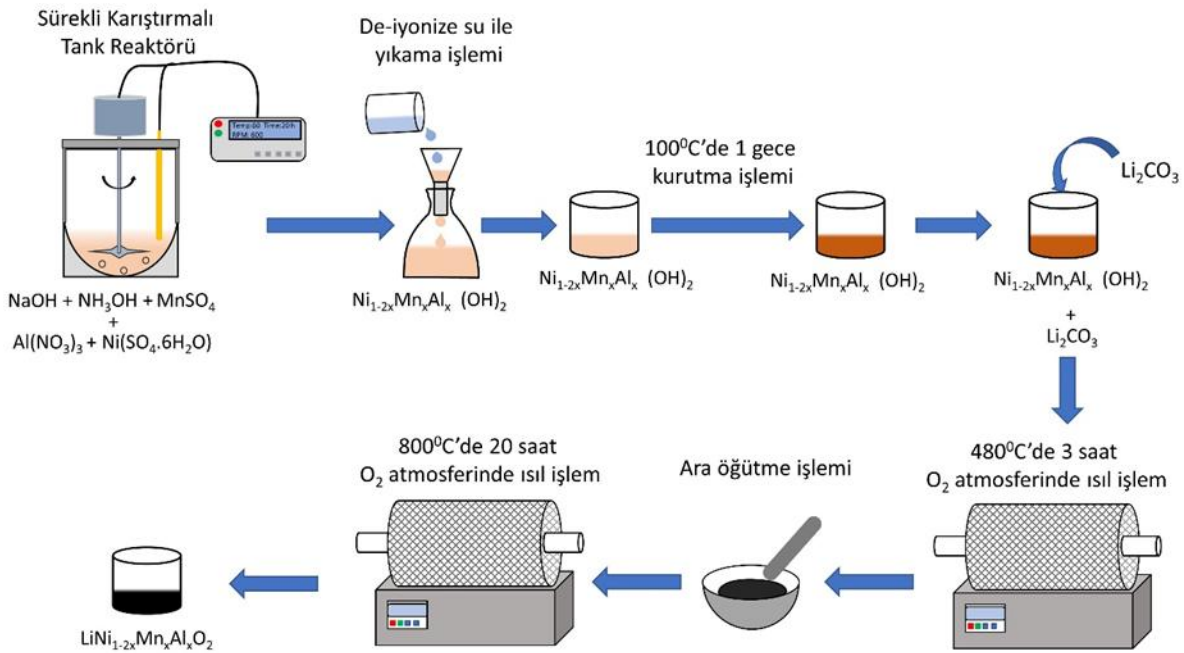
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1 Materyal Sentezi

$\text{Ni}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Al}_x(\text{OH})_2$  öncül materyalleri ( $x = 0, 0,025, 0,050$  ve  $0,10$ ) malzemeleri sürekli karıştırılmalı tank reaktöründe (CSTR) (Brunswick Scientific/Eppendorf BioFlo 310) birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir.  $\text{Ni}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Mn}(\text{SO}_4)$  ve  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 'ün sulu çözeltileri belirtilen Ni:Mn:Al molar oranları ile hazırlanmıştır. Nikel ve mangan reaktifleri tek bir çözeltide (400 mL, 2 M) birleştirilirken, alüminyum reaktifi Al:OH molar oranı 5 olan

NaOH ile birlikte ayrı bir çözeltide (200 mL, %5 Al için 0,21 M ve %10 Al için 0,44 M) çözüldü. İki ayrı çözelti daha sonra peristaltik pompalar kullanılarak NH<sub>3</sub> çözeltisi (1 L, 1 M) içeren karıştırılabilir bir reaksiyon kabına aynı anda damla damla ilave edildi. Ayarlanan pH (11.0) ve NH<sub>3</sub> (0.5 M) konsantrasyonunu korumak için bir NaOH çözeltisi (10 M) ve bir NH<sub>3</sub> çözeltisi (5 M) sentez boyunca kontrollü şekilde reaktöre aktarılmıştır. Çözeltiler, reaksiyon kabı 60 °C'de tutularak, 900 rpm'de ve N<sub>2</sub> atmosferi altında karıştırılarak 20 saat boyunca eklenmiştir. Reaksiyon sonucunda reaktör içerisindeki çökelti karışımı bir kaba alındı ve daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu. Çökeltide kalan fazladan Na ve kalıntıların arındırılması için çökelti farklı bir kaptaki de-iyonize su ile süzülerek dört kez yıkandı ve 100 °C'de bir gece kurutuldu. Öncüller sentezlendikten sonra Lityum ekleme reaksiyonu gerçekleştirildi. Lityum ekleme adımında iki

aşamalı ısı işlemi kullanılmıştır. İlk adımda Ni(OH)<sub>2</sub>, Ni<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> ve Ni<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>, ve Ni<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub> öncülleri ve Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Li:TM (TM=Geçiş metalleri) oranı 1,02:1 olacak şekilde tartılmış, 15 dakika boyunca agat havanda elle öğütülmüş, 480 °C'de 3 saat ısı işlemi tabii tutulmuş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra numuneler 15 dakika boyunca tekrar agat havanda elle öğütülmüş ve ardından O<sub>2</sub> atmosferinde 20 saat boyunca 800 °C nihai sıcaklıkta ısı işlemi tabii tutulmuştur. Karşılaştırma yapmak için kullanılacak LiNiO<sub>2</sub> numunesi LNM, LiNi<sub>0.96</sub>Al<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> numunesi A4, LiNi<sub>0.96</sub>Mn<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub> numunesi M4, %2,5 Al ve Mn ikame edilmiş LiNi<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.025</sub>Al<sub>0.025</sub>O<sub>2</sub> numunesi MA25, %5 Al ve Mn ikame edilmiş LiNi<sub>0.90</sub>Mn<sub>0.05</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> numunesi MA50, %10 Al ve Mn ikame edilmiş LiNi<sub>0.80</sub>Mn<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> numunesi MA100 kodları ile tanımlanmıştır. Sentez basamakları Şekil 1'de gösterilmektedir.



Şekil 1. LiNi<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> materyallerinin sentezlenme aşamaları.

Figure 1. Synthesis steps of LiNi<sub>1-2x</sub>Mn<sub>x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> materials.

## 2.2 Fiziksel Karakterizasyonlar

Örneklerin XRD desenleri, Cu hedef X-ışını tüpü ve kırınımlı ışın monokromatörü ile donatılmış

Siemens D5 difraktometre ile toplanmıştır. Örnekler 15 °-80 ° saçılma açısı (2θ) aralığında 0,02 ° aralıklarla 3 saniye boyunca ölçülmüştür. Kristal parametrelerinin standart materyal ile

kıyaslamak için Rietveld refinement yöntemini kullanan ücretsiz FullProf yazılımı (Rodríguez-Carvajal, 1993) kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülemesi, geri saçılan elektron dedektörü kullanılan Hitachi S4700 Taramalı Elektron Mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Görüntümeden önce, tozlar yapışkan karbon bant üzerine yapıştırılarak ölçüme hazırlanmıştır. Örneklerin partikül boyutu analizleri Partica lazer saçılımlı partikül boyutu dağılımı analizörü (Horiba) ile yapılmıştır. Numunelerin parçacık boyutları son ısıl işlemde sonra numuneler toz formuna getirilerek ölçülmüştür. Numunelerin element dağılımı analizi için ICP-MS cihazı (Thermo Fisher Scientific, MA, ABD) kullanılmıştır.

