

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Keemia instituut

Rakenduselektrokeemia õppetool

Anu Adamson

**Booriga dopeerimise mõju $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ elektroodimaterjali
struktuurilistele ja elektrokeemilistele karakteristikutele
naatriumioonakudes**

Magistritöö (30 EAP)

Keemia

Juhendajad: Ronald Väli, PhD

Ove Korjus, PhD

Alar Jänes, PhD

Tartu 2021

INFOLEHT

Booriga dopeerimise mõju $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ elektroodimaterjali struktuurilistele ja elektrokeemilistele karakteristikutele naatriumioonakudes

Käesolevas töös sünteesiti kihilisi oksiide struktuurivalemiga $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ning uuriti nende sobivust naatriumioonakude elektroodimaterjalidena. Sünteesiti varieeruvate Na-, Ni- ja Mn-sisaldusega oksiide, mille elementkoostis määrati XRF-i abil. Suurimat mahutavust näidanud materjali dopeeriti booriga, et uurida boori mõju elektroodimaterjali stabiilsusele. Elektroodimaterjali täis- ja tühjakslaadimisel (naatriumioonaku poolelemendis) toimuvate struktuuriliste muudatuste uurimiseks viidi läbi *operando* ja *ex situ* XRD mõõtmised. Potentsiaalivahemikus $\Delta E = 1,5...4,2$ V (vs Na/Na⁺) saadi dopeerimata materjali mahutavuseks 125 mAh g⁻¹, booriga dopeeritud materjali vastavaks väärtuseks saadi 132 mAh g⁻¹.

Märksõnad: aku, naatriumioon, kihilised oksiidid, positiivne elektrood

Teadusala: Elektrokeemia

CERCS kood: P401

The effect of boron doping on the structural and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ electrode material in sodium-ion batteries

In this work, layered oxides with a structural formula of $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ were synthesized and investigated as positive electrodes in sodium-ion batteries. The ratios of Na, Ni and Mn were varied and the elemental compositions of synthesized materials were determined by XRF measurements. The material with the highest capacity in sodium-ion battery half-cell was doped with boron to investigate the effect of boron on the stability of synthesized electrode materials during galvanostatic cycling. In order to investigate structural changes within the layered oxides, *operando* and *ex situ* XRD measurements were conducted. In the voltage range of $\Delta E = 1,5...4,2$ V (vs Na/Na⁺), the highest capacity for undoped material was 125 mAh g⁻¹, the corresponding value for a boron-doped layered oxide was 132 mAh g⁻¹.

Keywords: battery, sodium ion, layered oxides, positive electrode

Field of research: Electrochemistry

CERCS code: P401

SISUKORD

INFOLEHT	2
1 SISSEJUHATUS.....	5
2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE	6
2.1 Aku tööpõhimõte	6
2.2 Naatriumioonaku positiivse elektroodi materjalid	7
2.2.1 Kihilised oksiidid	8
2.3 Füüsikalised materjalide karakteriseerimise meetodid.....	10
2.3.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).....	10
2.3.2 Röntgenfluorentsentsspektromeetria (XRF)	12
2.3.3 Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne röntgenspektromeeter (SEM-EDX).....	14
2.4 Elektrokeemilised uurimismeetodid	14
2.4.1 Galvanostaatiline täis- ja tühjakslaadimine (GCD).....	14
3 EKSPERIMENTAALNE OSA.....	17
3.1 Elektroodimaterjalide süntees.....	17
3.2 Elektroodimaterjalide karakteriseerimine.....	17
3.2.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD).....	17
3.2.2 XRF-analüüs.....	18
3.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoop koos energiadispersiivse fluoretsentsspektromeetriga (SEM- EDX)	18
3.3 Elektrokeemilised mõõtmised	19
3.3.1 Elektrokeemiliste mõõtmiste süsteemid.....	19
3.3.2 Konstantse voolu (GCD) mõõtmised	19
3.4 <i>Operando</i> XRD mõõtmised.....	20

3.5	<i>Ex situ</i> XRD mõõtmised	20
4	KATSETULEMUSED JA ARUTELU	22
4.1	Na-, Ni- ja Mn-põhinevate kihiliste oksiidide mõõtmiste tulemused	22
4.1.1	XRF tulemused	22
4.1.2	XRD tulemused	22
4.1.3	SEM-EDX tulemused	23
4.1.4	GCD mõõtmiste tulemused	24
4.2	Booriga dopeerimine	27
4.2.1	XRD tulemused	27
4.2.2	GCD mõõtmiste tulemused	28
4.3	<i>Operando</i> XRD tulemused	30
4.4	<i>Ex situ</i> XRD mõõtmiste tulemused	32
5	KOKKUVÕTE	34
6	TÄNUAVALDUSED	36
7	KASUTATUD KIRJANDUS	37
8	LISAD	43
9	LIHTLITSENTS	55

1 SISSEJUHATUS

Fossiilsete kütuste negatiivne mõju kliimamuutustele on tinginud aina kasvava huvi taastuveenergiaallikate vastu. Kahjuks sõltuvad enamkasutatavamad allikad – päike ja tuul – nii kliimast kui ilmastikust, mistõttu tuleb neist saadavat energiat salvestada. Hetkel on levinuimaks taastuveenergia salvestamise viisiks hüdropumbajaamad, mille ehitamine nõuab väga spetsiifilist asukohta ning jaama ehitamine võib kujuneda ajamahukaks. Seetõttu on hüdropumbajaamade esmase alternatiivina välja pakutud akusid [1].

Kõrge energiatihedusega liitiumioonakud on kõige populaarsemad akud energiaturul, kuid neis levinud materjalid (Li, Co jpm) on erinevate geograafiliste või -poliitiliste tegurite tõttu kõrge tarneriskiga [2,3]. See on tinginud vajaduse täiendavate akusüsteemide jaoks, millest ühena on välja pakutud naatriumioonakusid [4]. Naatriumil on liitiumiga sarnased elektrokeemilised omadused, kuid naatriumi suurema aatommassi ja madalama redokspotentsiaali tõttu on väga ebatõenäoline, et naatriumioonakudes saavutatakse liitiumioonakudega võrdne energiatihedus. Samas on naatrium – võrreldes liitiumiga – oluliselt odavam ning naatriumioonakudes saab kasutada vase asemel alumiiniumist voolukollektoreid. See võimaldab transportida naatriumioonakusid ohutult ka tühjenenud olekus ja alandada akude hinda [5], mis teeb nad statsionaarsetes rakendustes atraktiivseks alternatiiviks liitiumioonakudele [6].

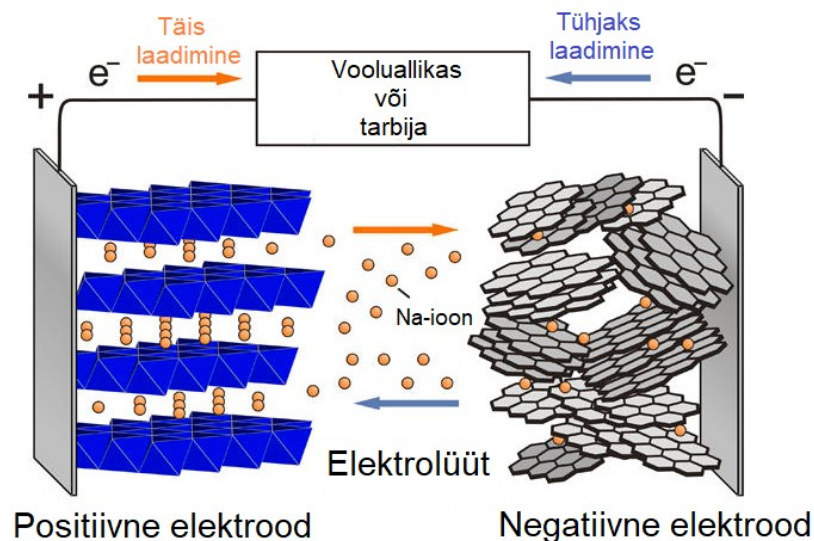
Naatriumioonakud on veel arendusjärgus tehnoloogia ning seda (osaliselt) olemasolevate positiivse elektroodi materjalide puuduste tõttu – teisisõnu limiteerib naatriumioonakude energiatihedust positiivne elektrood. Naatriumil, niklil ja mangaanil baseeruvate kihiliste oksiidide kasutamisel on saadud märkimisväärsed mahutavusi ($> 140 \text{ mAh g}^{-1}$) [7]. Varasemates uurimustes on aga leitud, et nende eluiga kipub olema madal [8–10].

Käesolevas magistritöös sünteesiti erineva keemilise koostisega naatriumil, niklil ja mangaanil põhinevaid kihilisi oksiide, millest kõrgeima mahutavusega oksiidi dopeeriti booriga, et stabiliseerida sünteesitud elektroodimaterjali. Sünteesitud oksiide karakteriseeriti skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM), röntgenfluorestentspektromeetria (XRF) ning (*operando* ja *ex situ*) röntgendifraktsioonanalüüsi (XRD) meetodite abil. Lisaks teostati elektrokeemilised mõõtmised galvanostaatilise täis- ja tühjakslaadimise (GCD) meetodil, et karakteriseerida materjalide rakendatavust naatriumioonakudes.

2 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1 Aku tööpõhimõte

Akud on energiasalvestusseadmed, kus energiat salvestatakse pöörduvate keemiliste reaktsioonide abil. Aku täislaadimisel toimub mitteiseeneslik reaktsioon, mille toimumiseks on vaja kulutada energiat, seevastu aku tühjakslaadimisel toimub iseeneslik reaktsioon, mille käigus energia vabaneb (Joonis 1) [11].

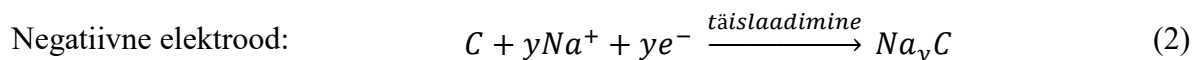
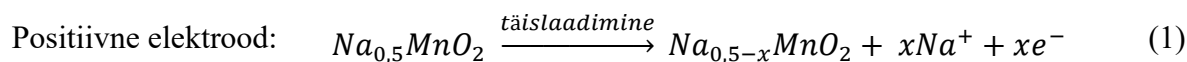


Joonis 1. Aku tööpõhimõte naatriumioonaku näitel – täislaadimisel polariseerivad elektronid negatiivse elektroodi negatiivselt, mille tagajärjel liiguvad Na⁺-ioonid (läbi elektrolüüdi) positiivselt elektroodilt negatiivsele. Aku tühjakslaadimisel toimub sama protsess, kuid vastupidises suunas [11].

Akuelement koosneb neljast olulisemast komponendist – positiivsest elektroodist, negatiivsest elektroodist, elektrolüüdist ja separaatorist [12]. Naatriumioonaku positiivne elektrood on reeglina mõni kristalliline ühend, mille koostisesse kuuluvad kationidena Na ja d-metall(id) ning anioonidena näiteks oksiid- või fosfaatioonid [13]. Aku täislaadimisel positiivse elektroodi d-metallid oksüdeeruvad, ning loovutatud elektronid kantakse läbi välise vooluahela negatiivsele elektroodile, polariseerides selle negatiivselt. Elektroneutraalsuse saavutamiseks vabanevad positiivse elektroodi kristallivõrest Na⁺-ioonid, mis interkaleeruvad kristallivõrest välja ehk teisisõnu liiguvad kristallivõre kihtidest välja – antud juhul elektrolüüdi suunas (Võrrand 1). Na⁺-ioonid difundeeruvad läbi elektrolüüdi negatiivse elektroodi pinnale ja/või sisemusse ning loovad seejärel keemilised sidemed negatiivse elektroodi materjaliga, mis läbi salvestatakse

elektriline energia keemilistesse sidemetesse (Võrrand 2) [4]. Energia vabastamisel katkevad Na ja negatiivse elektroodi materjali aatomite vahel loodud sidemed, Na^+ -ioonid difundeeruvad läbi elektrolüüdi, interkaleeruvad tagasi positiivse elektroodi kristallivõresse ning võtavad oma algse võrepositsiooni [14]. Tegemist on pöörduvate protsessidega, mida võib korrata sadu või tuhandeid kordi, kuni elektroodimaterjalid end ammendavad.

Naatriumioonakus toimuvad keemilised reaktsioonid $\text{Na}_{0,5}\text{MnO}_2$ ja süsiniku näitel:



Positiivset ja negatiivset elektroodi nimetatakse tihti ka vastavalt katoodiks ja anoodiks aku tühjakslaadimisrežiimi järgi. Katoodil toimub alati redutseerumine ja anoodil oksüdeerumine, seega elektroodi käitumine katoodi või anoodina sõltub sellest, kas akut laetakse täis või tühjaks, mistõttu on täpsem kasutada nimetusi positiivne ja negatiivne elektrood [15]. Aku rakupotentsiaal on defineeritud kui positiivse ja negatiivse elektroodi potentsiaalide vahe – mida suurem on rakupotentsiaali väärtus, seda suurem on ka aku energiatihedus (Võrrand 3) [16].

$$E = \int V dQ \quad (3)$$

2.2 Naatriumioonaku positiivse elektroodi materjalid

Naatriumioonakudes kasutatavate positiivse elektroodi materjalide puhul on oluline, et nad oleksid võimelised naatriumit oma kristallivõrest pöörduvalt välja ja tagasi sisse interkaleerima nii, et materjali kristallstruktuur püsiks ajas stabiilsena. Uuritavatest positiivse elektroodi rühmadest paljulubavaimaks peetakse kihilisi oksiide nende kõrge mahutavuse ja energiatiheduse tõttu. Vastavateks väärtusteks on saadud kuni 200 mAh g^{-1} ja 600 mWh g^{-1} , kuid kahjuks ei ole saavutatud kõrge mahutavus ajas püsiv s.t kihiliste oksiidide eluiga kipub olema madal [17].

Väga oluline väärtus positiivsete elektroodimaterjalide võrdlemisel on nende teoreetiline mahutavus (Q_t), mida arvutatakse järgmise võrrandi abil [6]:

$$Q_t = \frac{n * F}{3,6 * M} \quad (4)$$

F on Faraday arv, n on üleminevate elektronide arv, M on uuritava ühendi molekulmass ning 3,6 on teisendustegur, saamaks Q_t mahutavuse ühikuks mAh g⁻¹. Võrrand 4 näitab, et sama arvu loovutatavate/liidetavate elektronidega elementide korral kehtib reegel – mida kergematest elementidest elektrodimaterjal koosneb, seda kõrgem on selle teoreetiline mahutavus.

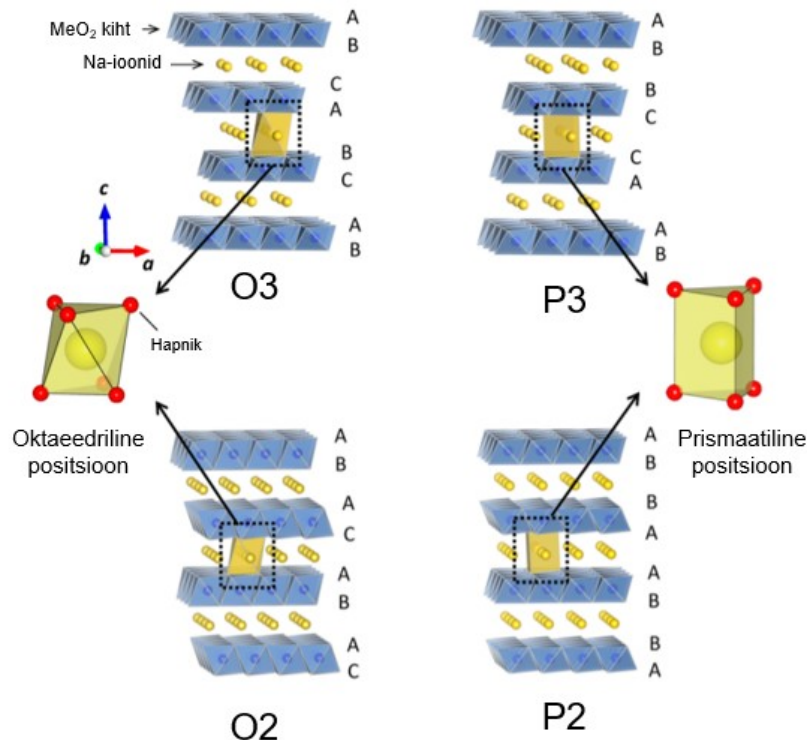
Teoreetilist mahutavust ei ole praktiliselt kunagi võimalik täielikult realiseerida, näiteks LiCoO₂ (väga levinud liitiumioonaku positiivse elektroodi) teoreetiline mahutavus on 273 mAh g⁻¹, kuid eksperimentaalselt on pöörduvaks mahutavuseks saadud vaid 145 mAh g⁻¹ [18]. Peamisteks põhjusteks on LiCoO₂ täieliku deinterkaleerimise kõrge pinge, mille jaoks ei eksisteeri piisavalt stabiilset elektrolüüti ning deinterkaleeritud LiCoO₂ kõrge reaktiivsus. Sarnased põhjused eksisteerivad ka teistes positiivse elektroodi materjalides. Seega on LiCoO₂ näitel võimalik pöörduvalt (de)interkaleerida vaid pooli võimalikest Li⁺-ioonidest. Naatriumioonakudes kasutatavate kihiliste oksiidide teoreetiline mahutavus jääb tavaliselt ligikaudu 150-200 mAh g⁻¹ vahemikku [19].

2.2.1 Kihilised oksiidid

Kihilised oksiidid on naatriumist ning erinevatest d-metallidest koosnevad oksiidid, mille üldstruktuurivalemiks on NaT_MO₂, kus T_M = Mn, Ni, Ti, V, Cr, Fe, Co jne [19]. Üldiselt kasutatakse mainitud nimekirjast 2-3 d-metalli, kuid on uuritud ka 5-6 d-metalliga oksiide [17]. Kihiliste oksiidide vahelduvateks kihtideks on d-metallioksiidide üksused (T_MO₆) ja naatriumioonid [19]. Levinumateks struktuuritüüpideks on P2, P3, O2 ja O3 struktuurid, kus P ja O tähistavad Na⁺-iooni paiknemist vastavalt kas prismaatilises või oktaeedrilises positsioonis. Tähele P või O järgnevad numbrid tähistavad struktuuris erinevate kihtide arvu (Joonis 2) [11].

