

# Syntese og karakterisering av materialer for natrium-ion-batterier

**Ina Ruud Winther**

Materialvitenskap for Energi- og Nanoteknologi  
60 studiepoeng

Kjemisk institutt  
Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet



© Ina Ruud Winther

2022

Syntese og karakterisering av materialer for natrium-ion-batterier

Ina Ruud Winther

<http://www.duo.uio.no/>

Trykk: Representeren, Universitetet i Oslo

# Sammendrag

Gode systemer for energi-lagring kan være en nøkkel til å løse klima-krisen, ved at de tillater bedre utnyttelse av fornybare energikilder, som spiller en avgjørende rolle for å redusere utslipp av drivhus-gasser. Energi-lagring i batterier blir av flere aktører sett på som spesielt viktig i årene som kommer. På grunn av flere utfordringer relatert til rå-materialer brukt i dagens litium-ion-batterier, er mye forskning rettet mot å utvikle natrium-ion-batterier basert på bærekraftige og ikke-giftige grunnstoffer. For øyeblikket er det flere faktorer som begrenser kommersialiseringen av disse, blant annet mangel på gode elektrodematerialer med høy spesifikk kapasitet og gode syklings-egenskaper. Parallelt med dette arbeidet, eksisterer det et sterkt ønske om å øke sikkerheten i fremtidig batteriteknologi, som er antatt å kunne realiseres gjennom å skifte ut den flytende elektrolytten med en fast ion-ledende forbindelse.

Arbeidet er motivert av og basert på beregninger gjort på forbindelsene  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$  (NAO) og  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  (NFO), som begge krystalliserer med en defekt variant av antifuoritt-strukturen, kalt  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ . På bakgrunn av disse beregningene har det vært ønsket å utvikle en reproducerbar synteserute til forbindelsene, for deretter å undersøke dynamikk av  $\text{Na}^+$  i NAO, og elektrokjemiske egenskaper hos NFO.

Begge forbindelsene er gjennom arbeidet funnet mulig å syntetisere med faststoff-syntese under inerte betingelser, og gjennom røntgen-analyse er det bestemt at synteseproduktene har gjennomsnittlig struktur som stemmer godt over ens med den forventede  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen. Kjernemagnetiske resonans (NMR)-undersøkelser av NAO har avslørt en mer kompleks kation-struktur enn det som er beskrevet for forbindelsen tidligere, men det er ikke gjort noen funn som tyder på dynamikk av  $\text{Na}^+$  i strukturen. Gjennom galvanostatisk sykling (GS) er det funnet elektrokjemisk aktivitet i NFO, men utfordringer relatert til store tap av spesifikk kapasitet gjenstår enda å løse.





# Forord

Arbeidet på masteroppgaven har blitt gjennomført på forskningsgruppen Nanostrukturer og Funksjonelle Materialer (NAFUMA) på Kjemisk Institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige Fakultet, ved Universitetet i Oslo, mellom august 2020 og juni 2022.

Først vil jeg takke hovedveilederen min, professor Helmer Fjellvåg, for faglig støtte gjennom hele arbeidet. Jeg setter stor pris på alle samtalene vi har hatt, og er sikker på at resultatet ikke hadde blitt som det nå står uten hjelp fra deg. Frida Sveen Hempel og Rasmus Vester Thøgersen har også vært uvurderlige de siste årene – dere har både inspirert og motivert meg, og sikkert brukt mer tid enn strengt tatt nødvendig for å svare på alle spørsmålene jeg har hatt.

En stor takk til Dr. Bjørnar Arstad og Sissel Jørgensen, som ikke bare har hjulpet meg med alle NMR-målingene i arbeidet, men som også har, gjennom gode samtaler og diskusjoner, lært meg ekstremt mye. Takk til Martin, som har hjulpet med gjennom en rekke utfordringer relatert til SEM og EDS, til David, for gode XRD-diskusjoner, og til Anders, som alltid er tilgjengelig når jeg har et spørsmål.

Jeg er sikker på at disse to årene med master og COVID-19 pandemi hadde vært mye tyngre uten alle jeg har studert med. En spesiell takk til Salah, for kaffe-pauser, gode samtaler og flaming hot cheetos, til Erlend, Amund og Casper, for at dere er fantastiske å sitte på felleslesesal med (tross mye prating i visse perioder), og en ekstra stor takk til Linn, fordi vennskapet jeg har med deg er noe jeg aldri vil være foruten.

Så vil jeg si takk til familien min – fordi dere spør om hvordan det går med batteriene mine, selv om dere ikke helt forstår hva jeg snakker om når jeg setter i gang. Det er dere som inspirerte meg til å prøve å nå langt, og til å legge arbeid inn i utdannelsen min, og det er takket være dere jeg står her i dag. Til slutt, takk til Magnus – for selv om det er en klisje, så hadde jeg aldri kommet over målstreken uten din støtte.



# Forkortelser

<b>BMS</b>	Bulk magnetisk susceptibilitet
<b>BNEF</b>	Bloomberg New Energy Finance
<b>BSE</b>	Tilbakespredte elektroner
<b>EDS</b>	Energi-dispersiv spektroskopi
<b>ESRF</b>	European Synchrotron Radiation Facility
<b>FID</b>	Free induction decay, et henfallende signal
<b>GITT</b>	Galvanostatic Intermittent Titration Technique
<b>GS</b>	Galvanostatisk sykling
<b>LCO</b>	$\text{Li}_6\text{CoO}_4$
<b>LFO</b>	$\text{Li}_5\text{FeO}_4$
<b>LIB</b>	Litium-ion-batterier
<b>LMO</b>	$\text{Li}_6\text{MnO}_4$
<b>MAS</b>	Magisk vinkel-spinning
<b>MQ</b>	Multipel kvante
<b>MS</b>	Massespektrometri
<b>NAFUMA</b>	Nanostrukturer og Funksjonelle Materialer
<b>NAO</b>	$\text{Na}_5\text{AlO}_4$
<b>NCO</b>	$\text{Na}_5\text{CoO}_4$
<b>NASICON</b>	Na Super Ionic Conductor
<b>NEB</b>	Nudged Elastic Band
<b>NFO</b>	$\text{Na}_5\text{FeO}_4$
<b>NIB</b>	Natrium-ion-batterier
<b>NNO</b>	$\text{Na}_5\text{NiO}_4$
<b>NMP</b>	N-Metyl-2-pyrrolidon
<b>NMR</b>	Kjermemagnetisk resonans
<b>NZE</b>	Netto nullutslipp
<b>PVDF</b>	Polyvinylidene difluorid
<b>RECX</b>	Norwegian Centre for X-ray Diffraction, Scattering and Imaging
<b>R<sub>exp</sub></b>	Forventede R-faktor