## 2.3 Elektrokimyasal Testler

Aktif madde, Super-S karbon siyahı (Timcal) ve poliviniliden florür (PVDF, Arkema, Kynar 301F) ağırlıkça 92:4:4 oranında bir araya getirilerek bir karışım oluşturulmuştur. Bir bulamaç oluşturmak için uygun miktarda N-metil-2-pirolidon (NMP, Sigma-Aldrich, %99,5) eklenmiş (genellikle toplam katı karışım: NMP 1:1 w/w) ve 300 saniye boyunca planet mikserde karıştırılmıştır. Bu bulamaç daha sonra 150 µm yüksek ayarlı bir sıyırma bıçağı kullanılarak Al folyo üzerine kaplanmış ve 110 °C'de vakumlu fırında kurutulmuştur. Kurutulmuş elektrotlar ~2000 atm basınçta kalaylanmış, diskler halinde delinmiş (1,25 cm çap, 10-12 mg/cm<sup>2</sup> elektrot malzemesi yüklemesi) ve 110 °C'de bir gece vakumda kurutulmuştur.

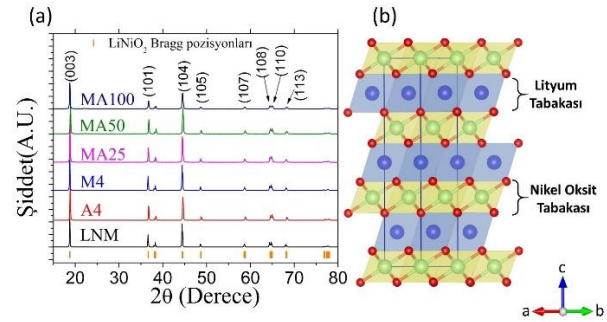
Yarı hücreler için, 2032 tipi madeni para hücreleri bir pozitif elektrot, iki adet Celgard 2320 ayırıcı (Celgard) ve bir Li metal negatif elektrot kullanılarak Ar dolgululu glove-box içinde elektrolit olarak bir florotilen karbonat (FEC, BASF) ve dimetil karbonat (DMC, BASF) karışımı (FEC:DMC 1:4 v/v) içinde 1,2 M LiPF<sub>6</sub> (BASF, %99,9) kullanılarak birleştirilmiştir.

Her bir bataryada yaklaşık 10 mikro litre elektrolit kullanılmıştır. Pil haline getirilen materyallerin elektrokimyasal testleri 3.0 – 4.2 V arasında C/3 (1C=200 mAh) akım yoğunluğunda yapılmıştır.

## 3. Bulgular ve Tartışma

### 3.1 Fiziksel Karakterizasyon

Sentezlenen numunelerin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması ve LiNiO<sub>2</sub> kristal yapısı Şekil 2'de görülmektedir. Tüm numunelerin sahip olduğu kırınım desenlerindeki pik pozisyonları standart LiNiO<sub>2</sub> materyalinin kırınım deseni (en alt kısımdaki turuncu çizgiler ile belirtilmiştir) ile uyumlu görünmektedir. Numunelerin hepsi LiNiO<sub>2</sub> standart numunesine benzer şekilde rombohedral tabakalı yapıda ve R-3m uzay grubuna sahiptir. XRD kırınım desenlerinde herhangi bir safsızlık fazına rastlanmamıştır.



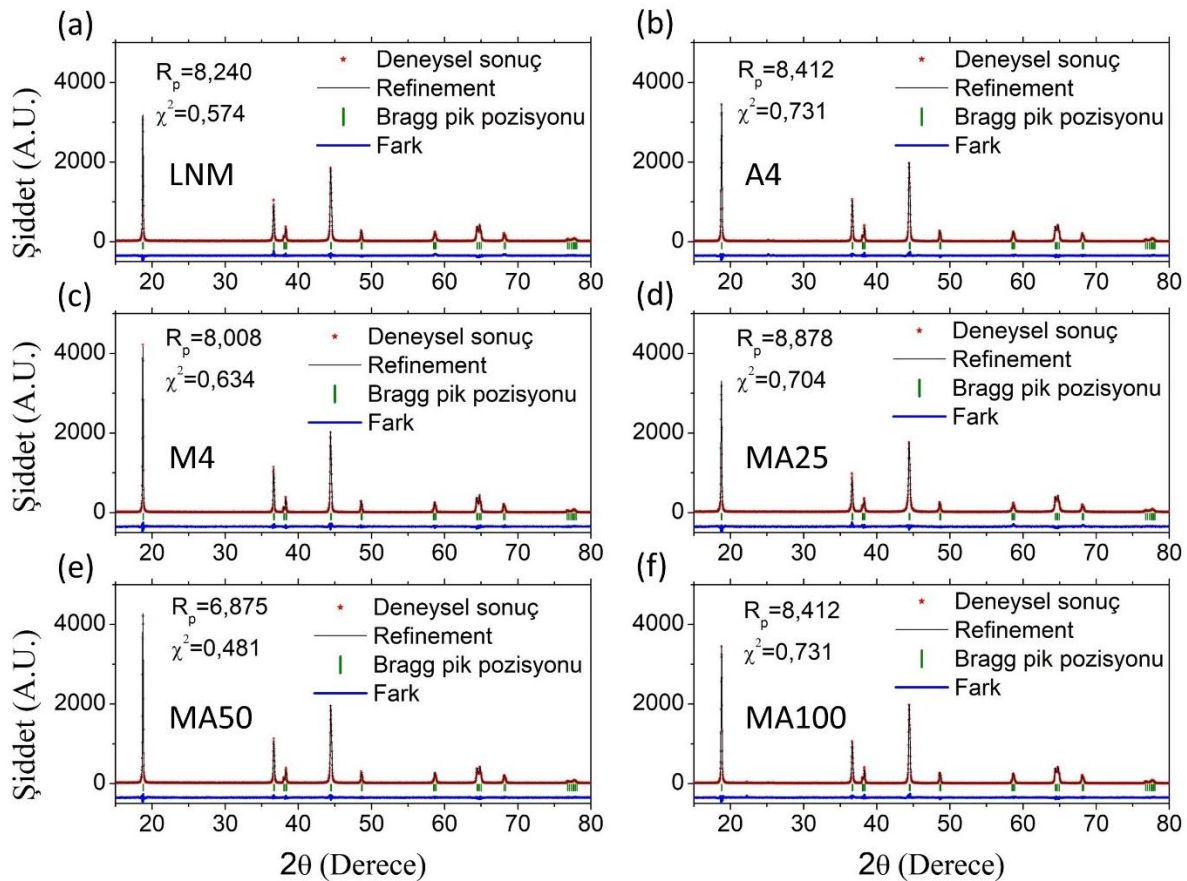
**Şekil 2.** (a) Örneklerin XRD kırınım desenlerinin karşılaştırılması. Grafiğin alt kısmındaki turuncu çizgiler standart LiNiO<sub>2</sub> materyalin XRD kırınım desenini (JCPDS # 9-063) göstermektedir. (b) LiNiO<sub>2</sub> materyalinin kristal yapısı.