O3 struktuur tekib, kui x-i väärtus struktuurivalemis Na_xT_MO₂ jääb 0,7 ja 1 vahele, P2 ja P3 struktuuri puhul on vastavateks väärtusteks 0,5 ja 0,7. O2 ja O3 struktuuride kõrge Na sisaldus tagab kõrge mahutavuse esimestel tsüklitel, kuid võib läbida järgnevate tsüklerimiste käigus mitmeid kristallifaasiüleminekuid, mis langetab oluliselt materjali mahutavust. Seevastu P2 ja P3 struktuurid on ajas oluliselt stabiilsemad, kuid märksa madalamate mahutavustega, sest sisaldavad oma kristallivõres vähem naatriumit [6]. Üks levinumaid strateegiaid kõrge stabiilsuse

saavutamiseks on materjali dopeerimine inaktiivsete elementidega (Mg, Cu, Fe, Ti jne.), mis vähendaksid kristallivõrest välja interkaleeruva Na kogust ja seeläbi stabiliseeriksid kristallivõre struktuuri [20–23].



Joonis 2. Kihiliste oksiidide P2, P3, O2 ja O3 struktuuritüüpide skeemid, kus sinisega on tähistatud $\text{T}_\text{M}\text{O}_6$ oktaedrite kihid ja kollasega Na^+ -ioonide kihid. P ja O tähistavad vastavalt Na^+ -iooni paiknemist prismaatilises või oktaedrilises positsioonis [11].

Üks populaarsemaid T_M valikuid kihiliste oksiidide sünteesil on mangaan [24] oma keskkonnasõbralikkuse ning oksüdatsiooniastmete +2 ja +4 vahel esineva pöörduva redokspaari tõttu. Sellele vaatamata esineb mangaani sisaldavates kihilistes oksiidides probleeme. Mangaani elektronstruktuur tingib Mn^{3+} iooni korral MnO_6 oktaedri anisotroopilist väljavenitamist või kokkusurumist piki oktaedri z-telge ehk Jahn-Telleri moonutust [25]. See põhjustab kihiliste oksiidide kihtides defekte (prismaatiliste saitide muutumist oktaedrilisteks, siirdemetallide migreerumist jne), mis omakorda vähendab materjali mahutavust [26]. Seetõttu on vaja leida viise, kuidas pärssida Jahn-Telleri moonutust, et hoida elektroodimaterjali struktuuri stabiilsena. Lisaks on leitud, et mangaanirikaste kihiliste oksiidide puhul võib esineda hapniku redoksprotsesse, mis võivad mõningatel juhtudel olla pöördumatud ning seeläbi vähendada materjali mahutavust [27].

2.2.1.1 Glütsiin-nitraat sünteesirada

Glütsiin-nitraat sünteesirada on tihti kasutatud tahkeoksiidsete kütuseelementide (SOFC) elektroodimaterjalide valmistamiseks [28], kuid on leitud, et antud meetod sobib hästi ka akudes kasutatavate elektroodimaterjalide sünteesimiseks [29].

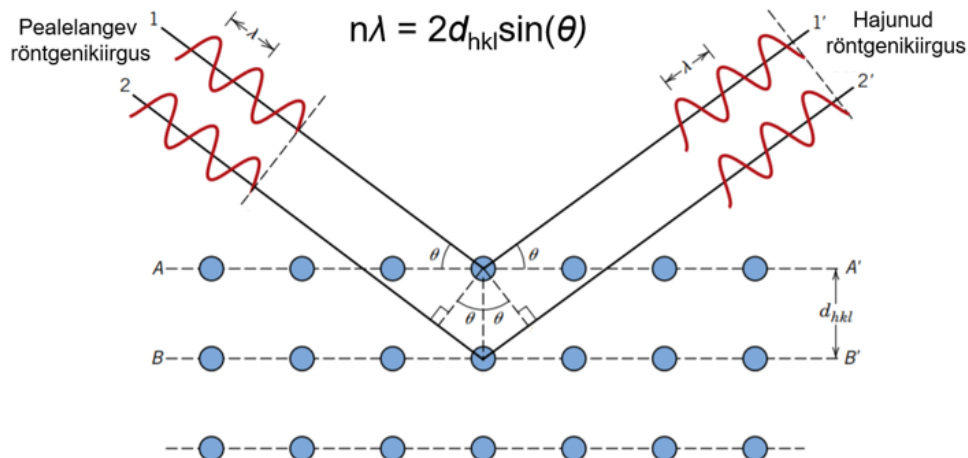
Sünteesietappe on kaks – prekursori ning lõpp-produkti valmistamine. Prekursori valmistamiseks segatakse valitud metallide nitraadid, glütsiin ja sidrunhape vesilahuses. Meetodit saaks kasutada ka atsetaatidega, oksalaatidega ja muude sarnaste sooladega (eeldusel, et nad on veeslahustuvad). Glütsiini ja sidrunhappe eesmärgiks on käituda nii kompleksimoodustajatena kui ka reaktsiooni kütusena. Sidrunhappe puhul toimub komplekseerumine karboksüülrühmadega, glütsiini puhul võib komplekseerumine toimuda nii karboksüülrühma- kui ka amiinrühmaga (koordinatiivse sideme abil) [28].

Sünteesi teostamiseks valatakse nitraate, glütsiini ja sidrunhapet sisaldav lahus kuumale Pt-tiiglile, mis läbi aurustub välja vesi ning toimub reaktsioon, mille produktiks on prekursormaterjal (orgaaniliste ühendite segu, kuhu on seondunud lahusesse lisatud metallikatioonid). Prekursori särdamisel õhukeskkonnas ning kõrgel temperatuuril ($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$) põlevad välja prekursoris sisalduvad orgaanilised ühendid ja metallikatioonid organiseeruvad stöhhiomeetriaile vastavaks kristallstruktuuriks [28].

2.3 Füüsikalised materjalide karakteriseerimise meetodid

2.3.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD) on meetod, mida kasutatakse kristalsete materjalide struktuuri uurimiseks. XRD abil on võimalik identifitseerida kristallifaase ning määrata selle võreparameetreid, aatomite paigutust võres, kristalliidi suurst, aatomokupatsioone ja palju muud. Mõõtmiseks kasutatakse vase karakterset $K\alpha$ röntgenikiirgust (mis saadakse röntgenitoru abil), kuna selle lainepikkus jääb kõige sarnasemasse suurusjärku aatomite endi suurstega ($\approx 1\text{ }\text{\AA}$) [30]. Saadud monokromaatne röntgenikiirgus suunatakse teatud nurga (θ) all proovi pinnale, kus võretasandites (vahekaugusega d_{hkl}) olevate aatomite elektronpilvedelt kiirgus hajub. Juhul, kui kiirguse hajumine rahuldab Bragg'i seaduse tingimust, toimub hajunud lainete vahel konstruktiivne interferents (mis läheb kumulatiivselt intensiivsemaks identsete ja korduvate tasandite tõttu), mille tulemusel tekib difraktsioonimaksimum [31] (Joonis 3).

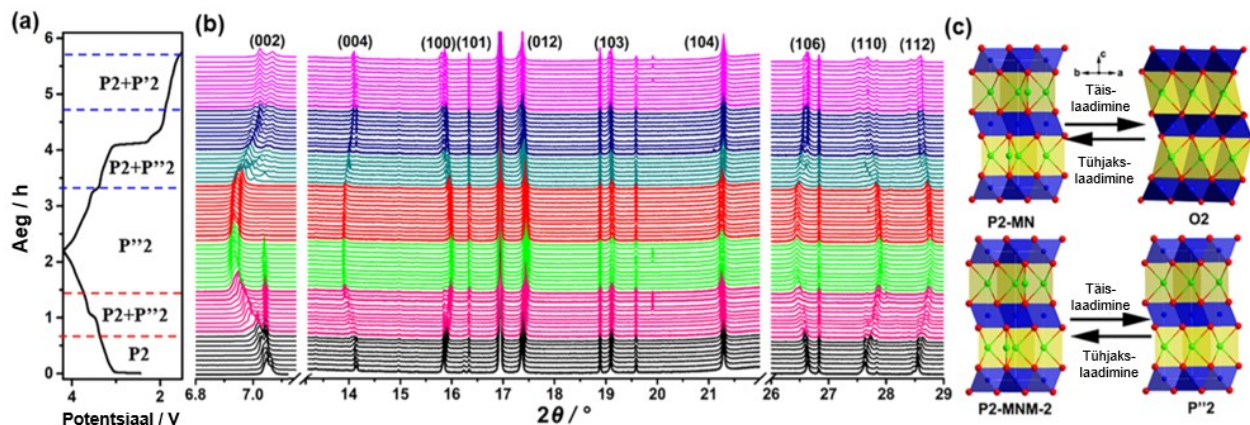


Joonis 3. Bragg'i difraktsioon ja seda kirjeldav võrrand. A ja B tähistavad kristallivõre tasandeid (vahekaugusega d_{hkl}), millelt pealelangev röntgenikiirgus (lainepikkusega λ) hajub nurga 2θ all [32].

Difraktogrammilt leitav integraalne intensiivsus ehk refleksi pindala võimaldab leida uuritava proovi kristallifaasi ja kristallstruktuuri. Difraktsioonimaksimumi laius poolel kõrgusel annab informatsiooni võrepinge ja kristalliidi suuruse kohta ning refleksi asukoht määrab d_{hkl} -i väärtused (vastavalt Bragg'i seadusele), millest on võimalik arvutada ühikraku võreparameetrid [33].

2.3.1.1 *Operando* XRD

Operando („tegutsemise käigus“) tähendab XRD mõõtmiste teostamist paralleelselt mingi teise protsessi ajal. Käesolevas töös oli selleks teiseks protsessiks aku täis- ja tühjakslaadimine, mille käigus uuriti positiivse elektrodimaterjali kristallstruktuuri muutumist aku laadimise käigus [34]. *Operando* XRD eeliseks *in situ* ja *ex situ* XRD ees on võimalus karakteriseerida elektrodimaterjali kristallstruktuuri reaajas. Sellegipoolest on võimalik ka nii *in situ* kui *ex situ* XRD abil saada infot elektrodimaterjali kristallivõres toimunud muutuste kohta [35]. Joonisel 4 toodud difraktogrammidel on selgelt näha mitmete reflekside nihet piki 2θ telge, mis viitab d_{hkl} (ja seega võreparameetri) muutustele aku täis- ja tühjakslaadimisel ehk kihilise oksiidi kristallivõrest Na^+ -ioonide sisse ja välja interkaleerimisel.

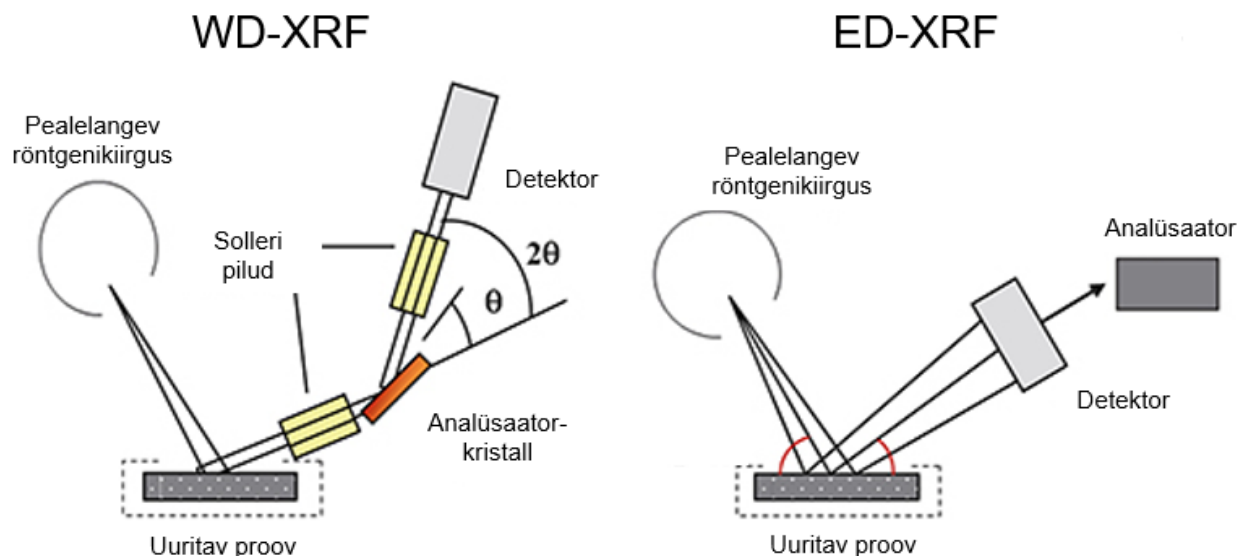


Joonis 4. *Operando* XRD katse näide ühendi $\text{Na}_{0.7}\text{Mg}_{0.05}[\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Mg}_{0.15}]\text{O}_2$ põhjal, mis näitab muutuseid uuritava elektroodimaterjali kristallivõres (b) materjali täis- ja tühjakslaadimisel (a ja c). [36].

2.3.2 Röntgenfluorestentsspektromeetria (XRF)

Röntgenfluorententsspektromeetria (XRF) on meetod, mida kasutatakse elementkoostise määramiseks. Mõõtmisel kasutatakse pidevat röntgenikiirgust, mis tekitatakse kõrge pingega (10–100 kV) röntgenitorus. Saadav kiirgus suunatakse proovi pinnale, mistõttu tekib proovis esineva elemendi aatomi sisekihis vakants, kuhu langeb elektron mõnelt aatomi kõrgema energiaga elektronihilt. Elektronide energia vahe kiiratakse röntgenikvandina, mille energia on iga elemendi korral erinev. Reeglina detekteeritakse $K\alpha$ või $L\alpha$ kiirgust, harvematel juhtudel ka $K\beta$ kiirgust. Karakterse röntgenikiirguse energia ja footonite arvu täpne detekteerimine võimaldab teostada vastavalt proovi kvalitatiivset ja kvantitatiivset elementanalüüsi [37].

XRF jaotatakse tööpõhimõtte alusel kaheks: laine- ja energiadiispersiivseks (ehk WD-XRF ja ED-XRF). Peamiseks erinevuseks on aparatuuri ehitus, WD-XRF puhul kasutatakse analüsaatorkristalli (mis baseerub Bragg'i seadusel) ja mis võimaldab tekkiva fluorestentskiirguse energiad oluliselt paremini lahutada. ED-XRF seadmel seevastu analüsaatorkristall puudub ning proovi kiiritamisel tekkinud fluorestents liigub otse detektorisse, mistõttu on proovilt emiteeruvate footonite energiatega lahutus halvem ja täpne kvantitatiivne analüüs raskendatud (Joonis 5).



Joonis 5. WD-XRF ja ED-XRF seadmete võrdlus. WD-XRF seadme puhul lahutatakse proovilt emiteeruv röntgenikiirgus lainepikkuste järgi, kasutades analüsaatorkristalli, seevastu ED-XRF seadme puhul lastakse tekkinud röntgenikiirgus otse detektorisse [38].

2.3.2.1 XRF standardid

XRF analüüsi käigus mõõdetud $K\alpha$ või $L\alpha$ kiirguse (mõnikord ka $K\beta$) intensiivsuseid sobitatakse varasemalt mõõdetud standardite suhtes (kus elementide sisaldused on teada). Tihtipeale on andmebaasi (näiteks *National Institute of Standards and Technology*) standardites olevad elementide sisaldused väga suures massiprotsentide vahemikus ning standardite maatriksid ei pruugi proovi maatriksiga klappida [39]. Lisaks on standardid sageli mõõdetud eri osakese suurusega pulbrilistest proovidest, mis vähendab mõõdetud tulemuse täpsust, kuna näiteks kipub fluorestseerunud kiirgus pulbrilistes proovides proovisisiselt neelduma. Seetõttu on mõistlik valmistada konkreetsete proovide jaoks spetsiaalsed standardid, et standardite ja proovide mõõtmistingimuste vahel oleks võimalikult väike erinevus.

Käesolevas töös sünteesiti oksiidsed proovid, mida tavaliselt analüüsitakse klaasist standardite abil. Need on väga homogeensed, mistõttu elimineerib nende kasutamine mitmed pulbriliste proovide mõõtmisel tekkivad ebatäpsused, mis on tingitud varieeruvast osakese suurusest, pinna karedusest ja eelisorientatsioonist. Lisaks on oksiidid väga hästi lahustuvad mitmetes klaasi moodustavates materjalides [40].

2.3.3 Skaneeriv elektronmikroskoop ja energiadispersiivne röntgenspektromeeter (SEM-EDX)

Skaneeriv elektronmikroskoop (SEM) on seade, mida kasutatakse mikrostruktuuride uurimiseks. SEM-i kasutamisel suunatakse elektronide voog üle uuritava pinna, kust seejärel (muude signaalide hulgas) emiteeruvad sekundaarsed elektronid, mis suunduvad detektorisse. SEM kujutised saadakse elektronide vooga üle uuritava pinna skaneerimisel [41].

Uuritavale pinnale elektronvoo suunamisel tekib muuhulgas ka karakterne röntgenikiirgus, mistõttu kasutatakse SEM-iga koos väga sageli ED-XRF detektorit (peatükk 2.3.2) ehk EDX-i. EDX võimaldab teostada kvalitatiivset proovi pinna elementanalüüsi ja elementkaardistust, mille abil on võimalik näha mõne elemendi suuremat kogunemist proovi pinna erinevatele aladele. EDX ei ole hea kvantitatiivseks analüüsiks, kuna emiteeruvate röntgenikiirte energiatega lahutus on kehv ning tihtipeale on proovide topoloogia liiga heterogeenne, et võimaldada täpset kvantitatiivset elementanalüüsi [42].

2.4 Elektrokeemilised uurimismeetodid

2.4.1 Galvanostaatiline täis- ja tühjakslaadimine (GCD)

GCD on üks levinum akude elektrokeemilise karakteriseerimise meetod. GCD puhul rakendatakse uuritavale rakule konstantset voolu, mille tagajärjel muutub raku potentsiaal, reeglina teostatakse mõõtmine kindlas potentsiaalide vahemikus. Potentsiaali muutust mõõdetakse kui aja funktsiooni [15] – mahutavuse saab arvutada vörrandi 5 järgi,

$$Q = \frac{It}{m_{\text{aktiivaine}}} \quad (5)$$

kus Q – mahutavus (mAh g⁻¹), I – rakendatud vool (mA), t – aeg (h) ja $m_{\text{aktiivaine}}$ on uuritava elektroodimaterjali mass (g).

GCD meetodil võib rakku kas ühekordselt täis- ja tühjaks laadida või teha sadu/tuhandeid täis- ja tühjakslaadimistsükleid. Meetod võimaldab uurida mitmeid akus olulisi karakteristikuid – aku laengu salvestamise võimekust, eri potentsiaalidel toimuvate reaktsioonide pöörduvust, nende kiirust ja nii kulonilist- kui ka energia efektiivsust.