<b>RF</b>	Radio-frekvens
<b>Rpm</b>	Runder per minutt
<b>R<sub>wp</sub></b>	Vekted profil R-faktor
<b>SE</b>	Sekundærelektroner
<b>SEI</b>	Faststoff-elektrolytt kontaktflate
<b>SEM</b>	Sveip-elektronmikroskopi
<b>SNBL</b>	Swiss-Norwegian beam Line
<b>XANES</b>	X-ray absorption near edge structure
<b>XRD</b>	Røntgendiffraksjon

# Innholdsfortegnelse

Sammendrag

Forord

Forkortelser

Innholdsfortegnelse

<b>1 Introduksjon</b> .....	13
1.1 Bakgrunn og motivasjon .....	13
1.2 Tidligere arbeid .....	20
1.3 Tema for masteroppgaven .....	25
<b>2 Teori</b> .....	27
2.1 Batterier .....	27
2.1.1 Hvordan fungerer et batteri .....	27
2.1.2 Batteriegenskaper og -karakteristikk .....	29
2.1.3 Materialer for katoder og faststoffelektrolytter .....	31
2.2 Materialsystemet $\text{Na}_5\text{MO}_4$ .....	33
2.3 Syntese .....	36
2.3.1 Faststoff-syntese .....	36
2.4 Karakterisering .....	37
2.4.1 Røngtenkarakterisering (XRD) .....	37
2.4.2 Sveip-elektronmikroskopi og Energi dispersiv røntgen spektroskopi (SEM, EDS) .....	41
2.4.3 Kjernemagnetisk resonans spektroskopi (NMR) .....	43
2.4.4 Galvanostatisk sykling (GS) .....	54
<b>3 Eksperimentelt</b> .....	57
3.1 Syntese .....	57
3.1.1 Forberedelse av forløpere .....	57
3.1.2 Faststoff-syntese .....	59
3.1.3 Kjemikalie-oversikt .....	60

3.2	Strukturell, morfologisk og kjemisk karakterisering .....	61
3.2.1	Røntgendiffraksjon .....	61
3.2.2	Sveip-elektronmikroskopi (SEM, EDS) .....	62
3.2.3	Kjernemagnetisk resonans (NMR) .....	63
3.3	Elektrokjemisk karakterisering .....	65
3.3.1	Halvcelle-montering .....	65
3.3.2	Kjemikalie-oversikt .....	68
3.3.3	Galvanostatisk sykling (GS) .....	68
<b>4</b>	<b>Resultater</b> .....	<b>71</b>
4.1	Syntese .....	71
4.1.1	Dekomponering av $\text{Na}_2\text{O}_2$ .....	71
4.1.2	Syntese av $\text{Na}_5\text{MO}_4$ ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) ..	77
4.2	Karakterisering av $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ .....	82
4.2.1	Karakterisering av struktur med XRD og NMR .....	82
4.2.2	Kjemisk og morfologisk karakterisering med SEM og EDS .....	88
4.2.3	Dynamikk-karakterisering med temperatur-NMR .....	91
4.3	Karakterisering av $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ .....	93
4.3.1	Karakterisering av struktur med XRD og NMR .....	93
4.3.2	Kjemisk og morfologisk karakterisering med SEM og EDS .....	95
4.3.3	Elektrokjemisk karakterisering med GS .....	98
4.4	Karakterisering av $\text{Na}_5\text{NiO}_4$ .....	104
4.4.1	Karakterisering av struktur med XRD .....	104
<b>5</b>	<b>Diskusjon</b> .....	<b>107</b>
5.1	Dekomponering av $\text{Na}_2\text{O}_2$ .....	107
5.2	Syntese av $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ og $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ .....	111
5.3	Gjennomsnittlig krystallstruktur hos $\text{Na}_5\text{MO}_4$ ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}$ ) .....	113
5.4	$\text{Na}_5\text{AlO}_4$ .....	114
5.4.1	Karakterisering av struktur .....	114
5.4.2	Karakterisering av dynamikk .....	118
5.5	$\text{Na}_5\text{FeO}_4$ .....	121

	5.5.1 Karakterisering av struktur .....	121
	5.5.2 Karakterisering av elektrokjemiske egenskaper .....	122
<b>6</b>	<b>Konklusjon</b> .....	<b>127</b>
<b>7</b>	<b>Fremtidig arbeid</b> .....	<b>129</b>
<b>8</b>	<b>Referanser</b> .....	<b>131</b>
<b>9</b>	<b>Appendiks</b> .....	<b>135</b>