**Figure 2.** (a) Comparison of the XRD diffraction patterns of the samples. The orange lines at the bottom of the graph show the XRD diffraction pattern of the standard LiNiO<sub>2</sub> material (JCPDS # 9-063). (b) Crystal structure of LiNiO<sub>2</sub> materia

Numunelerin refinement hesaplaması sonucu elde edilen kırınım grafikleri Şekil 3'te ve kristal parametrelerini hesaplamak için kullanılan Rietveld refinement yöntemi sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 1'de görülmektedir. Sentezlenen numuneler LNM numunesi ile karşılaştırıldığında *a* parametreleri birbirine oldukça yakındır. Refinement hesaplaması sonucunda elde edilen düzeltme parametreleri  $\chi^2$  ve  $R_{wp}$  değerleri standart hesaplama limitleri içerisindedir. Katyon karışımı (Ni<sub>Li</sub>) sonuçları incelendiğinde LNM numunesi %2,3, M4 numunesi %0,7 ve A4 numunesi %0,9 oranlarına

sahipken, Mn ve Al eş-ikame edilmiş MA25, MA50 ve MA100 numunelerinde %2,2, %3,2 ve %3,4 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre Mn ve Al ayrı ayrı ikame edildiğinde katyon karışımını düşürürken eş-ikame kristal yapıdaki Li bölgelerine Ni yerleşmesini tetiklemektedir. Bununla birlikte bu oranlar kabul edilebilir seviyededir (Phattharasupakun vd., 2021). Bu durum Al elementinin ara tabakalar ya da Li bölgelerine yerleşmek yerine sadece hedeflenen Ni bölgelerine yerleşmesi, bunun bir sonucu olarak  $c$  parametresinin artması şeklinde açıklanabilir (Guilmard vd., 2003). M4 numunesinin sonuçlarına göre Mn ikamesinin kristal parametrelerine etkisi benzer yöndedir. Mn LiNiO<sub>2</sub> kristal yapısına ikame edildiğinde Mn<sup>+4</sup> iyonu durumunda bulunma eğilimindedir. Bu

eğilim genellikle kristal yapıdaki Ni<sup>+2</sup> iyonundan kaynaklanan yük dengesizliğini telafi etmek için gerçekleşmektedir. Mn<sup>+4</sup> iyonik yarıçapı (0.53 Å) Ni<sup>+2</sup> iyonik yarıçapından (0.60 Å) daha küçük olduğundan kristal yapıdaki Ni bölgelerine yerleşen Mn elementi Li tabakaları arasındaki mesafenin artmasına ve dolayısı ile  $c$  parametresinin artmasına neden olmaktadır (Xu vd., 2022). Her iki elementin birlikte ikame edildiği MA25, MA50 ve MA100 numunelerinde de ikame artış oranı ile birlikte  $a$  parametresinde kayda değer bir değişim görülmemekle birlikte  $c$  parametresinde artış gözlemlenmektedir. Bu durumun hem Al hem de Mn ikamesinde ayrı ayrı gözlemlenen tabakalı yapının genişleme etkisinin bu numunelerde birleşik etki yaratarak genişlemeyi arttırdığı sonucuna varılabilir.



**Şekil 3.** (a) LNM, (b) A4, (c) M4, (d) MA25, (e) MA50 ve (f) MA100 numunelerinin XRD desenlerinin Rietveld refinement grafikleri.

**Figure 2.** Rietveld refinement graphs of XRD pattern of (a) LNM, (b) A4, (c) M4, (d) MA25, (e) MA50 and (f) MA100 samples.

**Tablo 1.** LNM, A4, M4, MA25, MA50 ve MA100 numunelerinin Rietveld refinement yöntemi ile hesaplanan kristal parametreleri, katyon karışımı oranları ve hesaplama sonucu elde edilen düzeltme parametreleri.

*Table 1. Crystal parameters, cation mixing ratios and correction parameters of LNM, A4, M4, MA25, MA50, and MA100 samples were calculated by the Rietveld refinement method.*

Numune	Birim Hücre Parametreleri		Düzeltilme Parametreleri			Katyon Karışımı oranları
	a = b (Å)	c (Å)	$\chi^2$	R <sub>wp</sub>	R <sub>p</sub>	Ni <sub>Li</sub> (%)
LNM	2,874	14,198	0,574	14,61	8,240	2,3
A4	2,877	14,201	0,731	13,410	8,412	0,9
M4	2,875	14,209	0,624	13,02	8,008	0,7
MA25	2,887	14,205	0,664	12,23	8,878	2,2
MA50	2,875	14,214	0,743	13,34	8,875	3,2
MA100	2,872	14,224	0,689	14,29	8,412	3,4

Numunelerin kristal yapıdaki stres oranlarını hesaplamak için Williamson-Hall metodu kullanıldı. Bu metod XRD kırınım desenlerindeki piklerin bulunduğu  $2\theta$  açıları ve piklerin genişliklerinin yarı maksimumunu temel alan aşağıdaki ifadeyi kullanır (Rajammal vd., 2016):

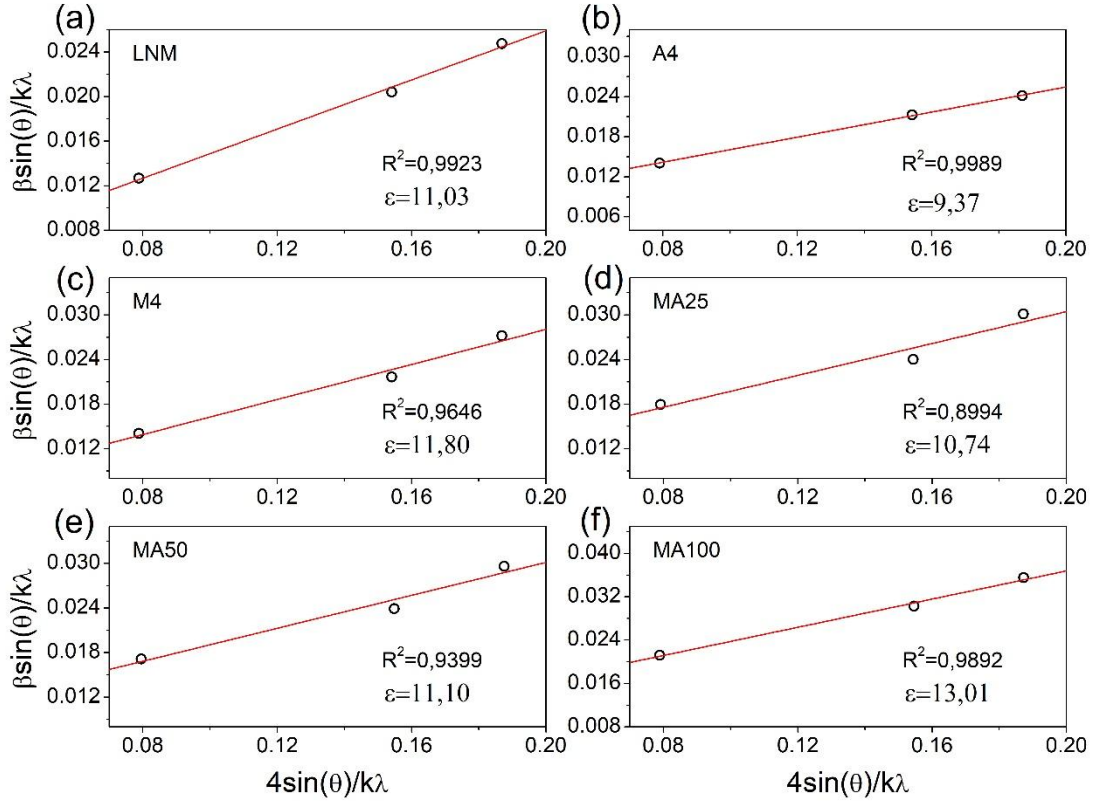
$$\beta_{top} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin\theta$$