Rakendatavat konstantset voolu esitatakse enamasti ühikuga mA g⁻¹, kuid väga levinud on ka *C-rate* esitusviis ($C = \frac{I}{Q}$ ehk 1 C = 1 h⁻¹), mis võtab lisaks arvesse nii raku täis- või tühjaks laadimiseks kuluvat aega kui ka raku teoreetilist mahutavust. 1 C tähistab voolutugevust, mille kasutamisel laeksime raku täis või tühjaks 1 tunniga. Näiteks, kui raku teoreetiline mahutavus on 100 mAh g⁻¹ ning laeksime seda täis ja tühjaks voolutihedusel 100 mA g⁻¹, siis sellele voolutihedusele vastaks 1 C. *C-rate* tähistusviis on kasulik, kui võrrelda erinevate teoreetiliste mahutavustega ja eri voolutugevustel mõõdetud elektrodimaterjale [43].

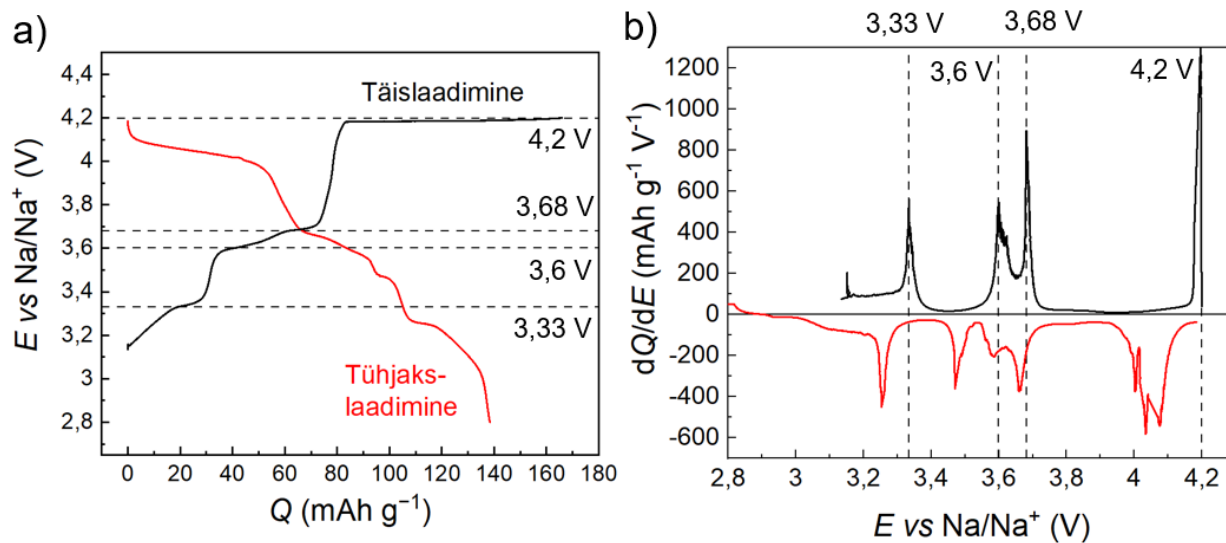
Akusüsteemide GCD mõõtmistel eristatakse pool- ja täiselementide elektrokeemilisi süsteeme elektrootide valiku järgi. Uute elektrodimaterjalide uurimine esmalt GCD meetodiga poolelemendis on võrdlemisi levinud praktika, kuna annab esmase ettekujutuse materjali võimekusest. Poolelementide korral on (naatriumioonakudes) üheks elektrootiks Na-metall, mis käitub nii abi- kui ka võrdluselektrootina, luues rakus sisuliselt lõpmatu naatriumioonide kättesaadavuse. Täiselemendis, kus Na⁺-ioonide allikaks on mõni naatriumit sisaldav ühend, on salvestamiseks kasutatavat naatriumit aga piiratud koguses. See muudab poolelemendis mõõtmise mugavamaks, kuid annab (täiselemendiga võrreldes) ebarealistlikuma pildi elektrodimaterjali käitumisest reaalses akus [15].

2.4.1.1 Positiivse elektrooti mõõtmine naatriumioonaku poolelemendis

Positiivse elektrooti mõõtmisel naatriumioonaku poolelemendis kasutatakse abielektrootina metallilist naatriumi. Sellise süsteemi puhul toimub raku esimesel täislaadimisel naatriumioonide deinterkaleerumine positiivsest elektrootist, misjärel difundeeruvad Na⁺-ioonid läbi elektrolüüdi ja separaatori ning sadenevad Na-metalli pinnale. Tühjakslaadimisel toimuvad samad protsessid, kuid vastupidi [44].

Naatriumioonide vabastamine ja sidumine toimub positiivses elektrootis teatud potentsiaalidel [45], sõltuvalt elektrooti elementkoostisest, kristallivõre struktuurist, orbitaalsümmeetriast jpm. Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂ puhul on nendeks potentsiaalideks 3,33 V, 3,6 V, 3,68 V ja 4,2 V (Joonised 6a ja 6b). Neil potentsiaalidel tekib *E* vs *Q* kõveral platooala ehk ΔQ vahemik, kus potentsiaal muutub konstantsel voolul väga vähe. Seega peab olema tegemist (võrreldes näiteks difusiooniga) kineetiliselt väga aeglase protsessiga, kõige tõenäolisemalt on selleks protsessiks laenguülekanne ja/või uue kristallifaasi teke. Kahjuks ei ole mitmeid eri

redokspaare hõlmava positiivse elektroodi puhul võimalik ainult GCD meetodi abil teada saada, millise protsessiga millisel platooalal tegemist on – selleks on tarvis kasutada täiendavaid karakteriseerimismeetodeid.



Joonis 6. $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ poolelemendi täislaadimise E vs Q sõltuvus koos platooalade potentsiaalidega (a) ja dQ/dE vs E sõltuvus, näitlikustamaks laenguülekande protsesse täis- ja tühjakslaadimiskõveratel (b). dQ/dE vs E sõltuvuste koostamise andmetöötlus on toodud lisas 10.

3 EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1 Elektroodimaterjalide süntees

Kihilised oksiidid koostisega $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x = 0,64...0,68$, $y = 0,2...0,31$, $z = 0,68...0,71$) sünteesiti glütsiin-nitraat sünteesimeetodil, sünteesi lähteainetena kasutati NaNO_3 (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich, 99%), glütsiini (Fischer, 98,5%) ja sidrunhapet (Sigma-Aldrich, 99,5%). Metallikatioone sisaldavad ühendid, glütsiin ja sidrunhape segati vastavalt 1:1,5:2 moolsuhtes vesilahuses (Milli-Q⁺). Vesilahus valmistati kontsentratsiooniga ≈ 1 M summaarse metallikatioonide kontsentratsiooni järgi. Seejärel valati vesilahus (metaani põlemisel tekitatud) leegi kohale asetatud Pt-tiiglile, mille temperatuur oli ligikaudu 400 °C ning toimus metallikatioonide oksüdeerumisreaktsioon, mille tulemusena saadi prekursormaterjal. Prekursormaterjali särdamisel saadi lõpp-produkt (soovitav kihiline oksiid), särdamine teostati õhukeskkonnas ja muhvelahjus (Carbolite) 900 °C juures 5 h, temperatuuri tõsteti 2 °C min⁻¹.

Kõige paremaid tulemusi näidanud kihilist oksiidide dopeeriti booriga, milleks kasutati H_3BO_3 (Sigma-Aldrich, 99%). Dopeerimiseks viidi läbi glütsiin-nitraat süntees (nagu kirjeldatud eelpool olevas lõigus), kus varieeriti boorhappe kogust, dopeerides booriga siirdemetalli positsiooni vahemikus 2,5-10% (moolprotsendid).

3.2 Elektroodimaterjalide karakteriseerimine

3.2.1 Röntgendifraktsioonanalüüs (XRD)

Kõikide sünteesitud materjalide jaoks viidi läbi röntgendifraktsioonanalüüs (XRD), määramaks sünteesitud materjalide faasilist koostist, ühikraku ruumala, võreparameetreid ja kristalliidi suurust. Mõõtmiseid teostati nii pulbriliste proovide kui ka elektroodidega. Kõik mõõtmised teostati Bruker D8 Advance difraktomeetriga, mille abil rakendati $\text{CuK}\alpha$ röntgenikiirgust proovile mõõtesammuga 0,01° ning loendusajaga 172 sekundit punkti kohta. Proovid mõõdeti 2θ vahemikus 10-70°. Röntgendifraktomeetria mõõtmised teostati osaliselt Jaan Aruvälja (TÜ geoloogia osakond) poolt.

Proovide faasilised koostised määrati programmiga Diffrac EVA, mis kasutab PDF4+ andmebaasi. Rietveldi analüüs teostati programmiga DIFFRAC.TOPAS, millega saadi antud töös esitatud võreparameetrid.

3.2.2 XRF-analüüs

3.2.2.1 Standardite valmistamine

XRF standardite valmistamiseks segati omavahel Na_2CO_3 (99,999%, Sigma-Aldrich), MnO (99%, Sigma-Aldrich) ja NiO (99,99%, Sigma-Aldrich) tabelis 1 toodud massivahekordades. Iga ühendi massiprotsent valmistatud standardis valiti selliselt, et oleks võimalik koostada kalibreerimisgraafikud sünteesitud proovide jaoks. Teisisõnu – valiti sellised Na_2CO_3 , MnO ja NiO hulgad, et eeldatavad proovide Na, Mn ja Ni sisaldused jääksid valmistatud standardite madalaima ja kõrgeima Na, Mn ja Ni sisalduse vahemikku.

Tabel 1. XRF standardite Na, Mn ja Ni massiprotsendilised koostised.

Element	Standard 1	Standard 2	Standard 3	Standard 4	Standard 5
Na	32,1%	35,9%	29,8%	38,6%	33,6%
Mn	42,0%	40,0%	49,6%	45,2%	48,4%
Ni	25,9%	24,1%	20,6%	16,2%	17,9%

Saadud Na_2CO_3 , MnO ja NiO segud segati 1:10 suhtes $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ klaasimaatriksiga ning sulatati temperatuuril 1050 °C. Segu jahutamisel saadi klaasist kettad, mida mõõdeti Rigaku WD-XRF spektromeetriga ZSX Primus II. Mõõtmisel kasutati Rh primaarkiirgust võimsusega 3 kW ning mõõdeti elemendid Na, Ni ja Mn. Vastavalt mõõdetud fluorestsentsi intensiivsustele koostati kalibratsioonigraafikud (Lisad 1-3). XRF mõõtmised teostas Jaan Aruväli (TÜ geoloogia osakond).

3.2.3 Skaneeriv elektronmikroskoop koos energiadiispersiivse fluorestsents-spektromeetriga (SEM- EDX)

SEM kujutised tehti ZEISS EVO 15MA skaneeriva elektronmikroskoobiga koos Oxford Aztec MAX80 energiadiispersiivse detektoriga. Mõõtmised teostati SE-režiimis ning elektrone kiirendav pinge oli 2 kV. Prooviettevalmistusel kanti proovid alumiiniumalustele kinnitatud süsinikteipidele, proovideks olid nii sünteesitud materjalid pulbrilisel kujul kui (tsükleeritud ja tsükleerimata) elektroodid.

3.3 Elektrokeemilised mõõtmised

3.3.1 Elektrokeemiliste mõõtmiste süsteemid

Sünteesitud materjalidest valmistati Al-voolukollektorile elektrodid. Valmistati segu, mis koosnes massiprotsendi järgi 80% sünteesitud positiivse elektroodi materjalist, 10% juhtivuslisandist (Super P, Alfa Aesar) ja 10% polüvinüüldieenfluoriidist (PVDF, Sigma-Aldrich), solvendina kasutati N-metüül-2-pürolidooni (NMP, Sigma-Aldrich, 99,5%). Segu kanti *tapecasting* meetodil abil alumiiniumist voolukollektorile (MTI), mille paksus oli 15 µm. *Tapecastimise* jaoks kasutati MTI *doctor blade*'i, misjärel aurustati NMP elektroodist välja (50 °C juures). Seejärel lõigati välja 1,8 cm² geomeetrilise pindalaga elektrodid, mida kuivatati MBraun vaakumahjus rõhul <1 mbar, temperatuuril 120 °C 16 h.

Valmistatud elektroode mõõdeti naatriumioonakude poolrakkudes. Naatriumit (99,8%, Acros Organics) kasutati abielektroodina ning elektrolüüdiks oli 1M NaPF₆ (99%, Alfa Aesar) lahus etüleenkarbonaadi (EC, 99%, Sigma-Aldrich) ja propüleenkarbonaadi (PC, 99,7%, Sigma-Aldrich) solvendisegus 1:1 ruumala järgi. Separaatoriks oli 1,8 cm² pindalaga 1,55 mm paksune klaaskiust membraan (EL-Cell GmbH). Mõõterakkudena kasutati 2032-tüüpi nööprakke (Hohsen Corp), mis pandi kokku inertgaasi (Ar) keskkonnas, MBraun kindakapis (H₂O ja O₂ sisaldused olid alla 0,1 ppm), et vältida naatriumi oksüdeerumist ja elektrodide pinna saastumist. Mõõteraku skeem on toodud lisas 4.

3.3.2 Konstantse voolu (GCD) mõõtmised

Kõikide elektrodidega teostati GCD mõõtmised rakupotentsiaalide vahemikes $\Delta E_1 = 1,5...4,2$ V ja $\Delta E_2 = 2,8...4,2$ V (vs Na/Na⁺) laadimiskiirustel 0,03 C – 3 C. Igal laadimiskiirusel mõõdeti 5 täis- ja tühjakslaadimise tsüklit ning pärast tsükleerimist 3 C juures mõõdeti veel <50 täis- ja tühjakslaadimise tsüklit 0,06 C juures, uurimaks raku salvestusvõime säilimist pärast kõrgemaid laadimiskiiruseid. Täislaadimisel oli voolu märk positiivne ning tühjakslaadimisel negatiivne potentsiostaadi poolt defineeritud voolu liikumissuuna tõttu (positiivne suund on voolu liikumisel positiivselt elektroodilt negatiivsele). Mõõtmised viidi läbi potentsiostaadiga Parstat PMC-1000 (Ametek, Inc.) koos Versastudio 2.54.2 tarkvarapaketiga. Kõikide mõõtmiste voolutugevused arvutati võrrandi 6 järgi:

$$I = \frac{Q_t * C}{m_{aktiivaine}} \quad (6)$$

Q_t on materjali teoreetiline mahutavus, milleks võeti 172 mAh g^{-1} , C on C -rate vahemikus $0,03 C - 3 C$ (ühik h^{-1}) ning $m_{\text{aktiivaine}}$ on positiivse elektroodi materjali mass grammides. Q_t leiti võrrandi 4 abil, arvestades, et $n = 1$ ning antud positiivse elektroodimaterjali $M = 103,5 \text{ g mol}^{-1}$.

3.4 *Operando* XRD mõõtmised

Elektroodid valmistati Al-võrest voolukollektorile (EL-Cell GmbH) sama protokollil alusel nagu kirjeldatud peatükis 3.3.1 (Elektrokeemiliste mõõtmiste süsteemid). Elektroodimaterjalideks olid booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$. Valmistatud elektroodidega teostati naatriumioonaku poolelemendis *operando* tingimustes XRD mõõtmine, kasutades EL-Cell ECC-Opto-Std elektrokeemilist rakku (Lisa 5).

Mõõdeti 2 täis- ja tühjakslaadimise tsüklit potentsiaalivahemikus $\Delta E_2 = 2,8...4,2 \text{ V}$ (vs Na/Na^+), kasutades konstantse voolu meetodit (peatükk 3.3.2 Konstantse voolu (GCD) mõõtmised). Valitud potentsiaalidel (2,9 V, 3,3 V, 3,6 V ja 4,2 V) ning nende ümbruses teostati XRD mõõtmised. Soovitud potentsiaalile jõudmisel jäeti rakk saavutatud (konstantsele) potentsiaalile ning teostati XRD mõõtmine sama protokollil alusel nagu kirjeldatud peatükis 3.2.1. Potentsiaali konstantseks jätmine oli oluline, et säiliks samade parameetritega kristallifaas ühe difraktogrammi mõõtmise vältel. XRD mõõtmise lõppemisel jätkati konstantse voolu meetodiga, jõudes järgmisele soovitud potentsiaalile ning protseduuri korrati kuni 2 täis- ja tühjakslaadimistsükli lõpuni. Konstantse voolu ja konstantse potentsiaali meetodite kasutamiseks kasutati potentsiostaati Autolab (Metrohm, PGSTAT204), andmed koguti programmiga NOVA (Metrohm) ning andmed töödeldi OriginPro 2020b ja DIFFRAC.TOPAS programmide abil.

3.5 *Ex situ* XRD mõõtmised

Ex situ XRD mõõtmised viidi läbi elektroodidega, mis olid valmistatud samal viisil nagu kirjeldatud peatükis 3.3.1 (Elektrokeemiliste mõõtmiste süsteemid). Elektroodimaterjalideks olid booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$. Selleks, et teostada *ex situ* XRD mõõtmine, viidi elektroodidega läbi 1 täis- ja tühjakslaadimistsükkel GCD-meetodil naatriumioonaku poolrakus (3.3.2 Konstantse voolu (GCD) mõõtmised), kasutades EL-Cell ECC-Combi mõõterakku. Laadimistsükli lõppemisel võeti elektrood rakust välja ning kanti Si-monokristallist proovihoidjale (Bruker). Seejärel viidi läbi XRD mõõtmine mõõtesammuga $0,013^\circ$ ja loendusajaga 384 sekundit punkti kohta. Proovide mõõtmised viidi läbi 2θ vahemikus $10-55^\circ$.

4 KATSETULEMUSED JA ARUTELU

4.1 Na-, Ni- ja Mn-põhinevate kihiliste oksiidide mõõtmiste tulemused

4.1.1 XRF tulemused

Sünteesitud kihiliste oksiidide XRF mõõtmistest selgus, et sünteesidel õnnestus edukalt varieerida Na, Ni ja Mn sisaldusi. Vähendati Ni sisaldust, mille tagajärjel suurenesid Na ja Mn osakaalud materjalide koostises (Tabel 2). XRF mõõtmised teostati naatriumist, niklist ja mangaanist valmistatud standardite suhtes, mille kalibreerimisgraafikud on toodud lisades 1-3. Mõõtmistel saadud elementkoostised erinesid arvutuslikest keskmiselt 2,7%.

Tabel 2. Sünteesitud ühendite ootuspärased stöhhhiomeetriad ja XRF mõõtmistel eksperimentaalselt leitud metalliaatomite sisaldused.