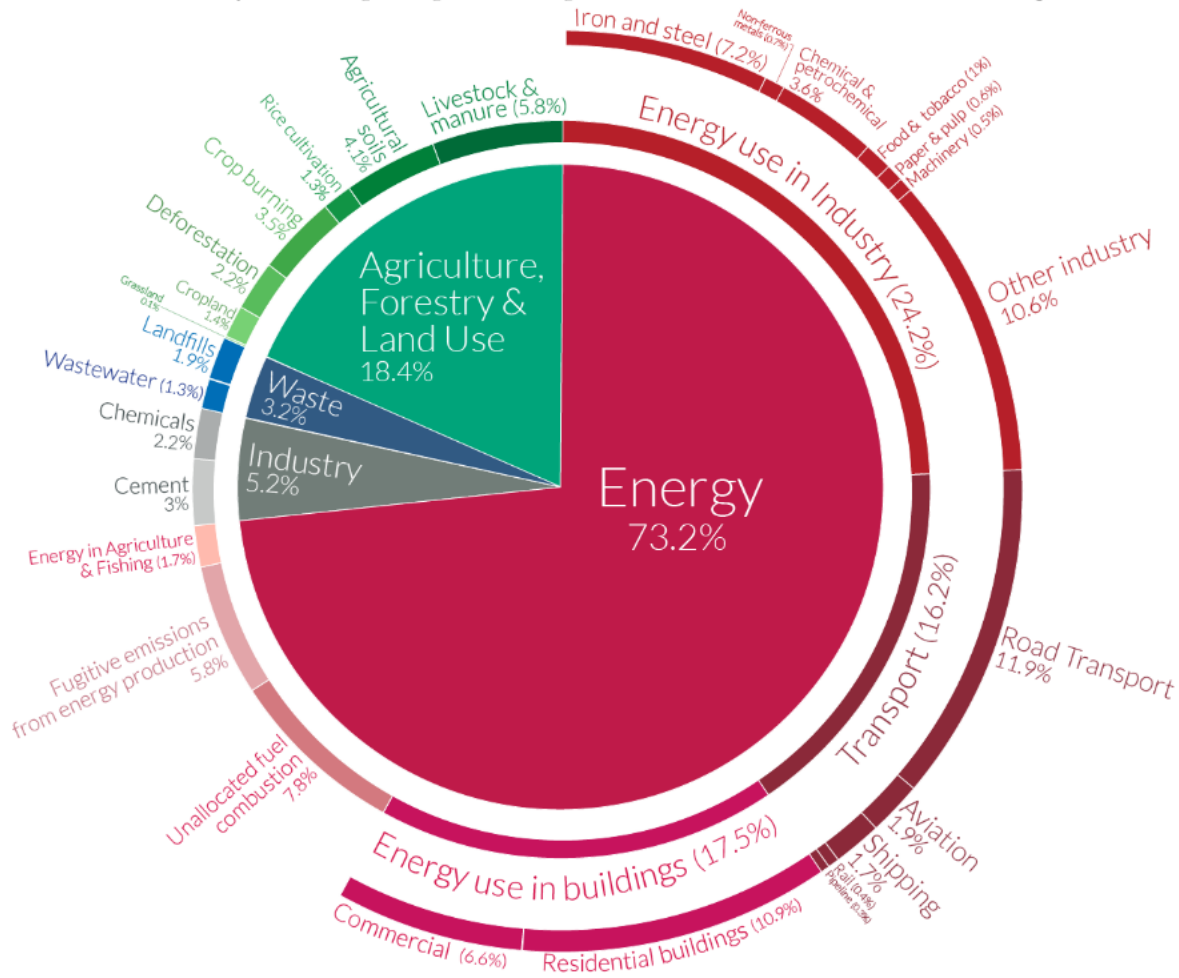
# 1 Introduksjon

## 1.1 Bakgrunn og motivasjon

Ifølge FN refererer klimaendringer til langsiktige endringer i temperatur og vær-mønstre, som kan forårsakes naturlig, men som siden 1800-tallet i stor grad har blitt drevet frem av menneskelige aktiviteter. En av vår tids største utfordringer er å bremse klimaendringer. Blant annet er det kjent at bruk av gass, kull og olje fører til et utslipp av drivhusgasser, som forhindrer varme reflektert fra jordoverflaten å slippe ut fra atmosfæren. Ofte regnes karbon-dioksid (CO<sub>2</sub>), vann-damp (H<sub>2</sub>O), lystgass (N<sub>2</sub>O), metan (CH<sub>4</sub>), og ulike fluorgasser (HFK, SF<sub>6</sub>) som de viktigste drivhusgassene, og de benevnes gjerne i CO<sub>2</sub>-ekvivalenter slik at utslipp av de lettere kan sammenlignes. Som omregningsfaktor brukes deres oppvarmingseffekt over en gitt tidsperiode. Gjennom Paris-avtalen, som ble vedtatt i 2015, er alle land forpliktet til å kutte sine utslipp av drivhusgasser, som et viktig tiltak for at jordens gjennomsnittstemperatur ikke skal øke over 2 °C sammenlignet med pre-industrielle nivåer. En temperaturøkning forbi dette nivået vil være fatalt for mange økosystemer. Å elektrifisere samfunnet vil ha store innvirkninger på verdens totale utslipp av drivhusgasser, fordi det i stor grad påvirker energi-sektoren (transport, elektrisitet og oppvarming), som i 2016 var ansvarlig for 73.2% av disse utslippene målt i CO<sub>2</sub>-ekvivalenter [1]. Fordelingen av utslipp fra ulike sektorer er gitt i figur 1.1.1.

# Global greenhouse gas emissions by sector

This is shown for the year 2016 – global greenhouse gas emissions were 49.4 billion tonnes CO<sub>2</sub>eq.



OurWorldinData.org – Research and data to make progress against the world's largest problems.

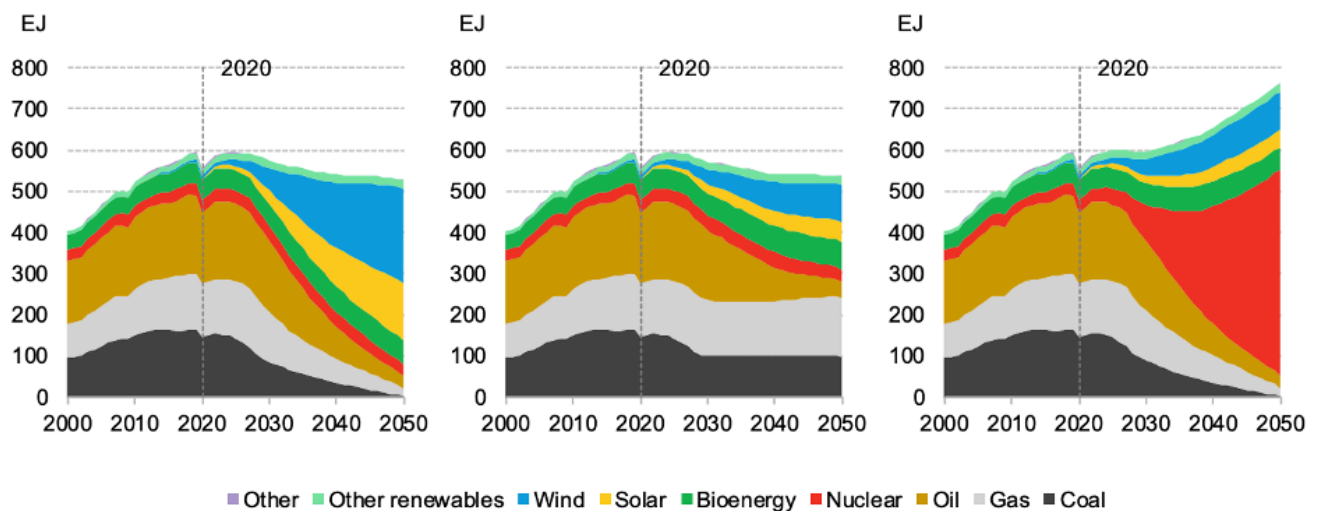
Source: Climate Watch, the World Resources Institute (2020).