Burada  $\beta_{top}$ , XRD kırınım desenindeki pikin tam maksimum yarı genişliği, k, geometri sabiti (0,94),  $\lambda$ , XRD ölçümünde kullanılan Cu K $\alpha$  ışınımının dalga boyu (0,15406 nm), D, ölçülen numunedeki ortalama kristal boyutu,  $\varepsilon$ , kristal yapıdaki ortalama stresi ifade etmektedir. Numunelerin XRD grafiklerindeki en şiddetli pikler olan yaklaşık  $18^\circ$ ,  $36^\circ$  ve  $44^\circ$  konumlarında bulunan (003), (101) ve (104) pikleri bu hesaplama için kullanıldı. Stres hesaplaması sonucu elde edilen fit grafikleri Şekil 4'de görülmektedir. LNM, A4, M4, MA25, MA50 ve

MA100 numunelerinin stres oranları sırası ile %11,03, %9,37, %11,8, %10,74, %11,10 ve %13,01 olarak hesaplanmıştır. LNM numunesi ile karşılaştırıldığında, tek başına Mn ikamesi kristal yapıdaki stres oranında artışa neden olmakla birlikte tek başına Al ikame edilen A4 numunesinde stres azalmaktadır. Al ve Mn eş-ikame yapılan MA25 numunesinde LNM numunesine göre streste azalma, MA50 ve MA100 numunelerinde streste artma görülmektedir. İkame oranı artışı ile birlikte kristal yapıda oluşan stres artışı numunelerin kristal yapısının c parametrelerindeki artışla doğru orantılıdır. Kristal parametresindeki artış Xu vd. (2022) yapmış olduğu LiNiO<sub>2</sub> numunesine (Xu vd., 2022) Mn ikamesinde, Kong vd. tarafından (Kong vd., 2021) yapılan Al ikamesinde rapor edilmiştir. Her iki çalışmada da c parametresindeki artışın Li iyonlarının kristal yapıya difüzyonu için olumlu etki yaratacağı belirtilmiştir. Ancak ikame oranı artışı ile birlikte hesaplanan katyon karışımı oranındaki artış

kapasitede kullanılacak olan Li miktarında düşüşe neden olacağından olumsuz etki de yaratabilmektedir. Bu noktada, Tablo 1'deki katyon karışım oranları ve stres oranları birlikte

dikkate alındığında Mn ve Al eş ikamesi için optimum oranın %2,5 ile MA25 numunesinde olduğu açıktır.



**Şekil 4.** Numunelerin XRD grafikleri kullanılarak Williamson-Hall denklemi ile hesaplanan grafikleri. Grafiklerin eğimlerinden stres oranı ( $\epsilon$ ) hesaplanmaktadır.

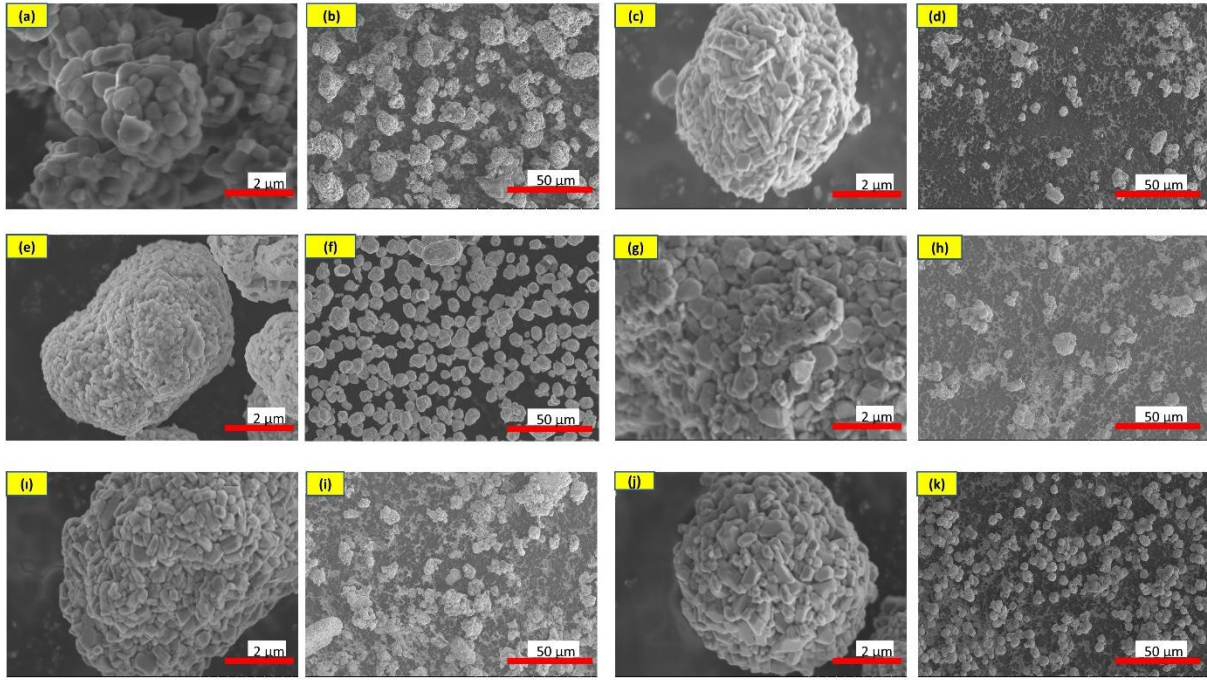
**Figure 3.** Graphs of the samples were calculated with the Williamson-Hall equation using XRD graphs. The stress ratio is calculated from the slopes of the graphs.

Numunelerin yüzey morfolojilerinin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları Şekil 5'de görülmektedir. Küresel benzeri parçacık yapısına sahip olan numuneler bu küresel yapıyı oluşturan daha küçük birincil parçacıklardan oluşmaktadır (Şekil a, c, e, g, i ve j). Küresel benzeri parçacıklar ortalama olarak 4 – 6  $\mu\text{m}$  büyüklüğe sahiptirler. Daha genel dağılımı gösteren Şekil 5 b, d, f, h, i ve k resimlerinde tüm numunelerin bu küresel parçacıkların düzgün dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Numunelerin birincil parçacıkları ve bu parçacıkların bir araya gelerek oluşturduğu

küresel benzeri yapıdaki ikincil parçacıkların morfolojileri benzer yapıdadır. SEM görüntülerine göre Al ve Mn ikame oranı arttıkça numunelerin morfolojilerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmemektedir. Numunelerin hepsinde birincil parçacıklardan kaynaklanan pürüzlü yüzey gözlemlenmektedir.

Numune içerisindeki element dağılım analiz sonuçları Tablo 2'de görülebilir. Analiz sonuçlarına göre LNM, A4, M4, MA25, MA50 ve MA100 numuneleri hedeflenen stokiometriye oldukça yakındır.





**Şekil 5.** LNM (a-b), M4 (c-d), A4 (e-f), MA25 (g-h), MA50 (i-i) ve MA100 (j-k) örneklerinin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları.

**Figure 5.** SEM photographs of LNM (a-b), M4 (c-d), A4 (e-f), MA25 (g-h), MA50 (i-i), and MA100 (j-k) samples at different magnifications.

**Tablo 2.** Sentezlenen LNM, A4, M4, MA25, MA50, MA100 örneklerinin ICP-MS analiz sonuçları.  
**Table 2.** ICP-MS analysis results of synthesized LNM, A4, M4, MA25, MA50, and MA100 samples.