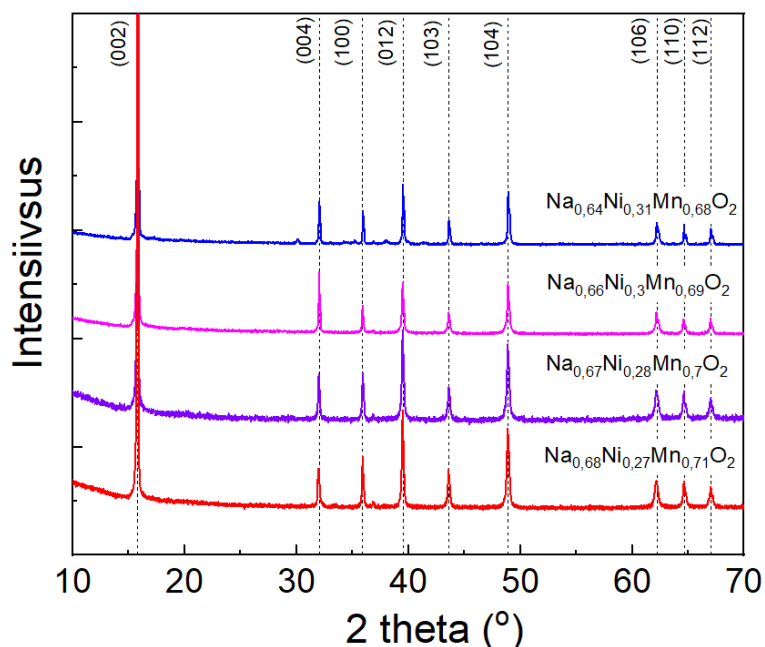
Soovitud stöhhhiomeetria	Mõõdetud metalliaatomite sisaldused		
	Na	Ni	Mn
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	0,64	0,31	0,68
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	0,66	0,3	0,69
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,28}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	0,67	0,28	0,7
$\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,23}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$	0,68	0,27	0,71

4.1.2 XRD tulemused

Sünteesitud materjalidele (pulber) XRD mõõtmisel selgus, et iga materjali sünteesil saavutati puhas kristallifaas, mis kuulus $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ faasile (PDF 00-054-0894). Vastava faasi kristallivõre mudel on toodud lisas 6.

Joonis 7 näitab, et sünteesitud materjalide difraktogrammide puhul esinesid erinevused peamiselt difraktsioonimaksimumide intensiivsustes, mis tuleneb erinevatest aatomokupatsioonidest – mis on omakorda tingitud materjalide varieeruvast elementkoostisest (4.1.1 XRF tulemused). Ühendi $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul leiti ka madalad difraktsioonimaksimumid 2θ vahemikus $25 - 45^\circ$, mis kuuluvad Na_2CO_3 kristallifaasile, mis viitab vähesel kogusel Na_2CO_3 sisaldumisele materjalis. Na_2CO_3 tekib sageli naatriumit sisaldavate

kihiliste oksiidide sünteesil, selle teket on keeruline vältida täielikult, kuid selle teket on võimalik viia tühisteni kogusteni [46].



Joonis 7. Valemiga $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x = 0,64 \dots 0,68$, $y = 0,27 \dots 0,31$, $z = 0,68 \dots 0,71$) sünteesitud materjalide difraktogrammid.

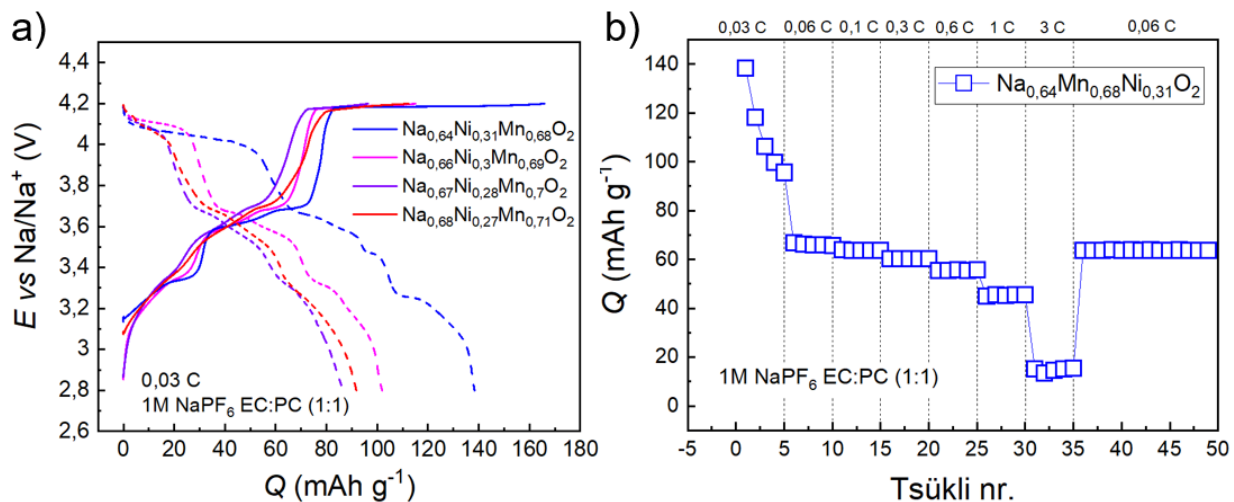
4.1.3 SEM-EDX tulemused

SEM-kujutised tehti nii pulbrilistest kihilistest oksiididest kui neist valmistatud elektroodidest. Uuriti tsükleeritud ja tsükleerimata (nii elektrolüüdis märgunud kui kuivi) elektroode. Pulbrilistest proovidest tehtud SEM-kujutistelt selgus, et saadi võrdlemisi homogeenne ja helbeliste osakestega materjal (Lisa 7a). Osakeste suurus oli saadud SEM-kujutise mõõtkava järgi hinnanguliselt 5 μm (Lisa 7b).

Ühendist $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ valmistatud elektroodidest tehti SEM-kujutised, et uurida, kas elektroodide tsükleerimisel (naatriumioonaku poolelemendis) esineb ka muutusi elektroodi pinnamorfoloogias. Saadud SEM-kujutistel ei täheldatud muutusi osakese suuruses, elektrolüüdiga kokku puutunud elektroodidel esines vaid mõningaid soolakristalle ning tsükleeritud elektroodidel niitjaid osakesi, mis tõenäoliselt pärinesid separaatorist (Lisa 8).

4.1.4 GCD mõõtmiste tulemused

Kõikidest sünteesitud materjalidest valmistati elektroodid nagu kirjeldatud peatükis 3.3.1. Valmistatud elektroode mõõdeti naatriumioonaku poolelemendis kahes potentsiaalivahemikus – $\Delta E_1 = 1,5...4,2$ V ning $\Delta E_2 = 2,8...4,2$ V (mõlemal juhul Na/Na^+ abielektroodi suhtes). Selgus, et kihilise oksiidi elementkoostisel on väga suur mõju materjali mahutavusele naatriumioonaku poolelemendis. Mõõdetud materjalide E vs Q sõltuvused potentsiaalivahemikus ΔE_2 on toodud Joonisel 8a.



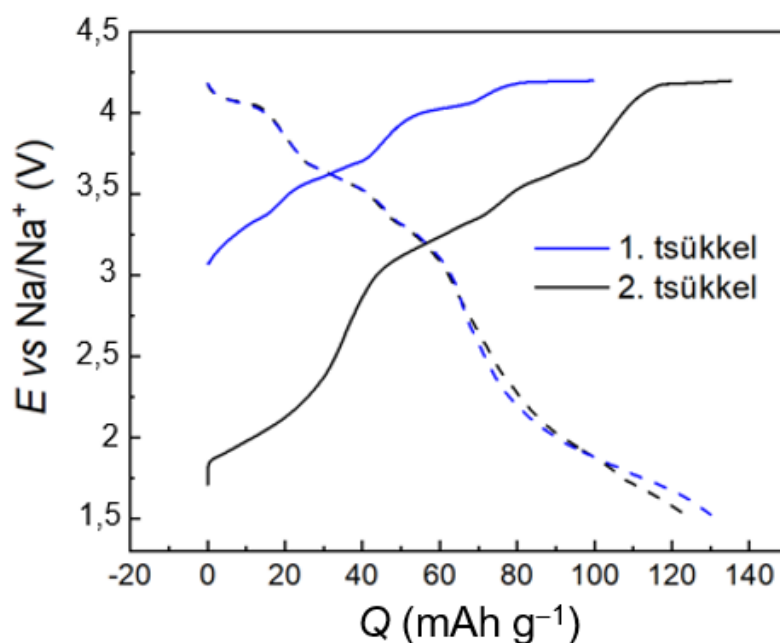
Joonis 8. a) Sünteesitud elektroodimaterjalide E vs Q sõltuvused 0,03 C juures potentsiaalivahemikus $\Delta E_2 = 2,8...4,2$ V (vs Na/Na^+). Täislaadimised on toodud pidev- ning tühjakslaadimised katkendjoonega. b) Materjalist valemiga $\text{Na}_{0.64}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ valmistatud elektroodide tühjakslaadimiste mahutavuste väärtused eri laadimiskiirustel. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

Kõige kõrgema esialgse mahutavusega materjal oli $\text{Na}_{0.64}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$. Sellest materjalist valmistatud elektroodi mahutavuseks (potentsiaalivahemikus ΔE_2) saadi pärast 1. täis- ja tühjakslaadimist 0,03 C juures 140 mAh g^{-1} (Joonis 8a). Edasistel täis- ja tühjakslaadimistsüklitel laadimiskiirusel 0,03 C mahutavus vähenes (Joonis 8b). Järgmisel laadimiskiirusel (0,06 C) mahutavus stabiliseerus ning pöörduvaks mahutavuseks saadi 70 mAh g^{-1} – kaduma läks 50% esialgsest mahutavusest, kusjuures suurimad kaod esinesid esimesel viiel täis- ja tühjakslaadimistsüklil (0,03 C juures).

Analoogset nähtust on täheldatud ka varasemates uurimustes, kus on uuritud sarnase koostisega positiivse elektroodi materjale [10,47]. Teiste (antud töös) sünteesitud materjalide

puhul esines samuti analoogset mahutavuse kadu tsükleerimisel, kuid märksa väiksemas ulatuses (Lisa 9).

Mahutavuse kao põhjus võib seisneda täis- ja tühjakslaadimistel esinevate redoksprotsesside pöördumatuses. Joonisel 8a toodud E vs Q sõltuvustel esineb pikk platoo 4,2 V (vs Na/Na⁺) juures, mida on varasemates uurimustes seostatud hapniku oksüdeerumisega, mis hakkab toimuma juhul, kui kristallivõres olevad siirdemetallid on antud potentsiaalil saavutanud oma maksimaalse oksüdatsiooniastme. Hapniku oksüdeerumine võib olla pöörduv, kuid võib esineda ka pöördumatut hapniku eraldumist O₂ kujul, mida on varasemates uurimustes seostatud mahutavuse kaoga [27]. On leitud, et pöördumatu O₂ eraldumine mõjutab ka kristallivõre struktuuri ning käesolevas töös kasutati nende muutuste uurimiseks *operando* XRD-d.



Joonis 9. Na_{0,64}Ni_{0,31}Mn_{0,68}O₂ valmistatud elektroodi mõõtmise 1. ja 2. tsükli täis- ja tühjakslaadimised potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V (vs Na/Na⁺). Täislaadimine on toodud pidev- ning tühjakslaadimine katkendjoonega. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF₆ lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

Na_{0,64}Mn_{0,68}Ni_{0,31}O₂ valmistatud elektroodi mõõtmisel laiemas potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V (vs Na/Na⁺) oli 1. täislaadimise kõvera kuju sarnane potentsiaalivahemikus ΔE_2 mõõdetud E vs Q sõltuvusega (Joonised 8a ja 9). Sellele vaatamata tekkis 1. tsükli tühjakslaadimise kõvera puhul anomaalia, kus tühjakslaadimisel saadud mahutavus oli suurem kui täislaadimise

mahutavus (Joonis 9). Joonisel 9 näidatud E vs Q graafikult leitud mahutavuste väärtustest arvutati kristallivõrest välja interkaleeritud Na^+ -ioonide kogused (arvutuse kirjeldus on toodud lisas 10). Selgus, et tühjakslaadimisel ühendi kristallivõresse interkaleeritud Na^+ -ioonide kogus ($x = 0,5$ ühendis $\text{Na}_{0,34+x}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$) oli suurem kui täislaadimisel võrest välja interkaleeritud Na^+ -ioonide kogus ($x = 0,3$ ühendis $\text{Na}_{0,64-x}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$). Seega ei saanud täislaadimisel salvestatud ja tühjakslaadimisel vabanenud laeng tulla vaid siirdemetallide oksüdeerumisest ja selle tagajärjel Na^+ -ioonide kristallivõrest vabanemisest.

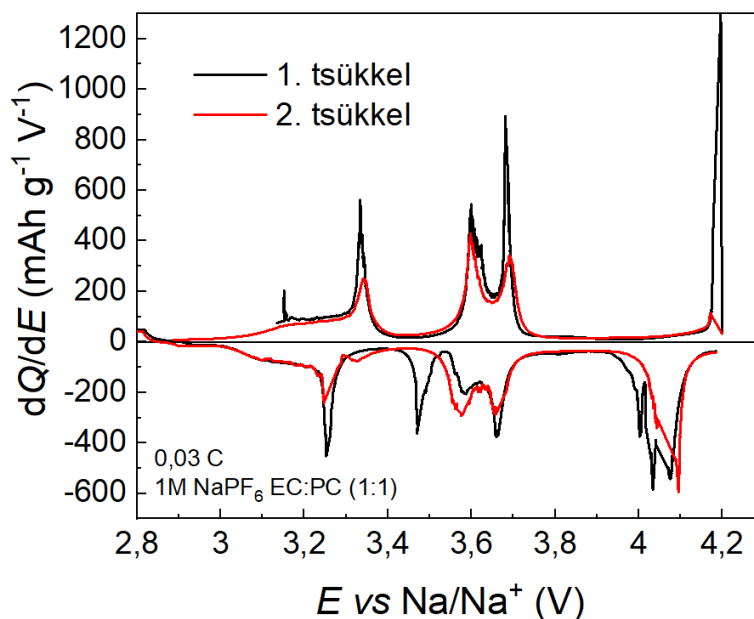
Sarnast nähtust on täheldatud ka varasemates uurimustes ning on leitud, et elektroodi tühjakslaadimisel rakupotentsiaalini 1,5 V (vs Na/Na^+), on Mn-ioonide oksüdatsiooniaste madalam kui algselt avatud ahela potentsiaali juures. See osutab asjaolule, et madalal potentsiaalil võib toimuda Mn^{4+} -ioonide redutseerumine Mn^{3+} -ioonideks. Seetõttu tekib juurde redokstsentreid, mistõttu on tühjakslaadimisel võimalik elektroodimaterjali kristallivõresse reinterkaleerida rohkem Na^+ -ioone, kui oli võimalik neid algselt võrest välja interkaleerida [46,48–50]. Juurde tulnud Na^+ -ioonide interkaleerimiseks vajalikud saidid on kristallivõres olemas tänu materjali Na^+ -ioonide kihis esinevatele vakantsidele.

Teooriat toetab asjaolu, et töös sünteesitud materjalides oli enamik Mn-ioonidest tõenäoliselt algselt oksüdatsiooniastmes +4 ning mahutavus järgmisel laadimistsüklil (potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V vs Na/Na^+) oli peaaegu täielikult pöörduv (Joonis 9).

4.1.4.1 dQ/dE analüüs

Kõikide GCD mõõtmistel kogutud andmete puhul teostati ka dQ/dE analüüs, mis tõi selgelt välja eri potentsiaalidel toimuvate redoksreaktsioonide pöörduvuse ning ulatuse täis- ja tühjakslaadimistel. Analüüsil teostatud andmetöötluse kirjeldus on toodud lisas 11. Leiti, et materjalist $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ valmistatud elektroodil esinevad potentsiaalivahemikus $\Delta E_2 = 2,8 \dots 4,2$ V (vs Na/Na^+) neli redokspiiki järgmistel rakupotentsiaalidel: 3,3 V, 3,6 V, 3,7 V ja 4,2 V (Joonis 10). Kõige intensiivsem redokspiik tekkis 4,2 V (vs Na/Na^+) juures ning viitab varasemate uurimuste põhjal hapniku oksüdeerumisele ning potentsiaalselt selle eraldumisele molekulaarsel kujul. Hapniku eraldumine on kooskõlas asjaoluga, et sama redokspiik esineb vaid 1. tsüklil ning on juba 2. laadimistsükli täislaadimisel praktiliselt olematu (Joonis 10).

Potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V (vs Na/Na⁺) esinevad redokspiigid (potentsiaalidel 1,75 kuni 3,7 V) kuuluvad Ni²⁺...Ni³⁺...Ni⁴⁺ ning Mn³⁺...Mn⁴⁺ redoksüleminekutele (Lisa 12). Seejuures kuuluvad madalamal, kui 2,5 V juures esinevad redokspiigid mangaani- ning kõrgemal potentsiaalil esinevad piigid nikli redoksreaktsioonidele [51].



Joonis 10. Na_{0,64}Ni_{0,31}Mn_{0,68}O₂ valmistatud elektroodi dQ/dE vs E sõltuvused 1. ja 2. täis- ja tühjakslaadimistsüklil potentsiaalivahemikus ΔE_2 . Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF₆ lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

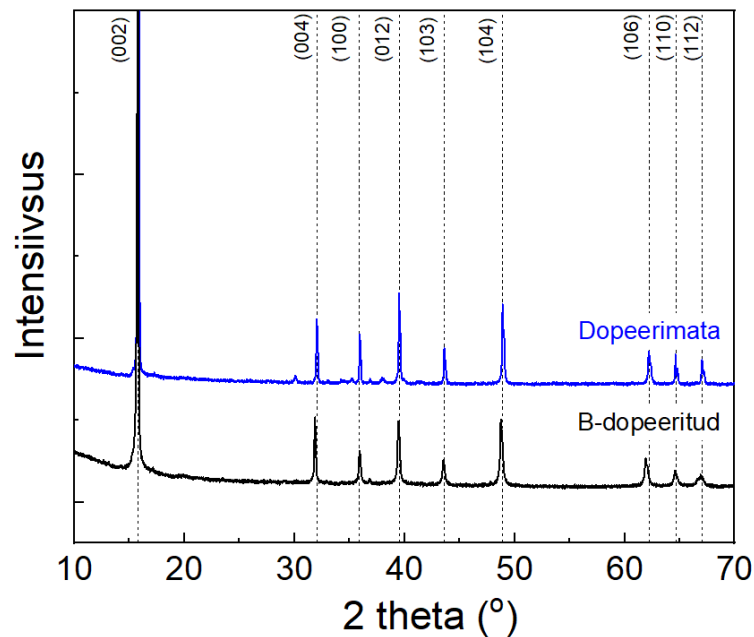
Varasemates uurimustes on olnud taoliste (mahutavust vähendavate) protsesside vältimiseks väga populaarseks strateegiaks materjali dopeerimine inaktiivsete siirdemetallidega nagu Cu, Al või Fe (2.2 Naatriumioonaku positiivse elektroodi materjalid). Käesolevas töös kasutati dopandina boori tema väikse aatommassi ning vähese redoksaktiivsuse tõttu, lisaks on boori kui kihiliste oksiidide dopanti varasemas kirjanduses võrdlemisi vähe uuritud [47].