Licensed under CC-BY by the author Hannah Ritchie (2020).

**Figur 1.1.1.** Globalt utslipp av drivhusgasser delt i sektorer, oppgitt i CO<sub>2</sub>-ekvivalenter. Gjengitt fra [1].

Årlig publiserer flere ulike aktører en rekke mulige scenarier relatert til den globale energiøkonomien for å vurdere mulige veier frem mot målene i Paris-avtalen. Blant disse finner vi Bloomberg New Energy Finance (BNEF), som i november 2021 publiserte sin årlige analyse The New Energy Outlook [2]. Her beskrives tre mulige scenarier som møter Paris-avtalen med netto null utslipp innen 2050, som alle kombinerer økt elektrifisering med energilagring i batterier. Ifølge analysen må energi-sektoren gjøre den største fremgangen over det neste tiåret gjennom å senke utslippene sine med 57% mellom 2019 og 2030. Hvert av scenariene de legger frem beskriver også store transformasjoner i hvor vi primært får energi fra, som i dag er 83 % fossile kilder, til større andeler fra vind, bio-energi, sol-energi, og kjerne-kraft.

Foreslått endring i utnyttelse av energikilder fra år 2020 i de tre ulike scenariene fra BNEF er vist i figur 1.1.2.



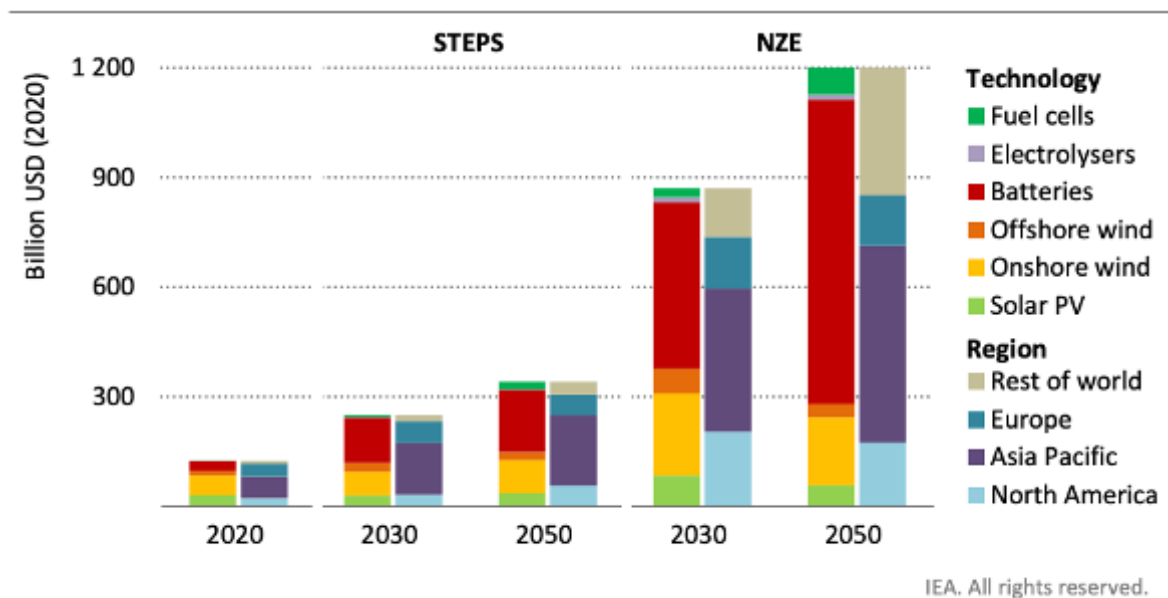
**Figur 1.1.2.** De tre grafene viser hvordan utnyttelse av energikilder kan utvikle seg etter år 2020, presentert av BNEF i deres analyse *The New Energy Outlook (2021)* i [2]. Grafene tilsvare de tre presenterte scenariene.

## Energikilder og -lagring

Det er kjent at en overgang fra å bruke fossile energikilder som olje, kull og gass, til høsting av energi fra fornybare kilder, som vann, vind, og sol er nødvendig for å nå klimamålene. Denne overgangen er knyttet til noen utfordringer, der en av de større er relatert til fluktuasjoner i tilgjengelighet. Vi får høstet mest energi fra solen når det er mye sol, og fra vind når det blåser mye; mengden tilgjengelig energi fra disse kildene har sykluser som varierer i løpet av året, sesongen, uken og døgnet. Samfunnets topper i energiforbruk linjerer seg heller ikke nødvendigvis godt opp med når energi er tilgjengelig for innhøsting. For å kunne benytte oss av de fornybare energikildene på en fornuftig måte, er vi nødt til å kunne lagre energien vi henter, og det er derfor et stort behov for forbedret teknologi og kapasitet for energilagring. Det finnes flere ulike teknologier tilgjengelig for dette formål, og noen eksempler er hydrogen, pumpekraftverk, trykkluft, og batterier.