Hesaplanan ICP MS sonuçları					
Numune	Beklenen stokiyometri	Li	Ni	Mn	Al
LNM	$\text{LiNiO}_2$	1,033	0,991	-	-
M4	$\text{LiNi}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	1,057	0,955	0,0044	-
A4	$\text{LiNi}_{0.96}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$	1,048	0,959	-	0,0041
MA25	$\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$	1,051	0,948	0,0255	0,0269
MA50	$\text{LiNi}_{0.90}\text{Mn}_{0.050}\text{Al}_{0.050}\text{O}_2$	1,088	0,887	0,0537	0,0631
MA100	$\text{LiNi}_{0.80}\text{Mn}_{0.100}\text{Al}_{0.100}\text{O}_2$	1,091	0,775	0,1019	0,1228

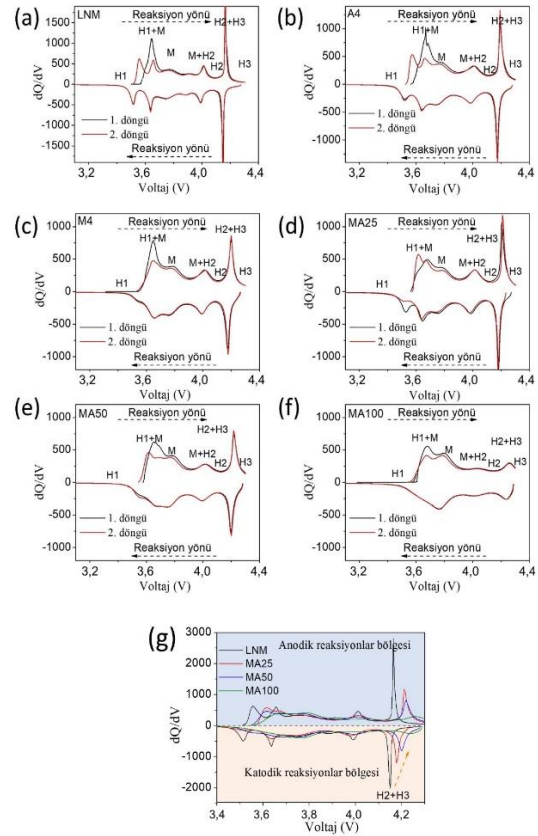
### 3.2 Elektrokimyasal Karakterizasyon

Şekil 6 (a)-(d)'de numunelerin oda sıcaklığında C/3 akım yoğunluğunda ve 3,0 – 4,3 V voltaj aralığındaki ilk iki yarı hücre  $dQ/dV$  döngü

eğrileri görülmektedir. Numunelerin hepsinde Hegzagonal 1 (H1)/Monoklinik (M), M/Hegzagonal 2 (H2) ve H2/Hegzagonal 3 (H3) kristal yapı faz geçişleri gözlemlenmektedir (Ohzuku vd., 1993). Tüm numunelerin ölçülen ilk iki  $dQ/dV$  döngü eğrilerindeki pikler arasında

dikkat çekici voltaj kayması gözlemlenmemekle birlikte bu durum yapıların elektrokimyasal olarak kararlı olduğunu ortaya koymaktadır. Şekil 6e’de tüm numunelerin ikinci dQ/dV döngü grafikleri üst üste çizdirilerek karşılaştırılmıştır. Buna göre, katodik reaksiyonlar bölgesinde, LNM numunesi ile karşılaştırıldığında MA25, MA50 ve MA100 numunelerinde özellikle H2–H3 faz geçişini sembolize eden 4,2 V civarındaki pik şiddetinde kayda değer azalma ve pik pozisyonlarında yüksek voltaj bölgelerine doğru kayma gözlemlenmektedir. dQ/dV grafiklerinde görülen keskin pikler daha hızlı Li<sup>+</sup> kinetik hareketi işaret ederken daha geniş pikler daha yavaş ve uzun süren Li<sup>+</sup> kinetik hareketi ifade eder (Gao vd., 2018). Buna karşın, faz geçişinde gözlemlenen pik şiddeti azalmasındaki en önemli etken Al<sup>3+</sup> iyonlarının Ni<sup>3+</sup> iyonları ile yer değiştirmesi sonrası kristal yapıda daha güçlü Metal-Oksijen bağlarının oluşması ve yüksek potansiyel bölgelerinde yapıdaki kararlılığın artmasıdır (Ceder vd., 1998). Bu sonuçlara göre MA25 numunesinin MA50 ve MA100 numunelerine göre daha hızlı Li<sup>+</sup> kinetiğine sahip olduğu fakat MA50 ve MA100 numunelerinin daha kararlı yapıya sahip olması beklenebilir. Bu varsayım döngüsel performans test sonuçları ile karşılaştırmalı olarak tartışılacaktır.

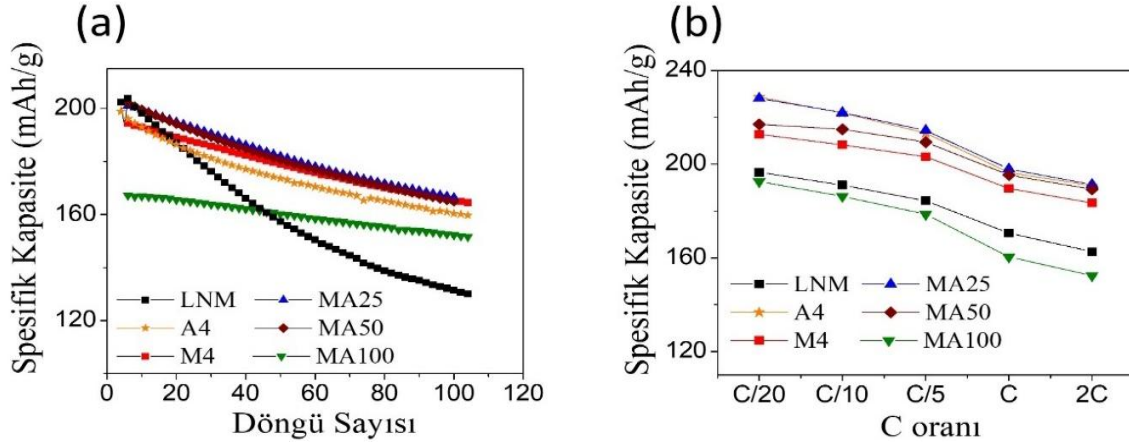
Şekil 7 sentezlenen numunelerin yarı hücre formunda 100 döngülük şarj/deşarj ve farklı C akım yoğunluğu oranlarında elektrokimyasal performanslarını göstermektedir. LNM, A4, M4, MA25, MA50 ve MA100 numunelerinin ilk döngüde sahip oldukları kapasiteler sırasıyla 202,36 mAh/g, 198,88 mAh/g, 194,42 mAh/g, 201,01 mAh/g, 202,09 mAh/g ve 167,25 mAh/g olarak ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar MA25 ve MA50 numunelerinin LNM numunesinin ilk döngü kapasitesine yakın kapasite değerlerine sahip olduklarını, buna karşın MA100 numunesinin daha düşük ilk döngü kapasitesine sahip olduğunu ortaya koymaktadır



**Şekil 6.** (a) LNM, (b) A4, (c) M4, (d) MA25, (e) MA50 ve (f) MA100 numunelerinin 25 °C sıcaklık, C/3 akım yoğunluğu ve 3,0 – 4,3 V (Li/Li<sup>+</sup>a karşı) koşulları altında yarı hücrelerde ölçülen dQ/dV eğrileri. (g) Numunelerin ikinci döngülerinin karşılaştırılması için üst üste çizilmiş dQ/dV grafikleri.

**Figure 6.** dQ/dV curves of (a) LNM, (b) A4, (c) M4, (d) MA25, (e) MA50 ve (f) MA100 samples measured in half cells under 25 °C temperature, C/3 current density and 3.0 - 4.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) conditions. (g) Overplotted dQ/dV plots are used to compare the second dQ/dV cycles of the samples.