4.2 Booriga dopeerimine

4.2.1 XRD tulemused

Booriga dopeeritud Na_{0,64}Ni_{0,31}Mn_{0,68}O₂ ühend vastas samuti heksagonaalsele Na_{0,67}Ni_{0,33}Mn_{0,67}O₂ kristallivõre faasile ruumirühmas P63/mcm (Joonis 11). Boori olemasolule kristallivõres viitab asjaolu, et difraktogrammil ei leidunud B₂O₃-le omaseid

difraktsioonimaksimume, mida näeksime juhul, kui boor ei esineks sünteesitud ühendi kristallivõres.

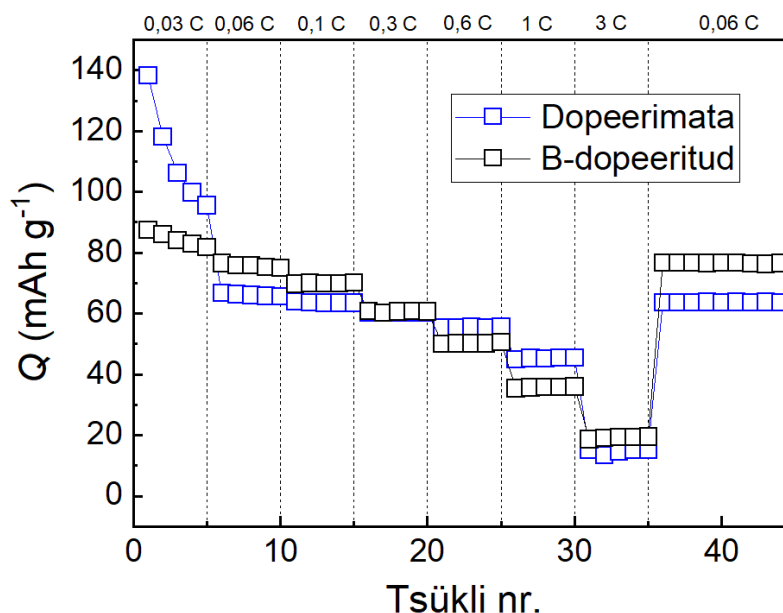


Joonis 11. Booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ pulbriliste proovide difraktogrammide.

Lisaks näitab Joonis 11, et booriga dopeeritud ühendi difraktsioonimaksimumide 2θ väärtused on dopeerimata ühenditega võrreldes ligikaudu $0,15^\circ$ võrra väiksemad. Seega on booriga dopeeritud ühendi d_{hkl} väärtused (ja võreparameetrid) mõnevõrra suuremad, võrreldes dopeerimata ühendi vastavate väärtustega.

4.2.2 GCD mõõtmiste tulemused

$\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ dopeerimisel booriga sooviti teada boori kogust, mis stabiliseeriks elektroodimaterjali materjali kristallstruktuuri ja mahutavust, kuid samaaegselt pärsiks võimalikult vähe materjali redoksaktiivsust. Selleks sünteesiti erinevate teadaolevate boori sisaldusega ühendeid, millest valmistatud elektroode mõõdeti naatriumioonakude poolelementides, et leida optimaalseima boori sisaldusega elektroodimaterjal. Sünteesitud materjalide boori sisaldused jäid vahemikku 2,5...10%. Lisa 13 näitab, et kõrgeimad mahutavused saadi materjali puhul, mis sisaldas 10% boori. 7% või sellest madalama sisalduse puhul täheldati kas mahutavuse degradeerumist ehk boori kogus polnud piisav kristallivõre stabiliseerimiseks või andis materjal madalamaid mahutavuseid, kui 10% booriga dopeeritud materjali puhul.

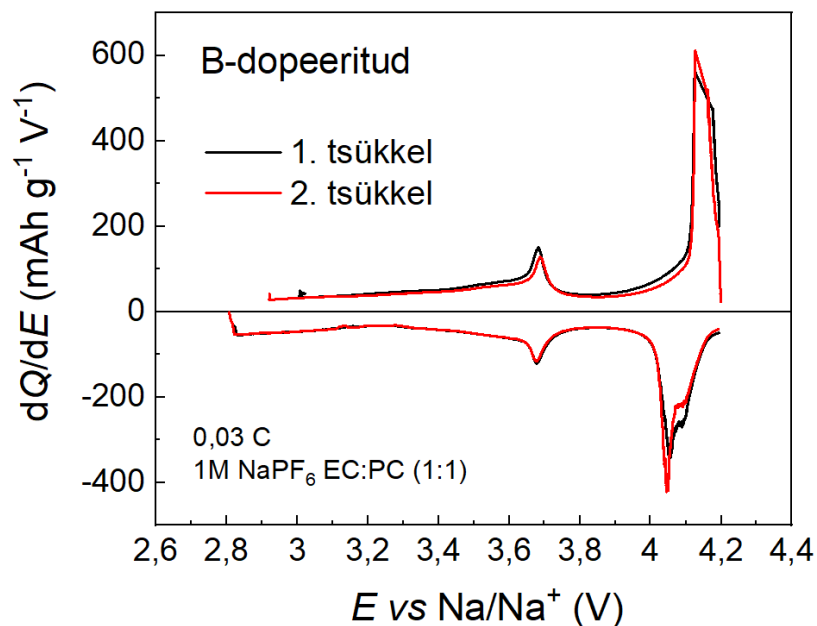


Joonis 12. Booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ tühjakslaadimiste väärtused eri laadimiskiirustel potentsiaalivahemikus $\Delta E_2 = 2,8 \dots 4,2$ V vs Na/Na^+ . Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

Joonis 12 näitab, et booriga dopeerimine muutis materjali $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ stabiilsemaks ning seda igal mõõdetud voolutihedusel. Mahutavuste stabiliseerumisel 0,06 C juures (pärast laadimiskiirust 3 C) saadi booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ korral mõnevõrra kõrgemad mahutavuste väärtused kui dopeerimata materjali puhul (vastavalt 70 mAh g^{-1} ja 80 mAh g^{-1}).

4.2.2.1 dQ/dE analüüs

Eelmises peatükis leiti, et booriga dopeerimine muutis materjali GCD meetodil tsükleerimisel stabiilsemaks. Joonisel 10 toodud booriga dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ dQ/dE vs E sõltuvusel esines neli redokspiiki: 3,3 V, 3,55 V, 3,7 V ning 4,2 V (vs Na/Na^+) juures, millest kolm esimest olid pöörduvad, kuid kõige kõrgem redokspiik 4,2 V (vs Na/Na^+) juures oli pärast 1. täis- ja tühjakslaadimistsükli peaaegu täielikult pöördumatu. Seevastu joonisel 13 toodud booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul oli oluliselt vähem redokspiike – vaid 2, millest üks oli samuti 4,2 V (vs Na/Na^+) juures. Selgus, et boori lisand vähendab 4,2 V (vs Na/Na^+) juures toimuva redoksreaktsiooni ulatust, kuid muudab seda oluliselt pöördumaks – esimesel ja teisel täis- ja tühjakslaadimistsükli olid redokspiikide asukohad ja intensiivsused võrdlemisi sarnased.



Joonis 13. Booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ dQ/dE analüüs potentsiaalivahemikus $\Delta E_2 = 2,8 \dots 4,2$ V vs Na/Na^+ . Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

Uuriti ka boori lisandi mõju potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V (vs Na/Na^+), kus leiti, et boori lisand tõstab elektrodimaterjali redoksaktiivsust ka madalamal potentsiaalil ($1,5 - 2,25$ V vs Na/Na^+), mis seletab materjali kõrgemat mahutavust võrreldes dopeerimata materjaliga (Lisa 14). Lisas 12 toodud dQ/dE vs E sõltuvuste madalatel potentsiaalidel asuvate redokspiikide asukoht viitab hapniku redutseerumisele ehk redoksüleminekule $\text{O}^{-1/-2}$ [50], mis näitab, et hapniku redutseerumine/oksüdeerumine on 10% booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul pöörduv. Lisaks viitavad redokspiigid madalal potentsiaalil $\text{Mn}^{4+/3+}$ redoksreaktsioonile, nagu kirjeldatud dopeerimata materjali mõõtmistel samas potentsiaalivahemikus (4.1.4 GCD mõõtmiste tulemused). Selleks, et uurida lähemalt, kuidas kajastusid toimunud protsessid elektrodimaterjalide kristallstruktuuris, rakendati *operando* ja *ex situ* XRD meetodeid.

4.3 *Operando* XRD tulemused

Operando XRD teostati booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ valmistatud elektrodidele, et uurida muutusi elektrodimaterjalide kristallivõres GCD meetodi tsükleerimise käigus. Saadud difraktogrammidele teostati Rietveldi analüüs, et leida ühikraku ja võreparameetrite muutused täis- ja tühjakslaadimistel. Rietveldi analüüsi *residual weighted pattern* (Rwp) väärtused jäid mõlema materjali korral vahemikku 1-3.

Rietveldi analüüsi tulemusel selgus, et mõlema uuritud materjali (booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$) puhul muutub elektrodimaterjali kristallivõres ühikraku ruumala (tähis V , ühik $\text{\AA}^3$). Kusjuures muutuvad nii a - kui ka c -võreparameetri (ühik $\text{\AA}$) väärtused. Mõõteraku täislaadimisel ühikraku ruumala vähenes ning tühjakslaadimisel taas suurenes (mõlema materjali puhul). Selgus, et boori dopandil on lisaks redoksreaktsioonidele ka suur mõju ühikraku ruumala pöörduvusele elektroodi täis- ja tühjakslaadimisel. Mõlema materjali *operando* XRD mõõtmistel saadud difraktogrammid on toodud lisades 15 ja 16.

Dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul toimus märkimisväärne ühikraku ruumala muutus pärast 1. täis- ja tühjakslaadimistsükli, kus ühikraku ruumala vähenes $0,2 \text{ \AA}^3$ võrra (algse $81,08 \text{ \AA}^3$ pealt $80,74 \text{ \AA}^3$ peale) ning pöörduvaks ühikraku ruumalaks jäi vahemik $79,8 \text{ \AA}^3 - 80,88 \text{ \AA}^3$. Seejuures toimus ühikraku ruumala vähenemine peamiselt võreparameetri c kahanemise tõttu, kus võreparameeter c vähenes 1. täislaadimisel pöördumatult $0,028 \text{ \AA}$ võrra. Teine võreparameeter (a) vähenes vaid $0,0006 \text{ \AA}$, mis näitab, et võreparameeter a mõjutas oluliselt vähem ühikraku väärtuse muutust (Lisad 17a, 18a ja 19a).

Seevastu leiti, et booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ ühikraku ruumala oli tsükleerimisel peaaegu täielikult pöörduv, varieerudes täis- ja tühjakslaadimistel $80,19 \text{ \AA}^3$ ja $80,88 \text{ \AA}^3$ vahel. Selgus, et analoogselt dopeerimata ühendile toimus ka booriga dopeeritud ühendis võreparameetrite muutuseid, kuid muutuste iseloom oli täiesti erinev. Booriga dopeeritud ühendis toimus hoopis võreparameeter c tõus $0,0143 \text{ \AA}$ võrra ning võreparameetri a langus $0,002 \text{ \AA}$ võrra. Seega toimusid küll võreparameetri muutused, kuid ühikraku ruumala jäi raku tühjakslaetud olekus siiski pigem muutumatuks ($\Delta V = 0,007 \text{ \AA}^3$) (Lisa 17b, 18b ja 19b).

Nii booriga dopeeritud kui ka dopeerimata ühendile leiti *operando* XRD andmetest kristalliidi suurus, kasutades Williamson-Halli meetodit (Lisa 20). Dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul toimus järsk kristalliidi suuruse vähenemine esimesel täis- ja tühjakslaadimistsükli (200 kuni 10 nm). Dopeeritud ühendi puhul sarnases suurusjärgus kristalliidi suuruse vähenemist ei täheldatud.

Saadud tulemused on kooskõlas teooriaga, et booriga dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul toimus esimesel täislaadimisel pöördumatu hapniku eraldumine, mis seletab ühikraku ruumala vähenemist. See seletab ka booriga dopeeritud ühendi ühikraku ruumala pöörduvust ning

pöörduvuse ulatust, kus ei toimunud hapniku eraldumist kristallivõrest. Lisaks näitavad saadud tulemused, et redokspiik 4,2 V juures ei saanud tuleneda kristallfaasilistest muutustest, kuna *operando* XRD difraktogrammidelt uusi kristallifaase 4,2 V juures ei leitud.

4.4 *Ex situ* XRD mõõtmiste tulemused

Ex situ mõõtmised teostati $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ ning selle 10% booriga dopeeritud ühendist valmistatud elektrootidega. Uuriti nii tsükleeritud kui tsükleerimata (elektrolüüdis märgunud) elektrootde. Tsükleeritud elektrootide puhul laeti elektroot naatriumioonaku poolrakus täis ($E = 4,2 \text{ V vs Na/Na}^+$) ning seejärel tühjaks kas rakupotentsiaalini $E = 1,5 \text{ V}$ või $E = 2,8 \text{ V}$ (vs Na/Na^+), et uurida elektrootimaterjali struktuuri pärast Na^+ -ioonide reinterkaleerumist eri rakupotentsiaalide juures.

Leiti, et nii booriga dopeeritud kui dopeerimata materjalist valmistatud elektrooti puhul tekkisid (1,5 V juures) tühjakslaetud olekus uued kristallifaasid. Booriga dopeerimata materjalis tekkisid uued difraktsioonimaksimumid 2θ asukohtadele $25,9^\circ$, $28,4^\circ$ ning $30,7^\circ$ (Lisa 21). Sarnastele hajumisnurkadele tekkinud difraktsioonimaksimume on täheldatud ka varasemates uurimustes ning viitavad nõ „meekärje“ tüüpi superstruktuuri tekkele [52]. See võis olla osaliselt põhjuseks, miks oli 1,5 V juures võimalik kristallivõresse interkaleerida rohkem Na^+ -ioone, kui algselt välja interkaleeriti [53].

Booriga dopeeritud materjalis tekkis tühjakslaetud olekus samuti uus kristallifaas, mida näitab uue difraktsioonimaksimumi teke 2θ asukohal $16,9^\circ$ (Lisa 22). Samast elektrootist mõõdetud (002) difraktsioonimaksimumi 2θ asukoht on $15,6^\circ$. (002) difraktsioonimaksimumile niivõrd lähedase uue ja madala intensiivsusega difraktsioonimaksimumi teket on varasemates töödes seostatud pöörduva superstruktuuri tekkega [54].

Peatükkides 4.1.4 ja 4.2.2 leiti, et elektrootide täis- ja tühjaks laadimisel potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2 \text{ V}$ (vs Na/Na^+) oli mahutavus praktiliselt pöörduv (95% täislaetud mahutavusest saadi tühjaks laadimisel kätte), mis viitab sellele, et ka tühjaks laadimisel tekkinud uute kristallifaaside teke/kadumine on samuti pöörduv. Sellele vaatamata nõuab põhjapanevamate järelduste tegemine täiendavaid katseid ja uurimist.

5 KOKKUVÕTE

Käesolevas töös sünteesiti $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ koostisega kihilisi oksiide ning karakteriseeriti neid kui naatriumioonakude positiivse elektroodi materjale. Materjalid sünteesiti glütsiin-nitraat sünteesimeetodil ning saadud materjalide element- ja faasilised koostised määrati vastavalt XRF ja XRD meetodite abil. Varieeriti nii Na, Ni kui ka Mn koguseid, et uurida oksiidi koostise mõju materjali omadustele naatriumioonakudes. Sünteesitud ühendite katioonide sisaldusvahemikeks olid $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x = 0,64...0,68$, $y = 0,2...0,31$, $z = 0,68...0,71$).

Sünteesitud kihilisi oksiide mõõdeti GCD meetodil naatriumioonakude poolelementides laadimiskiirustel $0,03\text{ C} - 3\text{ C}$ kahes potentsiaalivahemikus, et uurida nende sobilikkust positiivse elektroodi aktiivainena. Materjalil koostisega $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ oli kõrge esialgne mahutavus (140 mAh g^{-1}), mis degradeerus tsükleerimise vältel, stabiliseerudes 70 mAh g^{-1} juurde pärast esimest 5 täis- ja tühjaks-laadimistsüklit ($0,03\text{ C}$ juures potentsiaalivahemikus $\Delta E = 2,8...4,2\text{ V}$ vs Na/Na^+). Tulemused osutasid asjaolule, et materjalis toimus esimesel täislaadimistsüklil pöördumatu O_2 eraldumine $4,2\text{ V}$ (vs Na/Na^+) juures, mis vähendas oluliselt materjali mahutavust edasistel laadimistsüklitel.

Materjali siirdemetalli positsiooni dopeeriti $2,5...10\%$ booriga, et uurida boori mõju materjali stabiilsusele GCD meetodil täis- ja tühjaks-laadimisele, kõrgeimad mahutavused saadi 10% booriga dopeerimisel. Leiti, et booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul esines samuti redoksprotsess $4,2\text{ V}$ (vs Na/Na^+) juures, kuid erinevalt dopeerimata ühendist, oli tegemist pöörduva redoksprotsessiga. Lisaks leiti, et potentsiaalivahemikus $\Delta E = 1,5...4,2\text{ V}$ vs Na/Na^+ on ka $< 2\text{ V}$ juures toimuvad protsessid pöörduvad, mis viitab pöörduvatele $\text{O}^{1-/2-}$ ja $\text{Mn}^{4+/3+}$ redoksüleminekutele. Seega võimaldas boori lisand muuta $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ täis- ja tühjaks-laadimisel toimuvaid redoksprotsesse pöörduvamaks ja seeläbi stabiliseerida materjali mahutavust. Booriga dopeeritud materjal oli igal mõõdetud laadimiskiirusel kõrgema mahutavusega kui dopeerimata materjal. Sellele vaatamata saadi laadimiskiirusel $0,03\text{ C}$ (potentsiaalivahemikus $\Delta E = 1,5...4,2\text{ V}$ vs Na/Na^+) nii booriga dopeeritud kui dopeerimata ühendi puhul väga sarnased mahutavuste väärtused (vastavalt 132 mAh g^{-1} ja 125 mAh g^{-1}).

GCD tsükleerimisel toimuvaid muutuseid materjalide kristallivõres uuriti *operando* XRD meetodi abil, mõõtmise viidi läbi nii booriga dopeeritud kui dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$

valmistatud elektroodiga. Leiti, et *operando* XRD tulemused kinnitasid GCD mõõtmistel esitatud hüpoteesi – selgus, et dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ ühikraku ruumala väheneb pöördumatult esimesel täislaadimisel, mis korreleerub materjalist O_2 eraldumisega. Booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ puhul sama nähtust ei ilmnenu – materjali ühikraku ruumala oli pöörduv, kuid väiksemas $\text{\AA}^3$ vahemikus.

Booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ valmistatud elektroodidele teostati ka *ex situ* XRD mõõtmine, kus selgus, et mõlema materjali puhul tekkisid tühjaksladimisel (kuni rakupotentsiaalini 1,5 V vs Na/Na^+) uued faasid. See võis olla osaliselt põhjuseks võrdlemisi kõrgete mahutavuste saamisel ($> 125 \text{ mAh g}^{-1}$) potentsiaalivahemikus $\Delta E = 1,5 \dots 4,2 \text{ V vs Na}/\text{Na}^+$. Leiti, et GCD mõõtmistel saadud andmete põhjal saab väita, et mõlema materjali puhul oli uue faasi teke ning kadumine pöörduv protsess.

Parimad tulemused saadi 10% booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ elektroodimaterjaliga, mille mahutavus naatriumioonaku poolelemendis laadimiskiirusel 0,03 C ja potentsiaalivahemikus $\Delta E = 1,5 \dots 4,2 \text{ V vs Na}/\text{Na}^+$ oli 132 mAh g^{-1} . Töös näidati, et booriga dopeeritud $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ koostisega kihilised oksiidid annavad naatriumioonaku poolelemendis kõrgeid mahutavusi ja pikendavad materjali eluiga ning võiksid seega olla potentsiaalsed positiivse elektroodi materjalid naatriumioonakudes.

6 TÄNUAVALDUSED

Soovin tänada oma juhendajat Dr. Ronald Väli, kes on olnud suurepärase juhendaja ja fantastiline mentor ning kellel on kindlasti oluline osa nii minu senistes kui ka tulevastes saavutustes. Soovin tänada ka oma juhendajat Dr. Ove Korjust, kes on õpetanud mulle viimase aastaga tohutult nii teaduslikus kui inimlikus plaanis. Olen piiritult tänulik väga sisuliste arutelude ja kogu aja eest, mille ta on võtnud, et õpetada mulle mõne kuuga asju, mida omal käel oleksin õppinud aastaid. Lisaks soovin tänada neid mõlemaid kogu konstruktiivse kriitika eest, mis tihtipeale viis valelt rajalt õigele.

Täna ka Dr. Alar Järest mitmekülgse nõu ning professor Enn Lusti suurepärase ja toetava töögrupi juhtimise eest. Täna kogu füüsikalise keemia õppetooli ja kabinetti 5071, kogu toe, hea nõu, naljade ja meemide eest.

Suured tänusõnad MSc Jaan Aruväljale, kes oli alati valmis aitama kõigi röntgenit puudutavate meetodite ja mõõtmistega. Soovin tänada ka professor Kalle Kirsimäed, kes oli abiks andmeanalüüsil ja väga lahkelt lubas kasutada geoloogia osakonna aparatuuri ka aegadel, kui mõõtmised osutusid väga ajamahukateks. Täna ka MSc Marian Külaviirt ja MSc Hele-Riin Juhkamat nende lahke ja äärmiselt kasuliku abi eest SEM-kujutiste tegemisel.

Käesolevat tööd rahastati järgnevate asutuste või programmide poolt: Euroopa Regionaalarengu Fondi projektid SLTFY17013T „Nanomaterjalide tehnoloogiate ja uuringute keskus (NAMUR+), TK141 „Uudsed materjalid ja kõrgtehnoloogilised seadmed energia salvestamise ja muundamise süsteemidele“ ning personaalne uurimistoetuse rühmagrant PRG676.

7 KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] European Commission. Directorate General for Energy., Artelys., Trinomics., Enerdata., Study on energy storage: contribution to the security of the electricity supply in Europe., Publications Office, LU, 2020. (vaadatud 2. detsembril 2020).
- [2] C. Pillot, The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020, (2018) 122.
- [3] Risk list 2015 | Commodities & statistics | MineralsUK, <https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/riskList.html> (vaadatud 24. mail 2021).
- [4] Y.E. Durmus, H. Zhang, F. Baakes, G. Desmaizieres, H. Hayun, L. Yang, M. Kolek, V. Küpers, J. Janek, D. Mandler, S. Passerini, Y. Ein-Eli, Side by Side Battery Technologies with Lithium-Ion Based Batteries, *Advanced Energy Materials*. 10 (2020) 2000089.
- [5] A. Rudola, A.J.R. Rennie, R. Heap, S.S. Meysami, A. Lowbridge, F. Mazzali, R. Sayers, C.J. Wright, J. Barker, Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 8279–8302.
- [6] C. Liu, Z.G. Neale, G. Cao, Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries, *Materials Today*. 19 (2016) 109–123.
- [7] J. Zhang, W. Wang, W. Wang, S. Wang, B. Li, Comprehensive Review of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, a Potential Cathode for Practical Application of Na-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 22051–22066.
- [8] Z. Lu, J.R. Dahn, In Situ X-Ray Diffraction Study of P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, *Journal of The Electrochemical Society*. 6.
- [9] T. Risthaus, L. Chen, J. Wang, J. Li, D. Zhou, L. Zhang, D. Ning, X. Cao, X. Zhang, G. Schumacher, M. Winter, E. Paillard, J. Li, P3 $\text{Na}_{0.9}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material for Sodium Ion Batteries, *Chem. Mater.* 31 (2019) 5376–5383.
- [10] H. Wang, B. Yang, X.-Z. Liao, J. Xu, D. Yang, Y.-S. He, Z.-F. Ma, Electrochemical properties of P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges, *Electrochimica Acta*. 113 (2013) 200–204.
- [11] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chemical Reviews*. 114 (2014) 11636–11682.
- [12] T. Crompton, 1 - Introduction to battery technology, in: T. Crompton (Ed.), *Battery Reference Book (Third Edition)*, Newnes, Oxford, 2000: pp. 1–64.

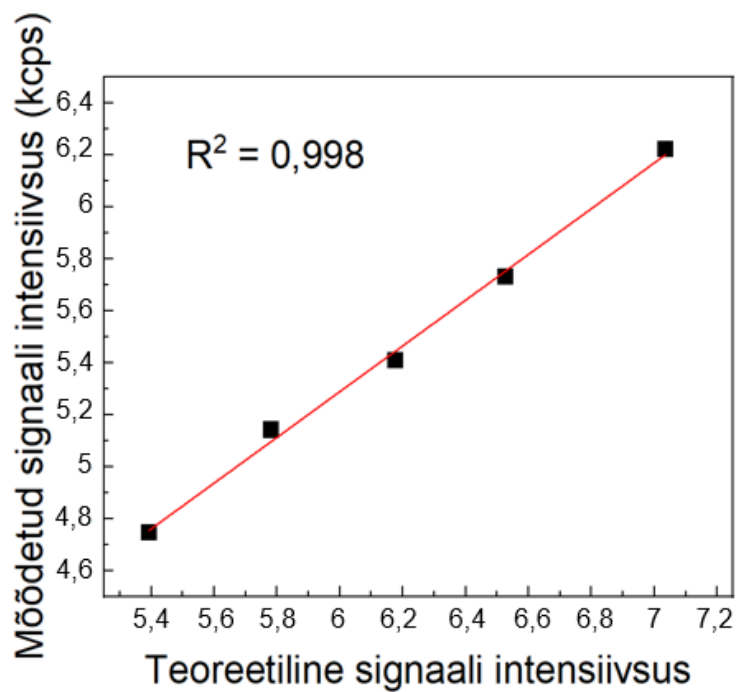
- [13] Y. Lyu, Y. Liu, Z.-E. Yu, N. Su, Y. Liu, W. Li, Q. Li, B. Guo, B. Liu, Recent advances in high energy-density cathode materials for sodium-ion batteries, *Sustainable Materials and Technologies*. 21 (2019) e00098.
- [14] X. Dou, Hard Carbon Anode Materials for Sodium-ion Battery, *doktoritöö* (2018).
- [15] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, Wiley, New York, 2001.
- [16] R. Shunmugasundaram, A study of the properties of layered lithium-rich transition metal oxide positive electrode materials for lithium-ion batteries, *doktoritöö* (2016).
- [17] X. Xiang, K. Zhang, J. Chen, Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Mater.* 27 (2015) 5343–5364.
- [18] S. Luo, K. Wang, J. Wang, K. Jiang, Q. Li, S. Fan, Binder-Free LiCoO₂/Carbon Nanotube Cathodes for High-Performance Lithium Ion Batteries, *Advanced Materials*. 24 (2012) 2294–2298.
- [19] M.H. Han, E. Gonzalo, G. Singh, T. Rojo, A comprehensive review of sodium layered oxides: powerful cathodes for Na-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 8 (2015) 81–102.
- [20] R.J. Clément, J. Billaud, A.R. Armstrong, G. Singh, T. Rojo, P.G. Bruce, C.P. Grey, Structurally stable Mg-doped P2-Na_{2/3}Mn_{1-y}Mg_yO₂ sodium-ion battery cathodes with high rate performance: insights from electrochemical, NMR and diffraction studies, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3240–3251.
- [21] T.-R. Chen, T. Sheng, Z.-G. Wu, J.-T. Li, E.-H. Wang, C.-J. Wu, H.-T. Li, X.-D. Guo, B.-H. Zhong, L. Huang, S.-G. Sun, Cu²⁺ Dual-Doped Layer-Tunnel Hybrid Na_{0.6}Mn_{1-x}Cu_xO₂ as a Cathode of Sodium-Ion Battery with Enhanced Structure Stability, Electrochemical Property, and Air Stability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 10147–10156.
- [22] Q. Yang, P.-F. Wang, J.-Z. Guo, Z.-M. Chen, W.-L. Pang, K.-C. Huang, Y.-G. Guo, X.-L. Wu, J.-P. Zhang, Advanced P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{7/12}Fe_{1/12}O₂ Cathode Material with Suppressed P2–O2 Phase Transition toward High-Performance Sodium-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 10 (2018) 34272–34282.
- [23] H. Yoshida, N. Yabuuchi, K. Kubota, I. Ikeuchi, A. Garsuch, M. Schulz-Dobrick, S. Komaba, P2-type Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3-x}Ti_xO₂ as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries, *Chem. Commun.* 50 (2014) 3677–3680.

- [24] N. Yabuuchi, S. Komaba, Recent research progress on iron- and manganese-based positive electrode materials for rechargeable sodium batteries, *Sci Technol Adv Mater.* 15 (2014) 043501.
- [25] J.-P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, P. Hagenmuller, Sur quelques nouvelles phases de formule Na_xMnO_2 ($x \leq 1$), *Journal of Solid State Chemistry.* 3 (1971) 1–11.
- [26] S. Kumakura, Y. Tahara, K. Kubota, K. Chihara, S. Komaba, Sodium and Manganese Stoichiometry of P2-Type $\text{Na}_{2/3}\text{MnO}_2$, *Angewandte Chemie International Edition.* 55 (2016) 12760–12763.
- [27] R.A. House, U. Maitra, M.A. Pérez-Osorio, J.G. Lozano, L. Jin, J.W. Somerville, L.C. Duda, A. Nag, A. Walters, K.-J. Zhou, M.R. Roberts, P.G. Bruce, Superstructure control of first-cycle voltage hysteresis in oxygen-redox cathodes, *Nature.* 577 (2020) 502–508.
- [28] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders, *Materials Letters.* 10 (1990) 6–12.
- [29] R. Väli, J. Aruväli, M. Härmas, A. Jänes, E. Lust, Glycine-Nitrate Process for Synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Material and Optimization of Glucose-Derived Hard Carbon Anode Material for Characterization in Full Cells, *Batteries.* 5 (2019) 56.
- [30] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry.* 45 (2015) 289–299.
- [31] W.D.Jr. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Wiley & Sons, 2014.
- [32] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials science and engineering: SI version*, 2014.
- [33] F. Girgsdies, *Peak Profile Analysis in X-ray Powder Diffraction*, Electron Microscopy Group, Fritz-Haberi institut MPG, Berlin, Saksamaa, 53.
- [34] S.-M. Bak, Z. Shadike, R. Lin, X. Yu, X.-Q. Yang, In situ/operando synchrotron-based X-ray techniques for lithium-ion battery research, *NPG Asia Mater.* 10 (2018) 563–580.
- [35] M.G. Boebinger, J.A. Lewis, S.E. Sandoval, M.T. McDowell, Understanding Transformations in Battery Materials Using in Situ and Operando Experiments: Progress and Outlook, *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 335–345.

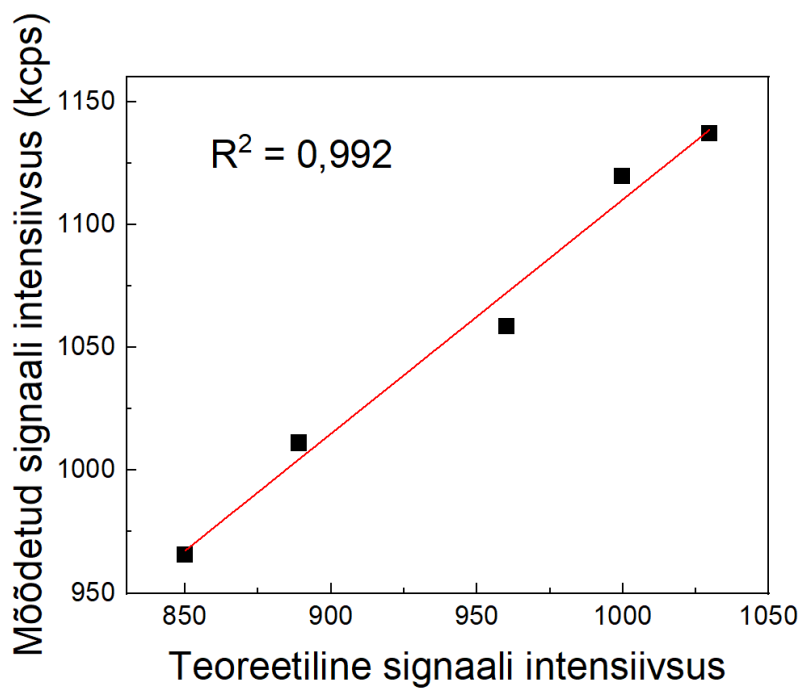
- [36] Q.-C. Wang, J.-K. Meng, X.-Y. Yue, Q.-Q. Qiu, Y. Song, X.-J. Wu, Z.-W. Fu, Y.-Y. Xia, Z. Shadike, J. Wu, X.-Q. Yang, Y.-N. Zhou, Tuning P2-Structured Cathode Material by Na-Site Mg Substitution for Na-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 840–848.
- [37] Rigaku Industrial Corporation Application Laboratory, X-Ray Spectrometric Analysis.
- [38] E. Marguá, XRF spectrometry for trace element analysis of vegetation samples, 19 (2007) 5.
- [39] C. Suplee, X-Ray Transition Energies Database, NIST. (2009). <https://www.nist.gov/pml/x-ray-transition-energies-database> (vaadatud 30. märtsil 2021).
- [40] J.P. Willis, XRF sample preparation: glass beads by borate fusions, The analytical X-ray Company, 2010.
- [41] A. Ul-Hamid, A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy, Springer, 2018.
- [42] M. Abd Mutalib, M.A. Rahman, M.H.D. Othman, A.F. Ismail, J. Jaafar, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray (EDX) Spectroscopy, in: Membrane Characterization, Elsevier, 2017: pp. 161–179.
- [43] R. Väli, Glucose-derived hard carbon electrode materials for sodium-ion batteries, doktoritöö, 2019. <https://dspace.ut.ee/handle/10062/64827> (vaadatud 15. septembril 2020).
- [44] E. Talaie, P. Bonnick, X. Sun, Q. Pang, X. Liang, L.F. Nazar, Methods and Protocols for Electrochemical Energy Storage Materials Research, *Chem. Mater.* 29 (2017) 90–105.
- [45] L. Zhang, J. Wang, J. Li, G. Schuck, M. Winter, G. Schumacher, J. Li, Preferential occupation of Na in P3-type layered cathode material for sodium ion batteries, *Nano Energy.* 70 (2020) 104535.
- [46] U. Maitra, R.A. House, J.W. Somerville, N. Tapia-Ruiz, J.G. Lozano, N. Guerrini, R. Hao, K. Luo, L. Jin, M.A. Pérez-Osorio, F. Massel, D.M. Pickup, S. Ramos, X. Lu, D.E. McNally, A.V. Chadwick, F. Giustino, T. Schmitt, L.C. Duda, M.R. Roberts, P.G. Bruce, Oxygen redox chemistry without excess alkali-metal ions in $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$, *Nature Chem.* 10 (2018) 288–295.
- [47] C. Vaalma, D. Buchholz, S. Passerini, Beneficial effect of boron in layered sodium-ion cathode materials – The example of $\text{Na}_{2/3}\text{B}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$, *Journal of Power Sources.* 364 (2017) 33–40.
- [48] C. Cheng, M. Ding, T. Yan, K. Dai, J. Mao, N. Zhang, L. Zhang, J. Guo, Exploring the Charge Compensation Mechanism of P2-Type $\text{Na}_{0.6}\text{Mg}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_2$ Cathode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Energies.* 13 (2020) 5729.

- [49] K. Zhang, D. Kim, Z. Hu, M. Park, G. Noh, Y. Yang, J. Zhang, V.W. Lau, S.-L. Chou, M. Cho, S.-Y. Choi, Y.-M. Kang, Manganese based layered oxides with modulated electronic and thermodynamic properties for sodium ion batteries, *Nat Commun.* 10 (2019) 5203.
- [50] A. Konarov, J.H. Jo, J.U. Choi, Z. Bakenov, H. Yashiro, J. Kim, S.-T. Myung, Exceptionally highly stable cycling performance and facile oxygen-redox of manganese-based cathode materials for rechargeable sodium batteries, *Nano Energy.* 59 (2019) 197–206.
- [51] C. Ma, J. Alvarado, J. Xu, R.J. Clément, M. Kodur, W. Tong, C.P. Grey, Y.S. Meng, Exploring Oxygen Activity in the High Energy P2-Type $\text{Na}_{0.78}\text{Ni}_{0.23}\text{Mn}_{0.69}\text{O}_2$ Cathode Material for Na-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 4835–4845.
- [52] C. Zhao, Q. Wang, Z. Yao, J. Wang, B. Sánchez-Lengeling, F. Ding, X. Qi, Y. Lu, X. Bai, B. Li, H. Li, A. Aspuru-Guzik, X. Huang, C. Delmas, M. Wagemaker, L. Chen, Y.-S. Hu, Rational design of layered oxide materials for sodium-ion batteries, *Science.* 370 (2020) 708–711.
- [53] G.M. Kanyolo, T. Masese, N. Matsubara, C.-Y. Chen, J. Rizell, Z.-D. Huang, Y. Sassa, M. Månsson, H. Senoh, H. Matsumoto, Honeycomb layered oxides: structure, energy storage, transport, topology and relevant insights, *Chem. Soc. Rev.* 50 (2021) 3990–4030.
- [54] D. Wu, X. Li, B. Xu, N. Twu, L. Liu, G. Ceder, NaTiO_2 : a layered anode material for sodium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 8 (2014) 195–202.
- [55] C.R. Birkel, E. McTurk, M.R. Roberts, P.G. Bruce, D.A. Howey, A Parametric Open Circuit Voltage Model for Lithium Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society.* 162 (2015) A2271–A2280.
- [56] E.-C. GmbH, User Manual: ECC-Opto-Std Electrochemical test cell. <https://el-cell.com/products/test-cells/optical-test-cells/ecc-opto-std/#1489590870146-80461bed-122c>. (viimati vaadatud 2. märtsil 2021).
- [57] P. Debye, P. Scherrer, Interference of irregularly oriented particles in x-rays, *Phys. Ziet.* 17 (1916) 277–83.
- [58] P.J.W. Debye, P. Scherrer, Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. III, Hirzel, 1917.
- [59] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J Theor Appl Phys.* 6 (2012) 6.