Batterier er elektrokjemiske enheter som har mulighet til å lagre energi i kjemiske forbindelser. I korte trekk kan vi si at de består av to elektroder, adskilt av en ion-ledende elektrolytt og en fysisk separator. Vi skiller mellom to kategorier av batterier: primær- og sekundærbatterier. Et primærbatteri vil omdanne lagret kjemisk energi til elektrisk energi ved

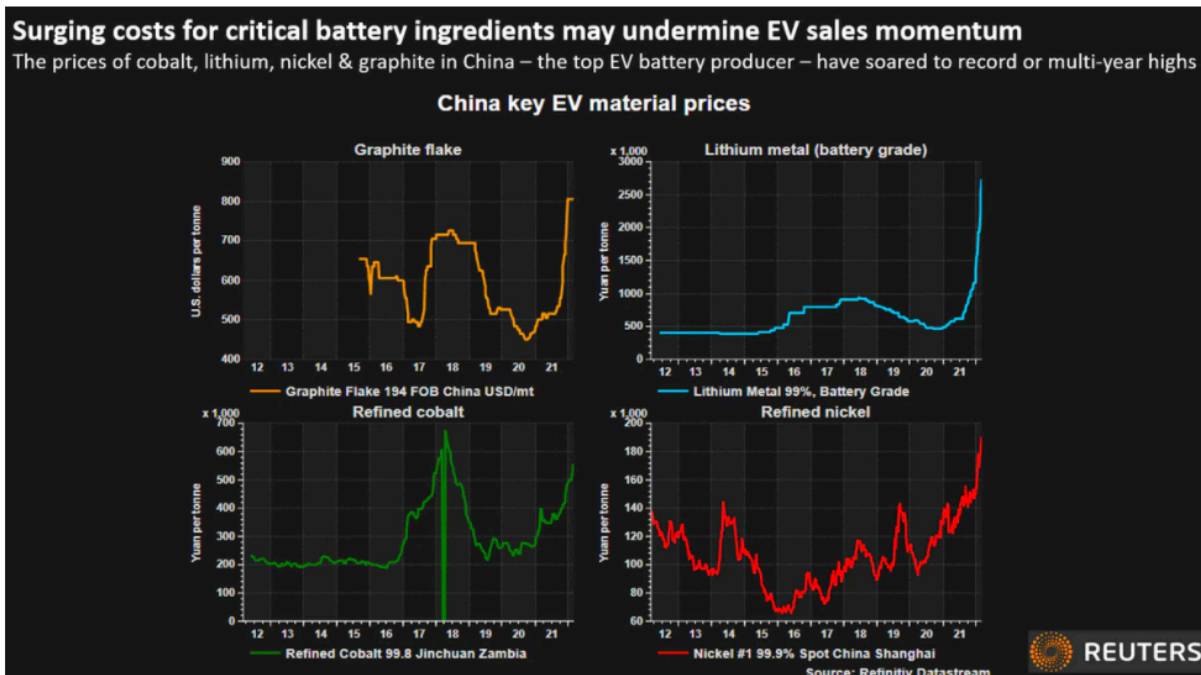
utladning, men vil ikke kunne lades opp på nytt. I sekundær-batterier kan reaksjonene gjøres begge veier, slik at batteriet kan lades fullstendig opp og ut flerfoldige ganger uten å måtte skiftes ut. Sekundærbatterier gir oss mulighet til å lagre energi når tilgjengeligheten er stor, og ta den tilbake ut for bruk ved behov. Det er forventet at batterier skal spille en svært viktig rolle for stasjonær energilagring i fremtiden, og IEA estimerte i sin rapport World Energy Outlook 2021 at batterier kommer til å stå for over 60 % av markedsstørrelsen for rene energiteknologier innen 2050, med 3 TWh lagringskapasitet opp fra 17 GWh i 2018 [3], i scenarioet med netto nullutslipp (NZE). Dataen presenteres visuelt i figur 1.1.3. IEA presiserer at markedsstørrelse-estimer er produktet av forventet gjennomsnittlig markedspris og salg av enheter, og at batteri-estimatet gjelder både for batterier til lagring og til elektrisk transport. Mye av motivasjonen bak dagens utvikling i batteri-feltet er behovet for økt elektrifisering av samfunnet, men det gjenstår enda utfordringer for å realisere ekspansjonen blant annet er forventet av IEA, som å spesialisere batterienes egenskaper og samtidig sørge for miljøvennlig og bærekraftig utnyttelse av verdens ressurser.



**Figur 1.1.3.** IEA sin presentasjon av estimert markedsstørrelse for utvalgte rene energi-teknologier gjengitt fra [3].