Pil performans testlerinde kullanılan bir terim olan “kapasite tutma” oranı, hedeflenen döngü sayısı sonucunda ölçülen kapasitenin başlangıç kapasitesine oranını ifade etmektedir. Yarı hücre formunda 100 döngü için yapılandeşarj performans testi (Şekil 7a) sonuçlarına göre LNM, A4, M4, MA25, MA50 ve MA100 numunelerinin kapasite tutma oranları sırasıyla %64,22, %80,29, %84,62, %82,79, %81,43 ve %90,64 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 7.** (a) numunelerin C/3 akım yoğunluğunda ve oda sıcaklığında 100 döngülük performansları. (b) Numunelerin yarı pil formunda ve farklı akım yoğunluklarında ölçülen deşarj kapasite performansları.  
**Figure 7.** (a) performance of the samples at C/3 current density and 100 cycles at room temperature. (b) discharge capacity performance of the samples measured in semi-battery form and at different current densities.

Pil performans testlerinde kullanılan bir terim olan “kapasite tutma” oranı, hedeflenen döngü sayısı sonucunda ölçülen kapasitenin başlangıç kapasitesine oranını ifade etmektedir. Yarı hücre formunda 100 döngü için yapılan deşarj performans testi (Şekil 7a) sonuçlarına göre LNM, A4, M4, MA25, MA50 ve MA100 numunelerinin kapasite tutma oranları sırasıyla %64,22, %80,29, %84,62, %82,79, %81,43 ve %90,64 olarak hesaplanmıştır. LNM numunesinin hızlı kapasite kaybı dikkat çekicidir. MA100 numunesinin kapasite tutma değeri yüksek olmasına karşılık kapasite değerlerinin diğer numunelere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif olmayan ve kapasiteye katkı sağlamayan Al elementinin ikame oranının artması bu kapasite düşüşünde önemli rol oynamaktadır. Buna karşılık MA25 ve MA50 numuneleri ikame yapılmamış LNM numunesinden oldukça yüksek kapasite tutma performansı sergilemişlerdir. Diğer ilginç bir sonuç farklı akım yoğunluklarında deşarj edilen yarı hücre testlerinde görülmektedir (Şekil 7b). MA25 ve MA50 numuneleri akım yoğunluğu testlerinde oldukça iyi performansı sergileyerek 2C gibi yüksek akım yoğunluğunda sırasıyla 191,36 mAh/g ve 189,32 mAh/g kapasite üretmektedirler. Bu performanslar sadece Mn ikame edilmiş Mn4 ve sadece Al ikame edilmiş A4 numunelerinin performanslarına oldukça

yakındır. İkame yapılmamış LNM numunesi ise 2C akım yoğunluğunda 162,65 mAh/g kapasite sağlamaktadır. MA100 numunesinin akım yoğunluğu performansı diğer numunelerle karşılaştırılmayacak kadar düşüktür.

Numunelerin şarj/deşarj performanslarına göre; kristal yapıdaki Ni bölgelerine elektrokimyasal olarak aktif olmayan Al ikamesi Guilnard ve arkadaşlarının (2003) yaptığı çalışmada kapasitede düşüşe neden olmakla birlikte uzun şarj/deşarj döngülerinde daha kararlı kristal yapı elde edilmesini sağlamıştır (Guilnard vd., 2003). Kristal yapı içerisinde Mn elementi ise sentez sırasında  $Mn^{+3}$  valans durumunu alabildiği gibi çoğunlukla daha stabil faz oluşumu sağlayan  $Mn^{+4}$  durumunda bulunur (Armstrong ve Bruce, 1996; Hoppe vd., 1975). Bunun sonucu olarak kristal yapıda yük dengesini sağlamak için  $Ni^{+3}$  yerine daha kararlı ve Jahn-Teller etkisine maruz kalmayan  $Ni^{+2}$  oluşmaya başlar. Ayrıca Ni bölgelerine %10 oranından daha düşük Mn ikamesi ile daha yüksek kapasite elde edildiği daha önceki yapılan çalışmalarda da ortaya konulmuştur (Arai vd., 1997). Bu nedenle Mn ve Al eş-ikamesinin ortak etkisinin sonucu olarak MA25 ve MA50 numunelerinin 100 döngülük şarj/deşarj performanslarının LNM numunesine kıyasla daha yüksek olması beklenen bir sonuç olacaktır.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Ni bölgelerine Mn ve Al eş-ikamesi yapılmış LiNiO<sub>2</sub> materyalleri çöktürme yöntemi kullanılarak başarı ile sentezlenmiştir. Çöktürme yöntemi CSTR yöntemi ile birlikte kullanıldığından numunelerinin morfolojileri birincil parçacıkların bir araya geldiği ikincil küresel benzeri yapıda oluşmuştur. Numuneler içerisinde %2,5 ve %5 Mn ve Al eş-ikame edilmiş MA25 ve MA50 numunelerinin başlangıç kapasiteleri C/3 akım yoğunluğunda sırasıyla 201,01 mAh/g ve 202,09 mAh/g olarak ölçülmüştür. Bu başlangıç kapasiteleri 198,88 mAh/g kapasiteye sahip LNM numunesinin kapasitesinin yanında C/10 gibi daha düşük akım yoğunluğunda yaklaşık 200 mAh/g olarak rapor edilen LiNiO<sub>2</sub> materyalinden daha yüksektir (Zhang vd., 2023). Bununla birlikte MA25 ve MA50 numunelerinin C/3 akım yoğunluğunda 100 döngü sonucunda sahip oldukları sırasıyla %82,79 ve %81,43 kapasite tutma oranları literatürde daha önce rapor edilen C/5 akım yoğunluğunda 50 döngü sonucu elde edilen

%77,33 kapasite tutma oranından oldukça yüksektir (Thi Bich Tran vd., 2022) (Tablo 3 ). Çalışma sonucunda Mn elementinin Mn<sup>+4</sup> valans değerinde Ni<sup>+3</sup>/Ni<sup>+2</sup> oranını azaltarak, Al elementinin ise elektrokimyasal olarak aktif olmamasına rağmen Metal – Oksijen bağ yapısını güçlendirerek yapısal kararlılığa katkıda bulunduğunu, bu yapısal kararlılığın özellikle başlangıç kapasitelerinde yüksek değerler elde edilmesine yardımcı olduğunu ortaya koymuştur. Özellikle 4,1 V potansiyel değerinde meydana gelen H<sub>2</sub>–H<sub>3</sub> faz geçişinin kristal yapıda bozulmalara sebep olması numunelerin gerçek potansiyellerinin anlaşılmasına engel olabilmektedir. Fakat bu çalışmada görülmektedir ki Al ve Mn eş katkısı ile H<sub>2</sub>–H<sub>3</sub> faz geçişi potansiyeli daha yüksek voltaj seviyelerine çıkmakta ve faz geçişini yavaşlatmaktadır (Şekil 5g). Bu sayede pil çalışmalarında bu faz geçişinden kaynaklanan yapı bozunumlarından kaynaklanan kapasite düşüşlerinden daha az etkilenecek daha yüksek şarj voltajlarında çalışmak mümkün olacaktır.

**Tablo 3.** Literatürdeki bazı LiNiO<sub>2</sub> ve farklı element ikamelerinin kapasite performansları çalışmaları ve bu çalışmada elde edilen kapasite performans sonuçları.

**Table 3.** Capacity performance studies of some LiNiO<sub>2</sub> and different element substitutes in the literature and capacity performance results obtained in this study.