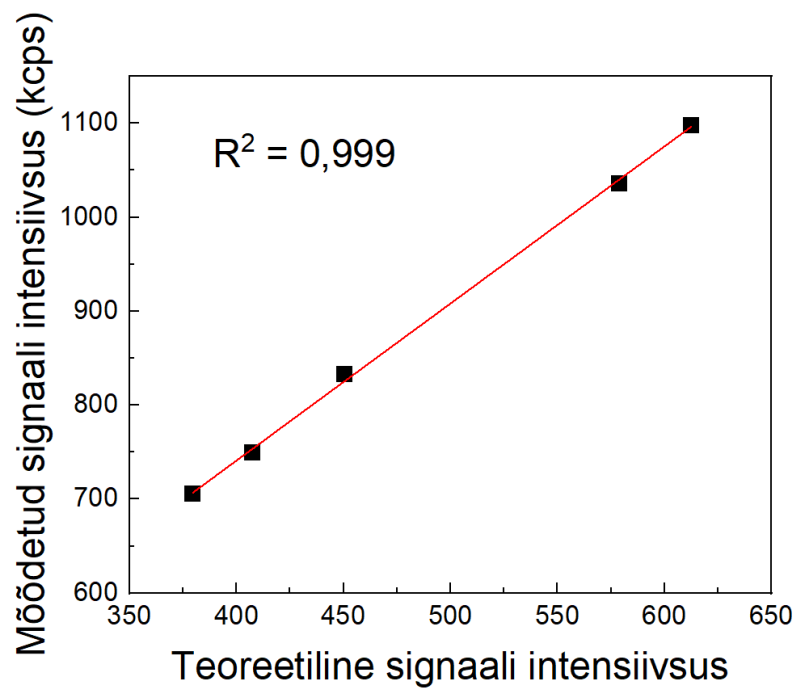
8 LISAD



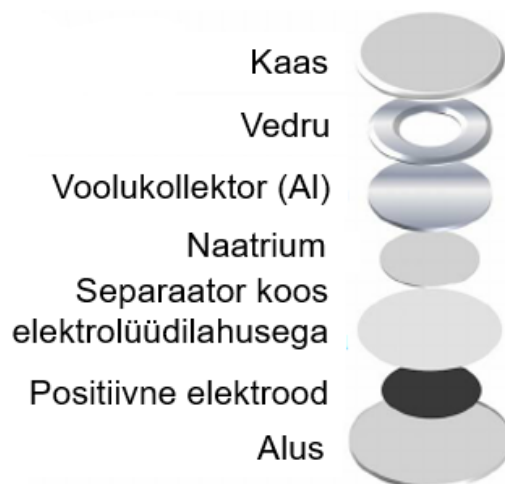
Lisa 1. XRF mõõtmistel kasutatud naatriumi kalibratsioonigraafik.



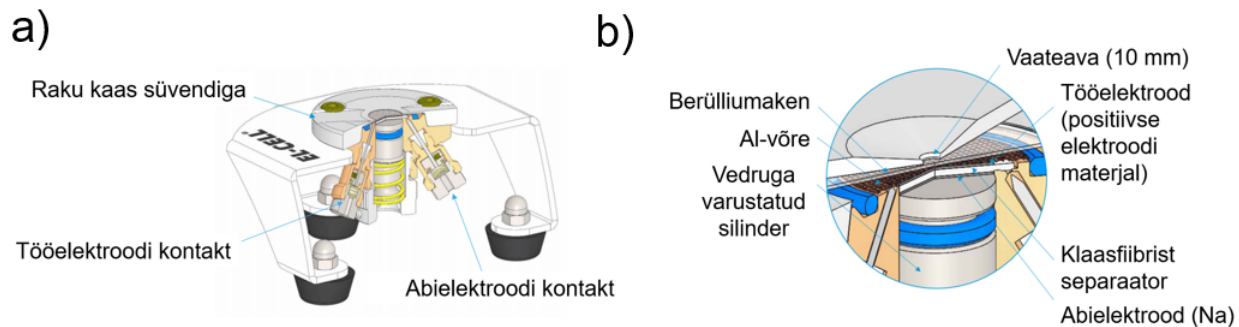
Lisa 2. XRF mõõtmistel kasutatud mangaani kalibratsioonigraafik.



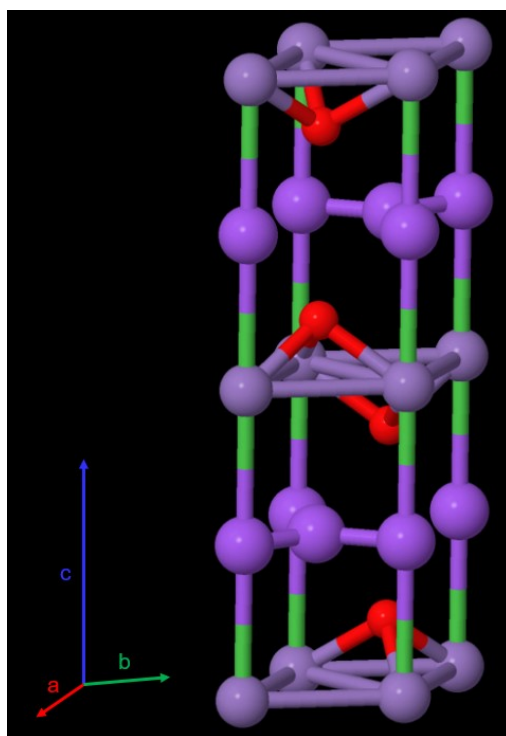
Lisa 3. XRF mõõtmistel kasutatud nikli kalibratsioonigraafik.



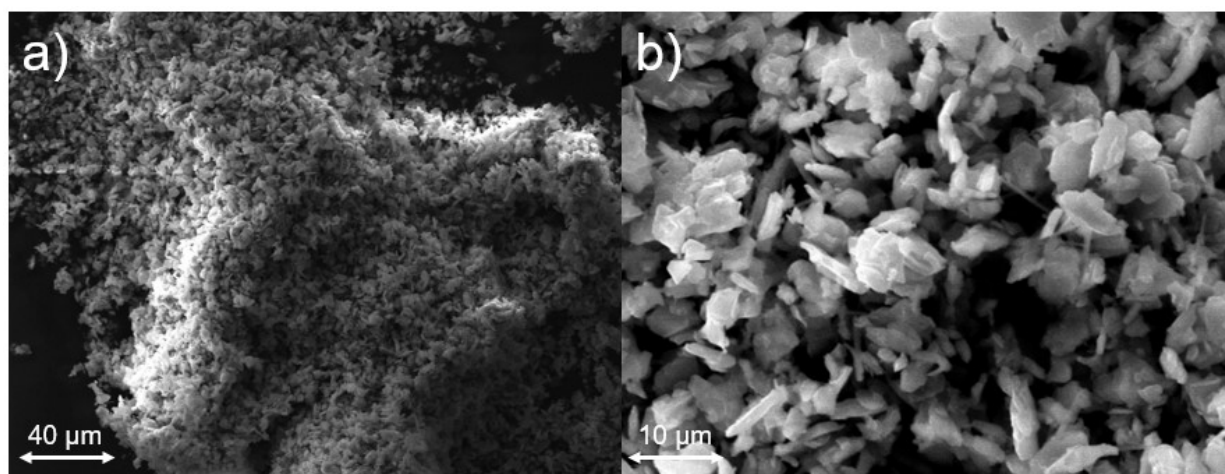
Lisa 4. 2032-tüüpi nööpraku skeem [55].



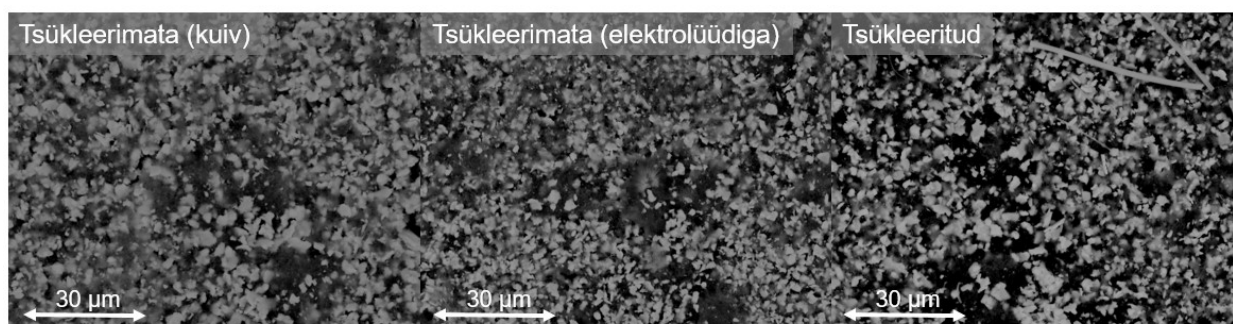
Lisa 5. *Operando* XRD mõõtmisteks kasutatud elektrokeemilise raku üldskeem (a) ja elektrodide konfiguratsioon (b) [56].



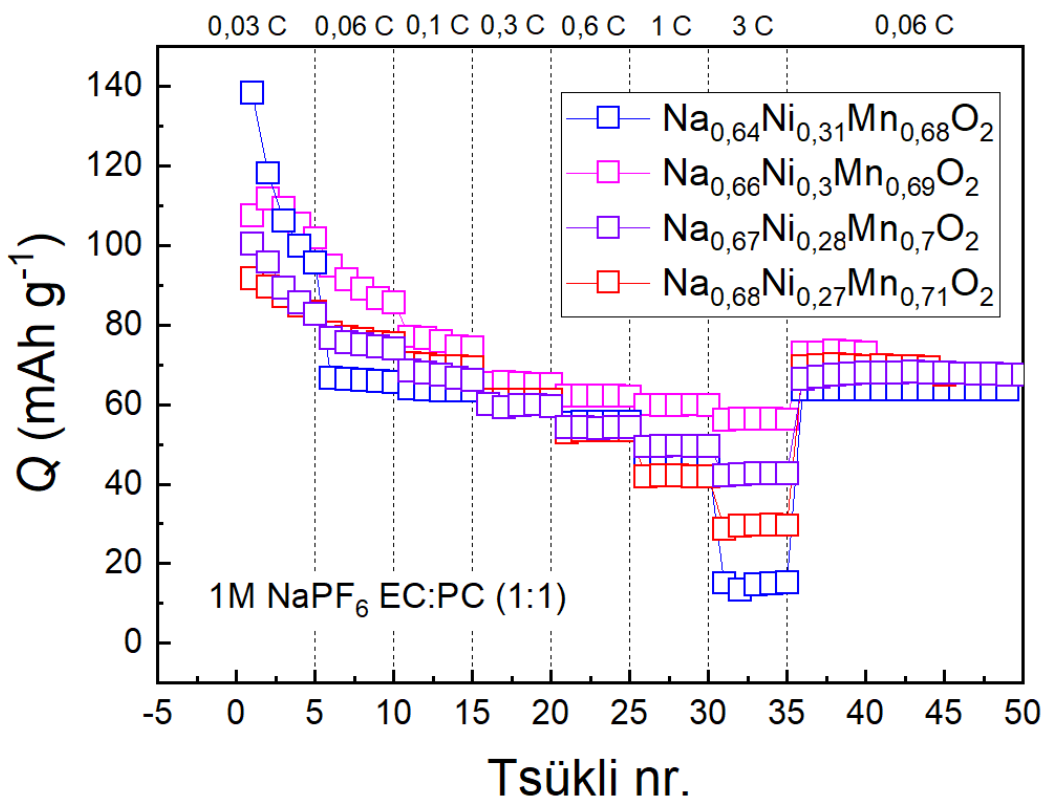
Lisa 6. $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Mn}_{0,67}\text{O}_2$ 3D mudel. Tumelilla – Na, helelilla – Mn/Ni, punane – O. (allikas: PDF4+).



Lisa 7. Materjalist $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ (pulbrilisel kujul) tehtud SEM-kujutised erinevatel suurendustel, kujutised näitavad materjali homogeensust ja ligikaudset osakese suurust (5 µm).



Lisa 8. Tsükleeritud ja tsükleerimata elektroodidest tehtud SEM-kujutised.



Lisa 9. Kõikide sünteesitud (booriga dopeerimata) materjalide elektrootidega teostatud GCD mõõtmised laadimiskiirustel 0,03 C – 3 C ja potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V (vs Na/Na⁺). Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF₆ lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

Lisa 10. GCD meetodil täis- ja tühjaks laadimisel Na-koguse muutuse leidmine elektrootidmaterjali kristallivõres.

GCD meetodil kristallivõres esinenud Na-koguse leidmiseks kasutati mõõdetud mahutavuste ja aegade väärtusi ning leiti salvestatud laengu kogus kulonites (C):

$$\frac{mAh}{g} * \frac{g}{1000 * h} = A: \frac{1}{s} = C \quad (7)$$

Seega leiti salvestatud elektronide arv N_{e^-} , kasutades elektronide arvu ühes kulonis:

$$N_{e^-} = \frac{x C}{1,602 * 10^{-19}} \quad (8)$$

Eeldusel, et negatiivsele elektroodile kantud elektronide arv võrdub kristallivõrest välja/sisse interkaleeritud Na^+ -ioonide arvuga, leiti kristallivõrest sisse/välja interkaleeritud Na^+ -ioonide moolid:

$$n_{\text{Na}^+} = \frac{N_{\text{Na}^+}}{N_A} \quad (9)$$

Seejärel oli võimalik leida x -i väärtused elektroodimaterjalis $\text{Na}_x\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ igal ajahetkel GCD meetodil tsükleerimise vältel:

$$x = \frac{n_{\text{Na}^+}}{n_{\text{Na}_{0,68}\text{Mn}_{0,68}\text{Ni}_{0,31}\text{O}_2}} \quad (10)$$

Lisa 11. dQ/dE analüüsi andmetöötluse kirjeldus.

dQ/dE analüüsiks kasutati GCD mõõtmistel kogutud andmeid (Q ja E väärtuseid) 0,03 C juures. Analüüsil kasutati dQ ja dE väärtuste leidmiseks vastavalt valemeid:

$$dQ = Q_{i+20} - Q_i \quad (11)$$

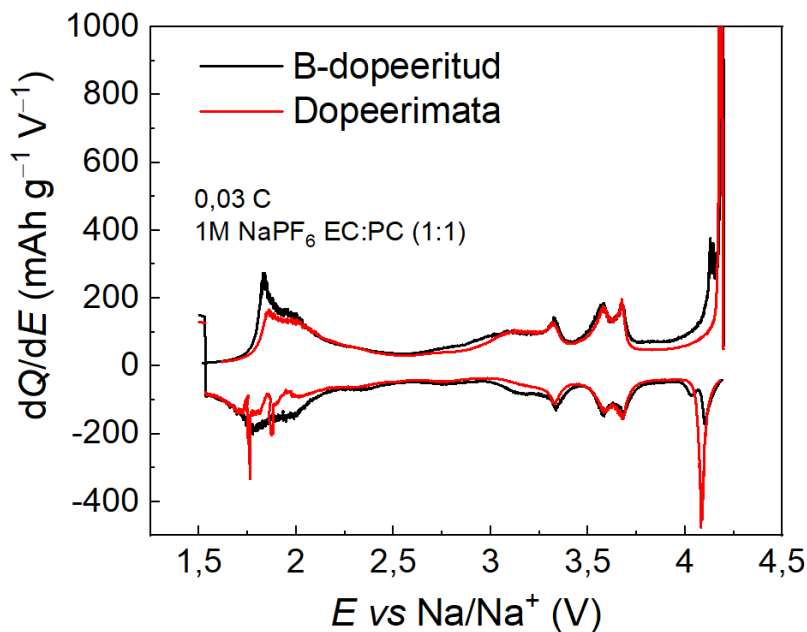
$$dE = E_{i+20} - E_i, \quad (12)$$

kus Q_i on mahutavus vastaval potentsiaalil E_i . Võrrandite 7 ja 8 tulemuste jagamisel saadi dQ/dE väärtused, mis kanti graafiku y -teljele, saadud tulemustele vastavad E väärtused kanti x -teljele.