## Batteriteknologi: utvikling og utfordringer

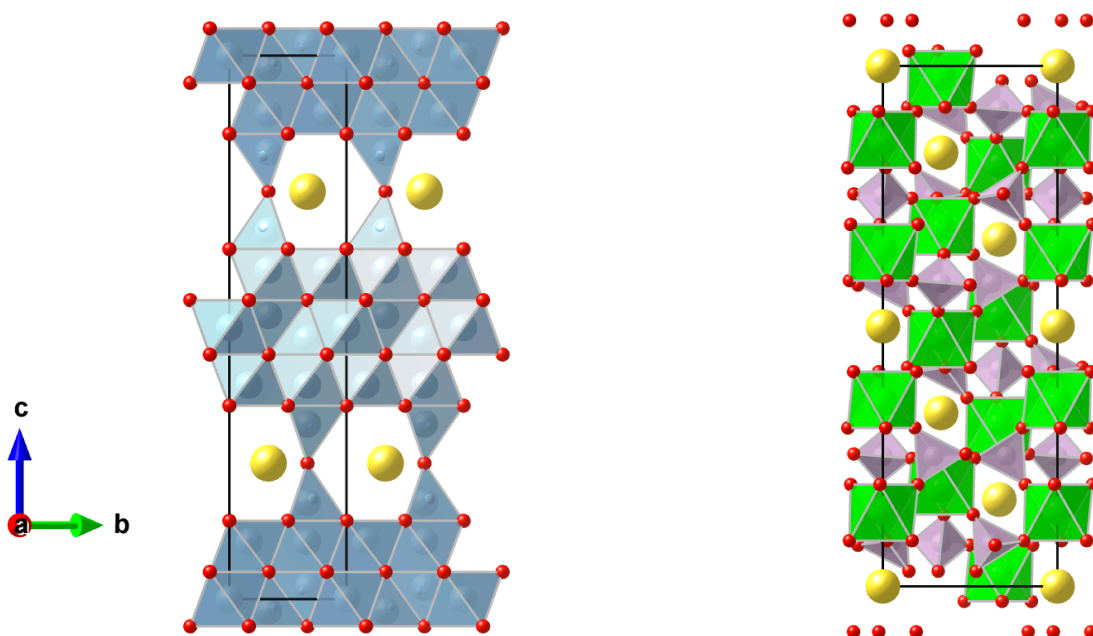
Den store veksten i batterisektoren i senere år bygger på den første utviklingen av litium-ion-batterier (LIB), kommersialisert av Sony i 1991. Disse batteriene er overlegne andre eksisterende teknologier for sekundærbatterier, på grunn av deres høye energitetthet. Mens batteriteknologi basert på metall-hydrid i stor grad baseres på sjeldne jordartsgrunnstoffer, benytter LIB mer tilgjengelige grunnstoffer i sine komponenter. Imidlertid medfører den raske veksten i markedet økende bekymringer knyttet til tilgjengelighet og pris på råmaterialene bruke i LIB. I 2018 stod kun fem land for 97 % av all råstoff-utvinning relatert til litium [4]. Det at store deler av litium-reservene i verden også eksisterer i øde, og i politisk sensitive områder resulterer i høy risiko på forsyningene, og høye priser på transport [5, 6]. En annen utfordring er relatert til innskuddsmetaller som kobolt og nikkel, som typisk er brukt i elektrodematerialer. Den Demokratiske republikken Kongo sitter på hele 50 % av verdens ressurser av kobolt, og kritikkverdige forhold relatert til barnearbeid og brudd på menneskerettigheter hos arbeidere er rapportert av Amnesty [7]. Ifølge Reuters produseres opp mot 20 % av nikkelet som brukes globalt i batterier for elektrisk transport av Russlands største gruve- og metallurgi-selskap, Nor Nickel [8]. Etter Russlands invasjon av Ukraina i februar 2022 har prisen på nikkel økt til et nivå ikke sett tidligere, og data fra Reuters viser samtidig en stor økning i pris på litium og kobolt. Grafer av denne prisutviklingen er inkludert i figur 1.1.4. Etter en jevn trend med synkende priser for batteripakker siden 2013 [9], kan denne utviklingen nå kunne snu. Et voksende batterimarked vil øke det allerede eksisterende presset på råstoff-kildene, og det er mulig å anta at bruk av råstoffer med større tilgjengelighet, både geografisk og i mengde, vil føre til mindre sannsynlighet for slike kraftige svingninger i pris påvirket av geopolitiske forhold. Et mulig alternativ til LIB er natrium-ion-batterier (NIB), der et viktig argument for dette er den store tilgjengeligheten på natrium-reserver. NIB er ønsket brukt i applikasjoner der høy energitetthet ikke er en avgjørende faktor; de har vist seg å ha flere fordeler ved bruk for stasjonær energilagring [5, 6].



**Figur 1.1.4.** Prisutvikling på litium, grafitt, kobolt og nikkell, gjengitt fra [8]. Alle prisene har økt kraftig i starten av 2022.

For batterier brukt til stasjonær energilagring er levetid, sikkerhet, pris og råstoff-tilgjengelighet blant de viktigste parameterne [10]. Spesielt i større lagringsparker, for eksempel de knyttet til strømmnett, er sikkerhet avgjørende. Fordelen med NIB er at de kan transporteres og lagres i en fullstendig utladet tilstand, i motsetning til LIB som lagres best på omtrent 50% oppladningstilstand. Lagret fullstendig utladet kan strømsamleren av kobber løses i elektrolytten, som forårsaker sikkerhetsrelaterte problemer ved senere bruk. Dette er ikke en utfordring i NIB, der begge strømsamlerne er av aluminium. Et annet sikkerhetsaspekt å ta hensyn til er termiske kjedereaksjoner, der store mengder energi kan frigjøres når elektrolytt og karbonforbindelser brenner. En delvis oppladning av batteriet kan gjøre mer energi tilgjengelig i denne prosessen. I alle tilfeller vil et godt sikkerhetstiltak være å skifte ut den flytende, organiske elektrolytten med en faststoffelektrolytt. Bakgrunnen for dette er ikke bare at en flytende elektrolytt kan fungere både som starter og som drivstoff for batteribrann, men at den også kan, ved kontakt med vann, utgjøre en stor HMS-risiko ved å reagere til giftige gasser som hydrogenfluorid, hydrogencyanid og karbonmonoksid. I motsetning til organiske væsker, så vil en uorganisk faststoff-ioneleder generelt vise god strukturell stabilitet selv ved høye temperaturer og eventuell luft-sensitivitet vil ikke involvere reaksjon til giftige gasser.

Interessen for forskning på uorganiske faststoffelektrolytter økte betraktelig etter funnet av svært god ledningsevne av  $\text{Na}^+$  i natriert  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  i 1967, og i dag brukes den relaterte forbindelsen  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$  som faststoff-elektrolytt i Na-S batterier og i ZEBRA-batterier. Begge disse opererer på temperaturer mellom  $300^\circ\text{C}$  og  $350^\circ\text{C}$ . Ved siden av  $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ , trekkes ofte Na Super Ionic Conductor (NASICON)-forbindelsene frem som mulige alternativer for uorganiske faststoffelektrolytter. Bakgrunnen for mangel på kommersialisering av ulike faststoff-elektrolytter i dag er sammensatt; det gjenstår å løse flere utfordringer som  $\text{H}_2\text{O}$ -sensitivitet [11], dårlig kontakt med elektrodematerialer som medfører høy kontaktflateresistans [12], og treg kinetikk, for at faststoffelektrolytter skal kunne konkurrere med dagens flytende elektrolytter. Det finnes flere mulige angrepsvinkler for å finne gode løsninger, enten gjennom å modifisere kjente forbindelser (f.eks. gjennom doping, modifikasjoner av morfologi og overflater, etc.) eller ved å undersøke helt nye material-systemer. Lignende angrepsvinkler gjelder også for å løse utfordringer relatert til katodematerialer i NIB.