Materyal	Şarj/deşarj döngü sayısı	Akım yoğunluğu (C)	Kapasite tutma değeri (%)	Referans
LiNiO <sub>2</sub>	100	C/2	73,70	Ryu vd. (2019)
	50	C/5	77,33	Thi Bich Tran vd. (2022)
	300	C	45,88	Wu vd. (2023)
	100	C/3	64,22	Bu çalışmada
LiNi <sub>0,98</sub> Nb <sub>0,01</sub> O <sub>2</sub>	100	C/2	59,6	Hao vd. (2022)
LiNi <sub>0,96</sub> Al <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub>	200	C/2	61,2	Shen vd. (2023)
LiNi <sub>0,95</sub> Al <sub>0,025</sub> Ti <sub>0,025</sub>	200	C	72,73	Wu vd. (2023)
LiNi <sub>0,96</sub> Mn <sub>0,04</sub> O <sub>2</sub> (M4)			84,62	
LiNi <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,025</sub> Al <sub>0,025</sub> O <sub>2</sub> (MA25)	100	C/3	82,79	Bu çalışmada
LiNi <sub>0,95</sub> Mn <sub>0,025</sub> Al <sub>0,025</sub> O <sub>2</sub>			81,43	

(MA25)

Elde edilen sonuçlar  $\text{LiNiO}_2$  katot materyalinin Mn ve Al ikamesi ile geliştirmesinin Lityum iyon bataryaların daha kararlı ve uzun ömürlü çalışmasını sağlamak için önemli bir adım olduğunu ortaya koymaktadır. Çalışmanın özellikle Mn ve Al ikame oranlarının kristal yapı ve elektrokimyasal verim optimizasyonu yönünden ortaya koyduğu sonuçlar sonraki çalışmalar için önemli bir veri olacaktır. Daha sonra yapılacak çalışmalar için yine  $\text{LiNi}_{1-2x}\text{Mn}_x\text{Al}_x\text{O}_2$  katot materyali kullanılarak aşağıdaki ileri çalışmalar gerçekleştirilerek Lityum iyon pil teknolojilerinin gelişiminde önemli yol kat edilebilir.

- Katot materyallerinin yarı hücre formunda çok daha uzun (yaklaşık 1000) şarj/deşarj döngüsel performansları incelenerek uzun vadeli performansları incelenebilir.
- Bu çalışmadaki katot materyallerinin yüksek sıcaklıklardaki batarya performansları çalışılarak gerçek çalışma ortamlarındaki performansları incelenebilir. Al ve Mn ikamelerinin termal kararlılığı arttırdığı düşünüldüğünde performans artışı beklenen bir sonuç olacaktır. Bu sayede elektrikli araç gibi kullanımı sırasında yüksek sıcaklıklara çıkan sistemlere uygunluğu da test edilebilir.
- Tam hücre testleri ticari alandaki kullanımlara en uygun testler olduğu için bu katot materyallerinin tam hücre performans testleri yapılabilir. Uzun şarj/deşarj döngülerinde yapılan bu çalışmalar LİP'lerin elektronik aygıt, elektrikli araçlar gibi kullanımlara uygunluğu gösterebilecek testlerdir.
- Katot materyallerinin performans testlerinden sonra bazı ex-situ çalışmalar (SEM, XRD vb.) yapılarak elektrolit-elektrot etkileşimi ve kristal yapı değişimi incelenerek performans düşüşlerinin sebepleri ayrıntılı olarak incelenebilir

#### Yazar Katkısı

Erdoğan Öz araştırmanın tüm aşamalarından sorumlu olmuştur. Yazar, araştırma tasarımını

geliştirmiş, verileri toplamış ve analizlerini gerçekleştirmiş, sonuçları yorumlayarak makalenin içeriğini şekillendirmiştir. Yazar ayrıca makalenin yazım aşamasını yönetmiş ve metni tüm aşamalarını kaleme almıştır.

#### Teşekkür

Erdoğan Öz çalışmanın ilerlemesi ve sonuçlanması aşamasında vermiş oldukları desteklerinden dolayı Prof. Dr. Serdar Altın ve Prof. Dr. Jeff Dahn'a teşekkür eder. Erdoğan Öz çalışmanın gerçekleştirilmesi için vermiş olduğu maddi destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür eder.

#### Finansman Beyanı

Bu çalışma TÜBİTAK 2219 Yurt Dışı Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı kapsamında 1059B191900554 numaralı projenin maddi destekleri ile gerçekleştirilmiştir.

#### Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

#### Etik Standartlar

Bu çalışma için Etik Kurul Kararı gerekmemektedir

#### Kaynaklar

- Abraham, D.P., Liu, J., Chen, C.H., Hyung, Y.E., Stoll, M., Elsen, N., MacLaren, S., Twisten, R., Haasch, R., Sammann, E., Petrov, I., Amine, K., Henriksen, G. (2003). Diagnosis of power fade mechanisms in high-power lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 119-121, 511-516. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00275-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00275-1)
- Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y., Yamaki, J. (1997). Electrochemical and Thermal Behavior of  $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  (M = Co, Mn, Ti). *Journal of The Electrochemical Society*, 144(9), 3117-3125. <https://doi.org/10.1149/1.1837968/XML>

Armstrong, A.R., Bruce, P.G. (1996). Synthesis of

- layered LiMnO<sub>2</sub> as an electrode for rechargeable lithium batteries. *Nature*, 381, 499-500. <https://doi.org/10.1038/381499a0>
- Bianchini, M., Roca-Ayats, M., Hartmann, P., Brezesinski, T., Janek, J. (2019). There and back again—the journey of LiNiO<sub>2</sub> as a cathode active material. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(31), 10434-10458. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201812472>
- Caurant, D., Baffier, N., Garcia, B., Pereira-Ramos, J. P. (1996). Synthesis by a soft chemistry route and characterization of LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) cathode materials. *Solid State Ionics*, 91(1-2), 45-54. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00418-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00418-3)
- Ceder, G., Chiang, Y.M., Sadoway, D.R., Aydinol, M.K., Jang, Y.I., Huang, B. (1998). Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. *Nature*, 392, 694-696. <https://doi.org/10.1038/33647>
- Chang, S.H., Kang, S.G., Song, S.W., Yoon, J.B., Choy, J.H. (1996). Crystal structure and spectroscopic properties of Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>2</sub> and their electrochemical behavior. *Solid State Ionics*, 86-88(1), 171-175. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00117-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00117-8)
- Cho, J., Park, B. (2001). Preparation and electrochemical/thermal properties of LiNi<sub>0.74</sub>Co<sub>0.26</sub>O<sub>2</sub> cathode material. *Journal of Power Sources*, 92(1-2), 35-39. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00499-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00499-7)
- Fuchs, B., Kemmler-Sack, S. (1994). Synthesis of LiMnO<sub>2</sub> and LiFeO<sub>2</sub> in molten Li halides. *Solid State Ionics*, 68(3-4), 279-285. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90186-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90186-4)
- Gao, C., Zhou, J., Liu, G., Wang, L. (2018). Lithium-ions diffusion kinetic in LiFePO<sub>4</sub>/carbon nanoparticles synthesized by microwave plasma chemical vapor deposition for lithium-ion batteries. *Applied Surface Science*, 433, 35-44. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.10.034>
- Guilmard, M., Croguennec, L., Denux, D., Delmas, C. (2003). Thermal Stability of Lithium Nickel Oxide Derivatives. Part I: Li<sub>x</sub>Ni<sub>1.02</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.89</sub>Al<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.50 and 0.30). *Chemistry of Materials*, 15(23), 4476-4483. <https://doi.org/10.1021/CM030059F/ASSET/IMAGES/LARGE/CM030059FF00012.JPEG>
- Guilmard, M., Rougier, A., Grüne, M., Croguennec, L., Delmas, C. (2003). Effects of aluminum on the structural and electrochemical properties of LiNiO<sub>2</sub>. *Journal of Power Sources*, 115(2), 305-314. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00012-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00012-0)
- Hao, Q., Du, F., Xu, T., Zhou, Q., Cao, H., Fan, Z., Mei, C., Zheng, J. (2022). Evaluation of Nb-Doping on performance of LiNiO<sub>2</sub> in wide temperature range. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 907, 116034. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2022.116034>
- Hoppe, R., Brachtel, G., Jansen, M. (1975). Zur Kenntnis der Oxomanganate(III):, Über LiMnO<sub>2</sub> und β-NaMnO<sub>2</sub> [1]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 417(1), 1-10. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.19754170102>
- Jansen, M., Hoppe, R. (1973). Zur Kenntnis der NaCl-Strukturfamilie: Neue Untersuchungen an Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 397(3), 279-289. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.19733970307>
- Kong, X., Li, D., Fedorovskaya, E. O., Kallio, T., Ren, X. (2021). New insights in Al-doping effects on the LiNiO<sub>2</sub> positive electrode material by a sol-gel method. *International Journal of Energy Research*, 45(7), 10489-10499. <https://doi.org/10.1002/ER.6536>
- Kweon, H. J., Kim, S. J., Park, D. G. (2000). Modification of Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> by applying a surface coating of MgO. *Journal of Power Sources*, 88(2), 255-261. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00368-2](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00368-2)
- Lee, M. H., Kang, Y. J., Myung, S. T., Sun, Y. K. (2004). Synthetic optimization of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> via co-precipitation. *Electrochimica Acta*, 50(4), 939-948. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2004.07.038>
- Li, W., Currie, J.C. (1997). Morphology Effects on the Electrochemical Performance of LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(8), 2773-2779. <https://doi.org/10.1149/1.1837894/XML>