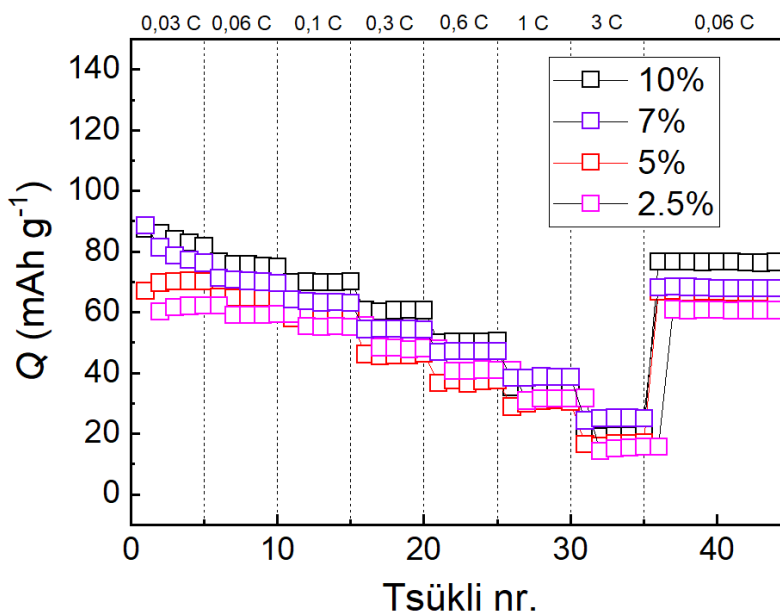
Graafikute silumiseks kasutati liikuva keskmise meetodit:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i + x_{i+1} + \dots + x_n}{n}, \quad (13)$$

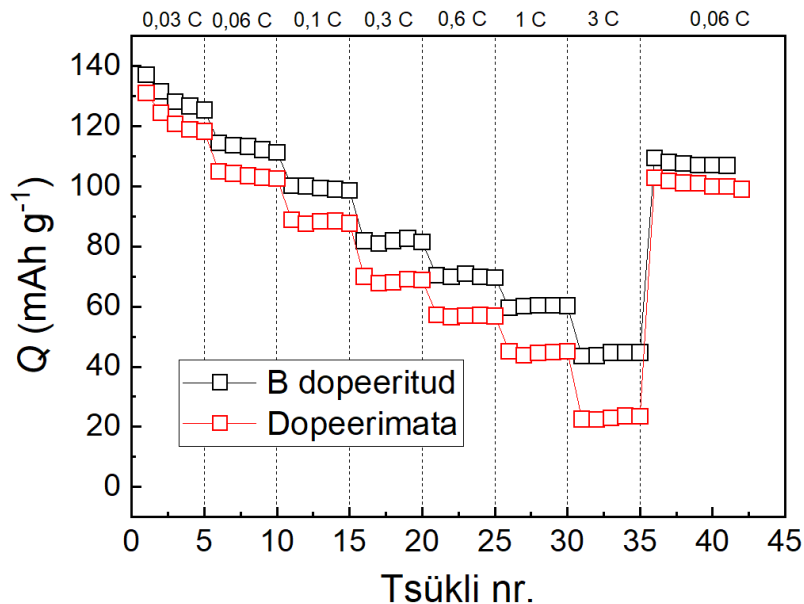
kus $n = 20$ ning $x = dQ/dV$ ja V .



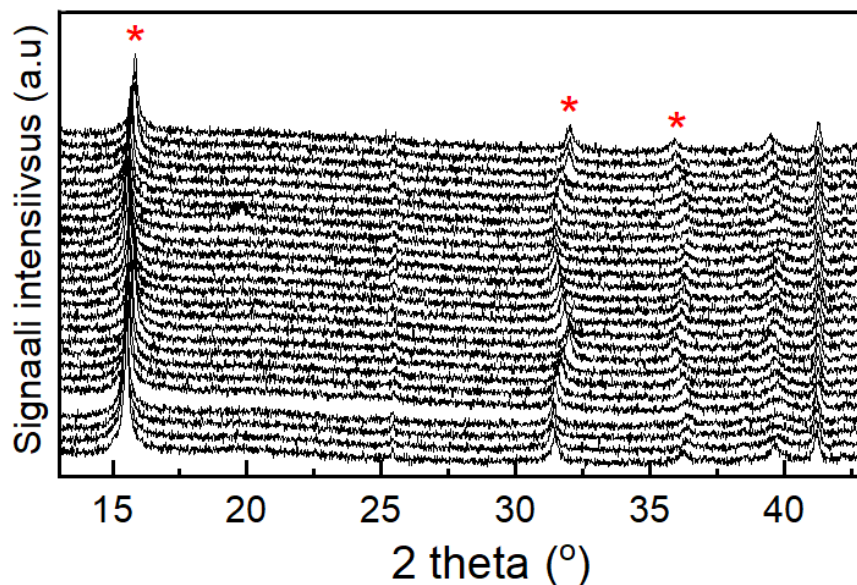
Lisa 12. Booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ dQ/dE vs E sõltuvused potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V vs Na/Na^+ . Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.



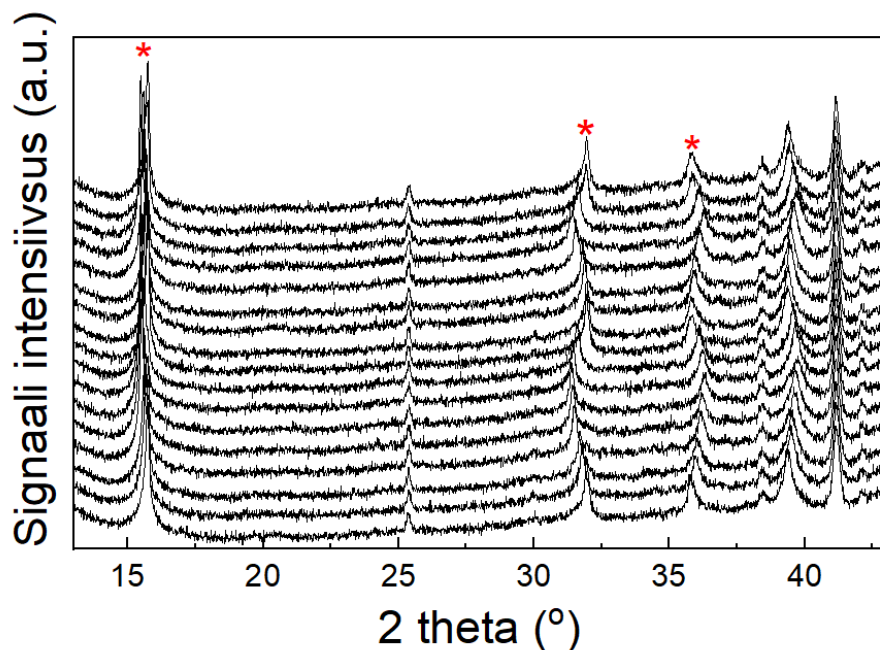
Lisa 13. Erineva boori sisaldusega $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ -st valmistatud elektroodide mõõtmistulemused naatriumioonaku poolelementides (tühjakslaadimiste mahutavuste väärtused). Potentsiaalivahemikuks oli $\Delta E_2 = 2,8 \dots 4,2$ V (vs Na/Na^+). Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.



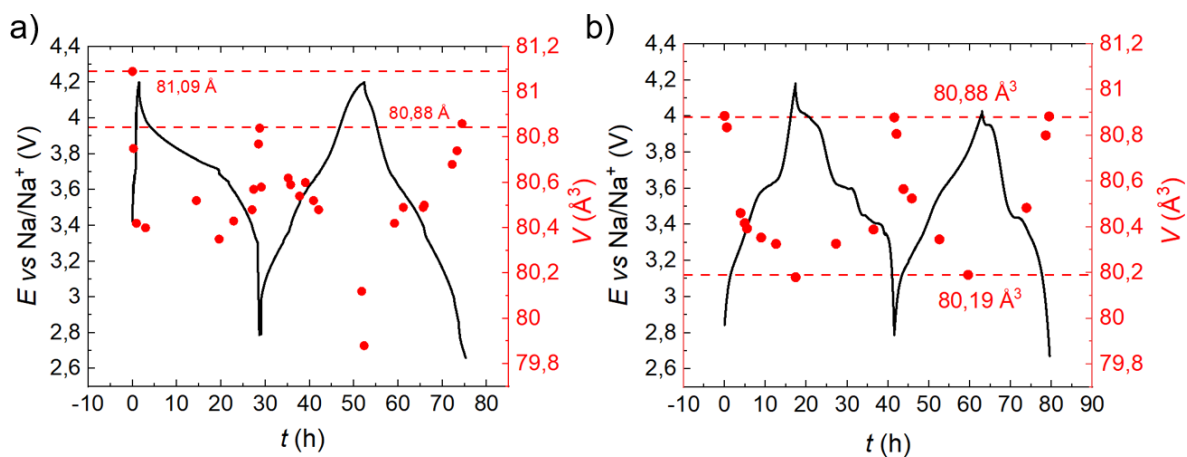
Lisa 14. Booriga dopeeritud ja dopeerimata $\text{Na}_{0.64}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ elektroodide mõõtmistulemused naatriumioonaku poolelementides (tühjaks laadimiste mahutavuste väärtused). potentsiaalivahemikus $\Delta E_1 = 1,5 \dots 4,2$ V vs Na/Na^+ . Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.



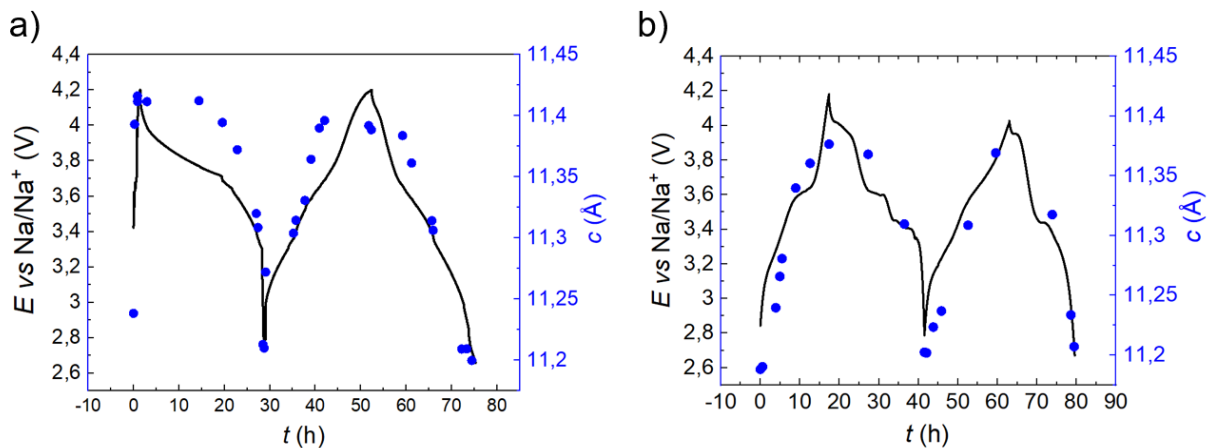
Lisa 15. Booriga dopeerimata $\text{Na}_{0.64}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ *operando* XRD difraktogrammid. Punase tärniga on märgitud oma 2θ asukohta muutnud difraktsioonimaksimumid.



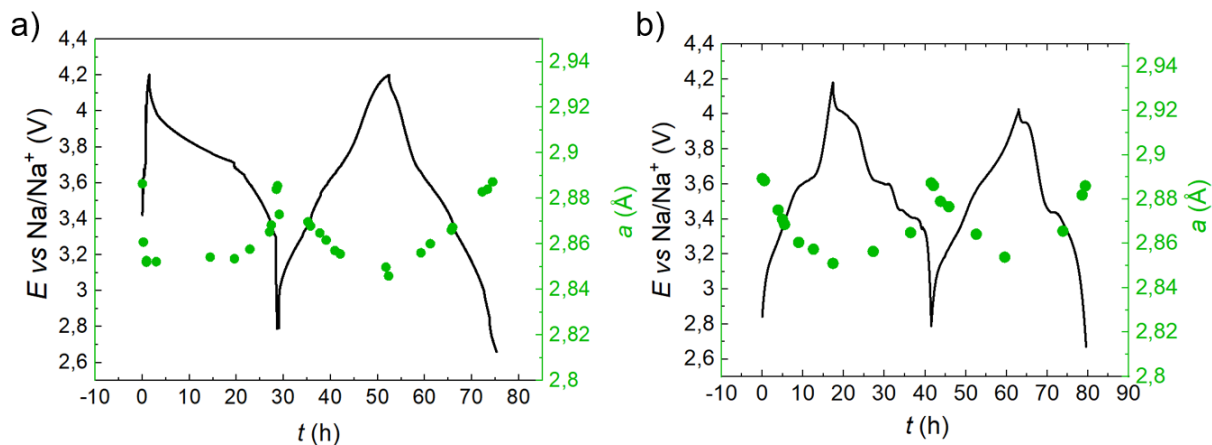
Lisa 16. Booriga dopeeritud $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ *operando* XRD difraktogrammid. Punase tärniga on märgitud oma 2θ asukohta muutunud difraktsioonimaksimumid.



Lisa 17. Booriga dopeerimata (a) ja dopeeritud (b) $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ ühikraku muutused *operando* XRD käigus. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.



Lisa 18. Booriga dopeerimata (a) ja dopeeritud (b) $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ c võreparameetri muutused *operando* XRD käigus. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.



Lisa 19. Booriga dopeerimata (a) ja dopeeritud (b) $\text{Na}_{0,64}\text{Ni}_{0,31}\text{Mn}_{0,68}\text{O}_2$ a võreparameetri muutused *operando* XRD käigus. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

Lisa 20. Kristalliidi suuruste arvutamine Williamson-Halli meetodil.

Kasutades üht difraktsioonimaksimumi Bragg'i nurga väärtust, on võimalik leida kristalliidi suurus D , kasutades laialdaselt levinud Debye-Scherreri võrrandit [57,58]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (14)$$

K on Scherreri tegur (kirjeldab kristalliidi kuju), β on difraktsioonimaksimumi integraalne laius, θ on difraktsioonimaksimumi Bragg'i nurk ja λ on pealelangeva röntgenikiirguse lainepikkus.

Võrrandi abil on võimalik arvutada kristalliidi suurust vaid ühe Bragg'i nurga juures, mistõttu ei võta võrrand arvesse anisotroopilisi efekte. Ühtlasi ei arvesta võrrand võrepingega, ning tulemust mõjutab oluliselt ka K väärtus, mis sõltub kristalliidi kujust (sageli on kristalliidid ebakorrapärase kujuga). Seetõttu on kasutusele võetud Williamson-Halli võrrand, mille puhul kasutatakse mitut difraktsioonimaksimumi ning mis võtab arvesse ka võrepinget (ε):

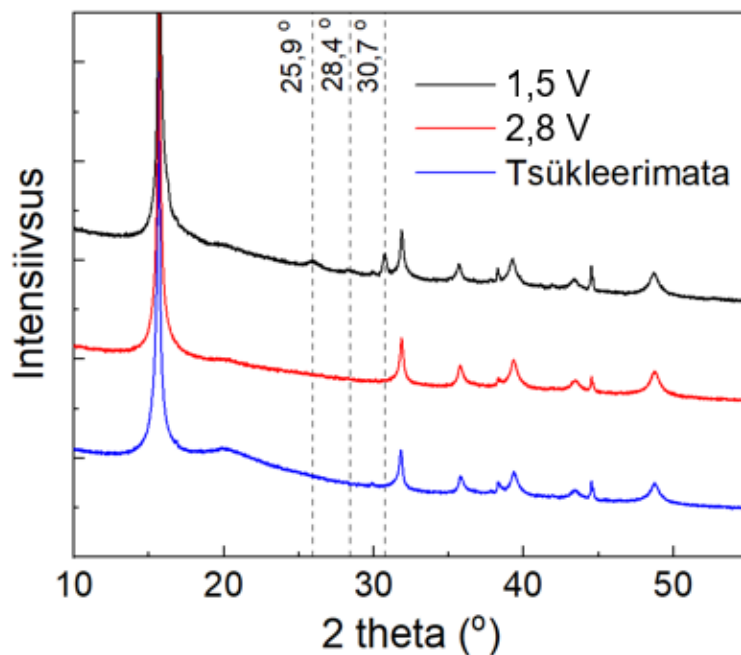
$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (15)$$

Näeme, et võttes arvesse mitmeid difraktsioonimaksimume, saame $\beta_{hkl}\cos(\theta)$ vs $4\varepsilon\sin(\theta)$ graafiku tõusu ja vabaliikme abil leida vastavalt võrepinge ε ja kristalliidi suuruse D .

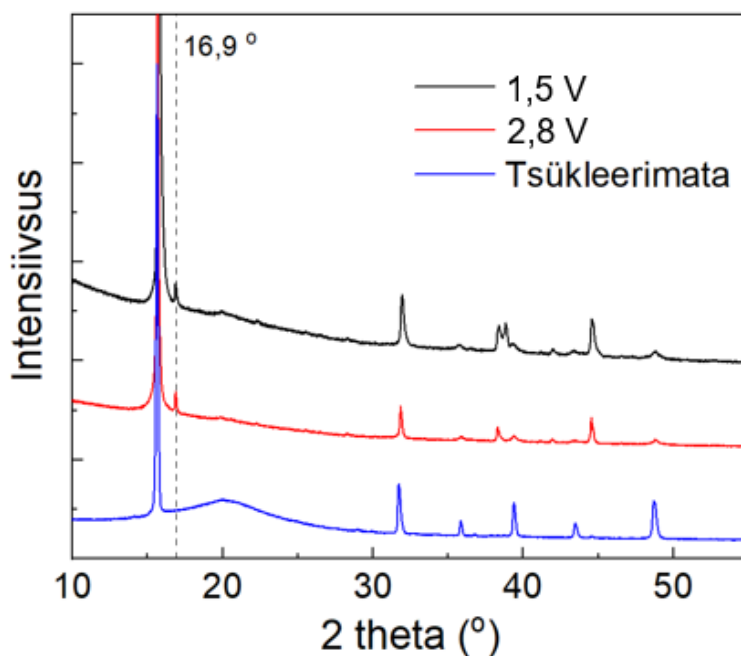
β_{hkl} väärtused leiti järgmiselt [59]:

$$\beta_{hkl} = \sqrt{[(\beta_{mõõdetud})^2 - (\beta_{instrumentaalne})^2]} \quad (16)$$

Arvutustel kasutati difraktsioonimaksimume, kus ei olnud difraktsioonimaksimumide kokkulangevust. Sellistele tingimustele vastasid 4 difraktsioonimaksimumi hajumisnurkadel $15,8^\circ$, $32,1^\circ$, $35,9^\circ$ ja $39,5^\circ$. Iga mõõdetud difraktogrammi puhul leiti nende nurkade juures β_{hkl} väärtused ning koostati $\beta_{hkl}\cos(\theta)$ vs $4\varepsilon\sin(\theta)$ sirged (kus θ on leitud difraktsioonimaksimumi 2θ asukoha abil). Seega oli võimalik leida sirge tõusust võrepinge ε ja vabaliikmest kristalliidi suurus D . Kõik 2θ asukohad määrati programmiga DIFFRAC.EVA ning kõik arvutused teostati programmiga OriginPro 2020b.



Lisa 21. Materjalist $\text{Na}_{0.64}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ valmistatud elektroodidest *ex situ* mõõtmistel saadud difraktogrammide eri tühjakslaadimispotentsiaalidel. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.



Lisa 22. Booriga dopeeritud $\text{Na}_{0.64}\text{Ni}_{0.31}\text{Mn}_{0.68}\text{O}_2$ valmistatud elektroodidest *ex situ* mõõtmistel saadud difraktogrammide eri tühjakslaadimispotentsiaalidel. Elektrolüüdina kasutati 1M NaPF_6 lahust EC:PC (1:1) solvendisegus.

9 LIHTLITSENTS

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Anu Adamson,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose „Booriga dopeerimise mõju $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ elektroodimaterjali struktuurilistele ja elektrokeemilistele karakteristikutele naatriumioonakudes“, mille juhendajad on Dr. Ronald Väli, Dr. Ove Korjus ning Dr. Alar Jänes, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commons'i litsentsiga CC BY NC ND 3.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, alates **31.12.2022** kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Anu Adamson

24.05.2021