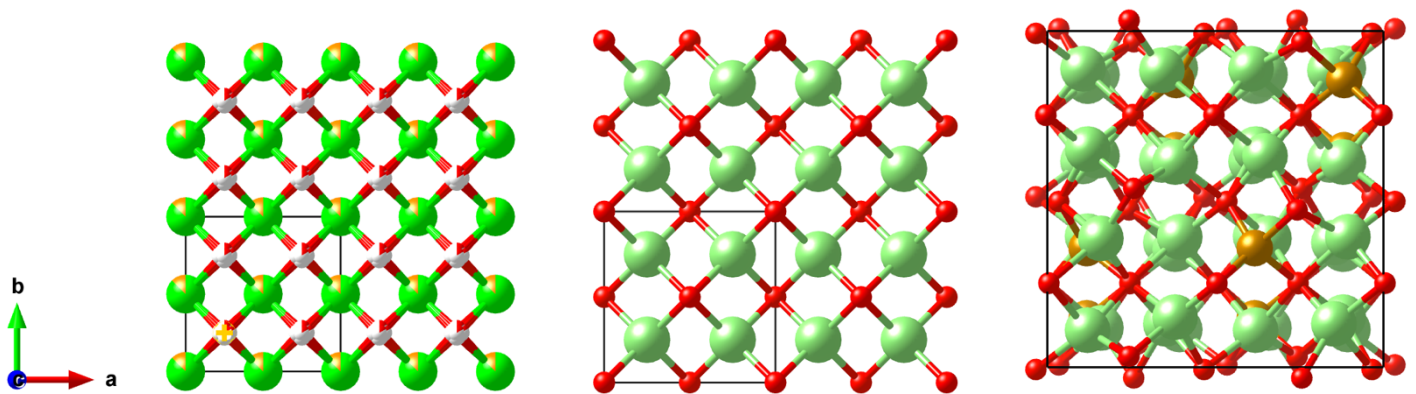
**Figur 1.1.5.** *Strukturer for to kjente faststoff-ioneledere. Strukturen til venstre er en variant av natriert  $\beta$ -alumina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ ), med to enhetceller i b-retning, og strukturen til høyre er NASICON-strukturen. Gule atomer tilsvarer Na i begge strukturene. Struktur-bildene er hentet fra [13].*

På grunn av natrium og litium sine lignende kjemiske egenskaper, er en betydelig del av forskning på mulige elektrode-materialer for NIB dedikert til forbindelser som allerede er testet med gode resultater i LIB. Eksempler på dette er både lagdelte  $\text{NaMO}_2$ -strukturer ( $M = \text{Co, Ni, Mn}$ ) og de polyanioniske fosfat-forbindelsene med kjemisk formel  $\text{NaMPO}_4$  ( $M = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$ ) [14]. Natrium-variantene av de lagdelte forbindelsene har større grad av variasjon i struktur enn litium-variantene. De ulike strukturene har alle utfordringer som dårlig syklingsliv på grunn av sammensetningsdrevne faseoverganger, eller innhold av giftige eller dyre grunnstoff [14]. Av de polyanioniske fosfatforbindelsene har  $\text{NaMPO}_4$  en annen stabil krystall-struktur enn  $\text{LiMPO}_4$ , kalt maricite, som også fremviser dårligere elektrokjemisk aktivitet enn Li-varianten [14]. I Na-ion-batterier er jern- og mangan-baserte prøyssisk blå-analoger undersøkt i elektrode-sammenheng, men her er det også utfordringer relatert til ledningsevne og syklingsstabilitet [15]. Det er funnet få kommersialiserbare katodematerialer som både utviser høy kapasitet ( $>100 \text{ mAh/g}$ ) og som er stabile over mange opp- og utladningscykluser, samtidig som det er billig og miljøvennlig [14]. Katode-materialer som inneholder jern er attraktive fra perspektivet av både pris og ikke-giftighet.

## 1.2 Tidligere arbeid

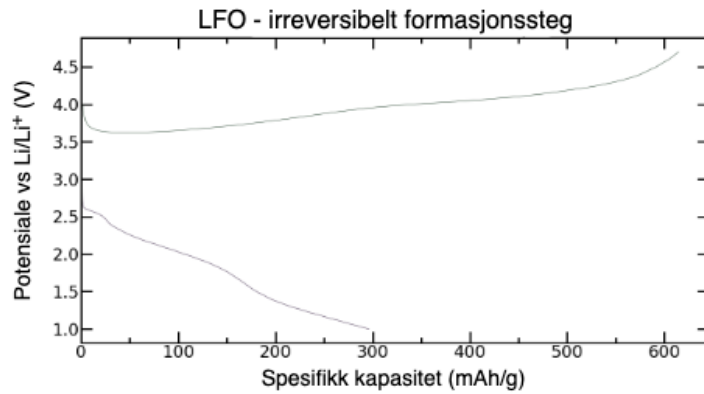
En rekke ulike forbindelser med en variant av antifluoritt-strukturen er tidligere undersøkt som katodematerialer i litium-ion-batterier. Det har vært forventet at strukturen er en god leder av litium-ioner med utgangspunkt i oksygen-ledningsevnen i stabilisert zirkona med fluorittstruktur, der oksygen-ionene har ekvivalente plasser med litium-ionene i antifluoritt-strukturen. Strukturene (fluoritt og antifluoritt) er presentert i figur 1.2.1.  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  (LFO),  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$  (LCO) og  $\text{Li}_6\text{MnO}_4$  (LMO) krystalliserer alle med defekt antifluorittstruktur, og har på grunn av sitt høye litium-innhold en tilsvarende høy teoretisk kapasitet. Den defekte antifluoritt-strukturen til LFO er en del av figur 1.2.1. Av de tre forbindelsene er kun LFO og LCO funnet å være elektrokjemisk aktive [16], og LFO er kanskje av størst interesse med bakgrunn i den teoretiske kapasiteten og innholdet av et svært tilgjengelig og ikke-giftig metall.