- Li, W., Reimers, J.N., Dahn, J.R. (1993). In situ x-ray diffraction and electrochemical studies of  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ . *Solid State Ionics*, 67(1-2), 123-130. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90317-V](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90317-V)
- Ohzuku, T., Ueda, A., Nagayama, M. (1993). Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(7), 1862-1870. <https://doi.org/10.1149/1.2220730/XML>
- Phattharasupakun, N., Cormier, M.M.E., Lyle, E., Zsoldos, E., Liu, A., Geng, C., Liu, Y., Li, H., Sawangphruk, M., Dahn, J.R. (2021). Correlating cation mixing with Li kinetics: Electrochemical and Li diffusion measurements on Li-deficient  $\text{LiNiO}_2$  and Li-excess  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 168(9), 090535. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/AC24BA>
- Prado, G., Rougier, A., Fournès, L., Delmas, C. (2000). Electrochemical Behavior of Iron-Substituted Lithium Nickelate. *Journal of The Electrochemical Society*, 147(8), 2880. <https://doi.org/10.1149/1.1393620/XML>
- Prado, G., Suard, E., Fournes, L., Delmas, C. (2000). Cationic distribution in the  $\text{Li}_{1-z}(\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y)_1 + z\text{O}_2$  electrode materials. *Journal of Materials Chemistry*, 10(11), 2553-2560. <https://doi.org/10.1039/B002975K>
- Rajammal, K., Sivakumar, D., Duraisamy, N., Ramesh, K., Ramesh, S. (2016). Effect of sintering temperature on structural properties of  $\text{LiMnPO}_4$  cathode materials obtained by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 80(2), 514-522. <https://doi.org/10.1007/S10971-016-4111-3/FIGURES/8>
- Ren, Y., Yamaguchi, R., Uchiyama, T., Orikasa, Y., Watanabe, T., Yamamoto, K., Matsunaga, T., Nishiki, Y., Mitsushima, S., Uchimoto, Y. (2021). The Effect of cation mixing in  $\text{LiNiO}_2$  toward the oxygen evolution reaction. *ChemElectroChem*, 8(1), 70-76. <https://doi.org/10.1002/CELC.202001207>
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2), 55-69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
- Rossen, E., Jones, C.D.W., Dahn, J.R. (1992). Structure and electrochemistry of  $\text{Li}_x\text{MnyNi}_{1-y}\text{O}_2$ . *Solid State Ionics*, 57(3-4), 311-318. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(92\)90164-K](https://doi.org/10.1016/0167-2738(92)90164-K)
- Rougier, A., Saadoune, I., Gravereau, P., Willmann, P., Delmas, C. (1996). Effect of cobalt substitution on cationic distribution in  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  electrode materials. *Solid State Ionics*, 90(1-4), 83-90. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(96\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(96)00370-0)
- Ryu, H. H., Park, G. T., Yoon, C. S., Sun, Y. K. (2019). Suppressing detrimental phase transitions via tungsten doping of  $\text{LiNiO}_2$  cathode for next-generation lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(31), 18580-18588. <https://doi.org/10.1039/C9TA06402H>
- Shen, L., Du, F., Zhou, Q., Xu, T., Fan, Z., Wen, Y., Wang, J., Wu, J., Zheng, J. (2023). Cobalt-free nickel-rich cathode materials based on Al/Mg co-doping of  $\text{LiNiO}_2$  for lithium ion battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 638, 281-290. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2023.01.134>
- Thi Bich Tran, T., Park, E. J., Kim, H. I., Lee, S. H., Jang, H. J., Son, J. T. (2022). High rate performance of Lithium-ion batteries with Co-free  $\text{LiNiO}_2$  cathode. *Materials Letters*, 316, 131810. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.131810>
- Välikangas, J., Laine, P., Hietaniemi, M., Hu, T., Tynjälä, P., Lassi, U. (2020). Precipitation and calcination of high-capacity  $\text{LiNiO}_2$  cathode material for lithium-ion batteries. *Applied Sciences*, 10(24), 8988. <https://doi.org/10.3390/APP10248988>
- Wu, J., Yang, J., Zheng, J., Wang, M., Li, S., Huang, B., Li, Y., Zhu, Q., Chen, Q., Xiao, S., Liu, B. (2023). Co-doping of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$  and electrochemical properties of  $\text{LiNiO}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries. *ChemSusChem*, 16(19), e202300607. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202300607>
- Xu, T., Du, F., Wu, L., Fan, Z., Shen, L., Zheng, J. (2022). Boosting the electrochemical performance of  $\text{LiNiO}_2$  by extra low content of Mn-doping and its mechanism. *Electrochimica*

*Acta*, 417, 140345.  
<https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2022.140345>

Xu, S., Chen, G., Wei, K., Nan, X., Wang, M., Lv, Z., You, J., Ma, Y., Geng, S. (2024). Preparation and Performance of LiNi<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> Electrodes for Low-Temperature Ceramic Fuel Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 7(2), 576-581.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.3c02488>

Yuwono, R.A., Wang, F.M., Wu, N.L., Chen, Y.C., Chen, H., Chen, J.M., Haw, S.C., Lee, J.F., Xie, R.K., Sheu, H.S., Chang, P.Y., Khotimah, C., Merinda, L., Hsing, R. (2023). Evaluation of LiNiO<sub>2</sub> with minimal cation mixing as a cathode for Li-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, 456, 141065.  
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.141065>

Zhang, Z.R., Liu, H.S., Gong, Z.L., Yang, Y. (2004). Electrochemical performance and spectroscopic characterization of TiO<sub>2</sub>-coated LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode materials. *Journal of Power Sources*, 129(1), 101-106.  
<https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2003.11.015>

Zhang, G., Zhu, Y., Lv, S., Wang, Z., Gao, P. (2023). Enhanced electrochemical performance of LiNiO<sub>2</sub> cathode material by precursor preoxidation for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 953, 170134.  
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.170134>