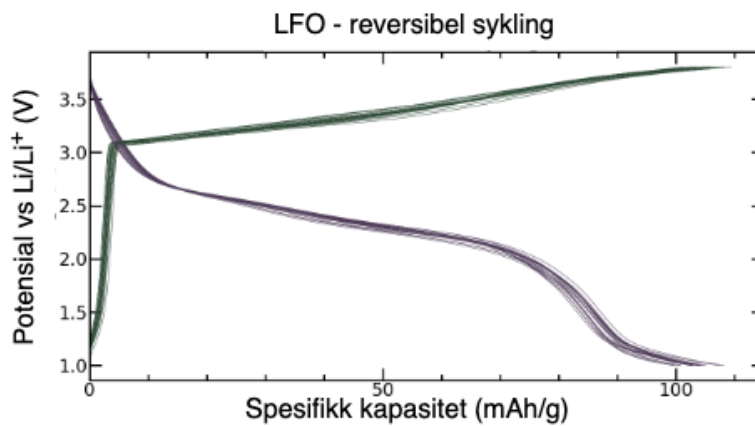


**Figur 1.2.1.** Til venstre er en  $2 \times 2 \times 2$  supercelle av fluorittstrukturen for  $Zr_{1-x}Mg_xO_{2-x}$  ( $Fm-3m$ , romgruppe 225), i midten en  $2 \times 2 \times 2$  supercelle av antifluorittstrukturen i  $Li_2O$  ( $Fm-3m$ , romgruppe 225), og til høyre en enhetcelle av en defekt variant av antifluorittstrukturen i  $Li_5FeO_4$  ( $Pbca$ , romgruppe 61). Struktur-bildene er hentet fra [13]. Røde atomer er oksygen.

LFO ble først rapportert av G. Demoisson og kolleger i 1971 [17], og er siden karakterisert elektrokjemisk som et mulig katodemateriale i litium-ion-batterier. Når forbindelsen sykles med en konstant strøm eksisterer to spennings-platå, illustrert i figur 1.2.2. Det første platået tillater reversibel sykling, men på det andre platået fører en irreversibel strukturell overgang til en struktur uten elektrokjemisk aktivitet. Sykles forbindelsen irreversibelt utviser den svært høy kapasitet på første syklus (584 mAh/g), men det følger et betydelig kapasitetstap på 60 % [18]. Det er rapportert om ulike reversible syklingsintervaller for LFO, der det skal være mulig å fjerne 0.5 litium [16], 1 litium [19] eller 1.2 litium [20] per formelenhet. Sykling av 1 litium og 1.2 litium per formelenhet tilsvarer en teoretisk reversibel kapasitet på henholdsvis 173 mAh/g og 200 mAh/g. Et eksempel på reversibel sykling av en halvcelle med LFO som katode er gitt i figur 1.2.3.



**Figur 1.2.2.** Galvanostatisk sykling av LFO, et irreversibelt formasjonssteg. Forsøket er utført av Rasmus Vester Thøgersen og figuren er brukt med tillatelse.



**Figur 1.2.3.** Galvanostatisk sykling av LFO i et reversibelt intervall/område. Forsøket er utført av Rasmus Vester Thøgersen og figuren er brukt med tillatelse.

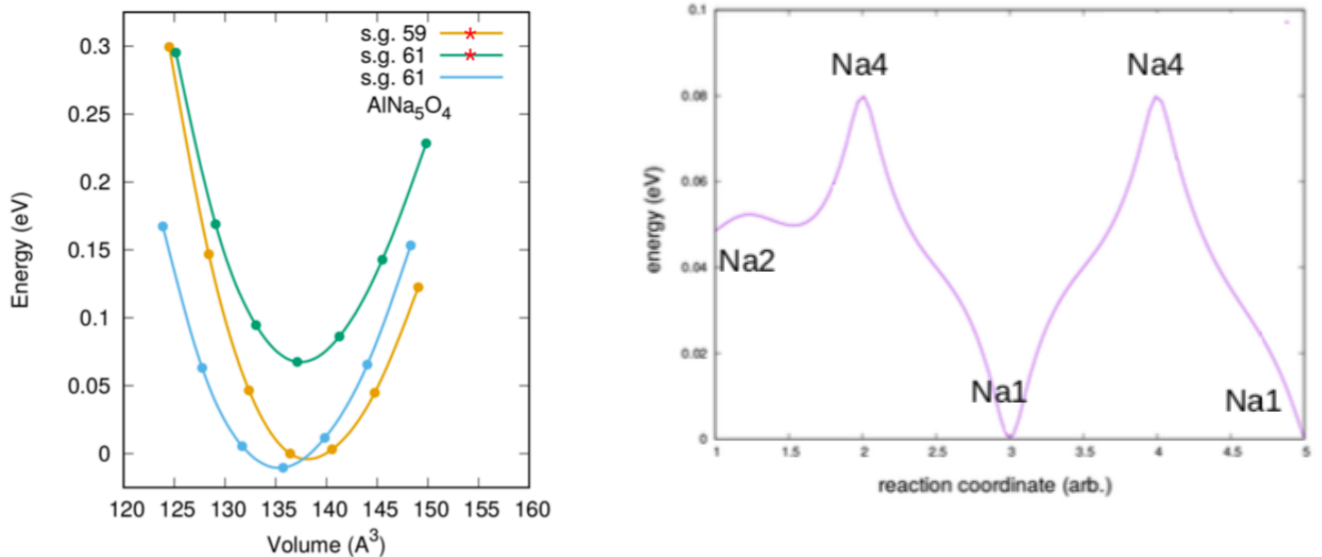
Det er forsøkt eksperimentelt å detaljert kartlegge strukturelle overganger og elektrokjemisk aktivitet i LFO når materialet sykles gjennom begge spennings-platåene i GS-kurven [21]. Resultatene fra studien viser at den elektrokjemiske aktiviteten ikke er begrenset til oksidasjon og reduksjon av jern, men at det også involverer oksygen – under oppladning virker dette å gjelde både oksidasjon av oksygen-ioner i gitteret, og dannelse av oksygenvakanser. Selv når syklet i det reversible området dannes oksygen-vakanser med påfølgende utgassing av oksygen. Utgassingene øker betydelig på det andre platået, og fører til den elektrokjemiske inaktive strukturen.

Det er også publisert teoretiske beregninger på defektformasjon og ledningsevnen av  $\text{Li}^+$  i LFO [22]. Studien predikerer at den mest energetisk gunstige intrinsiske defekten å danne i strukturen er en Li-Fe anti-site defekt, der Li og Fe bytter plass i gitteret. Energetisk sett følger deretter frenkeldefekter på Li-plass, som er dannelse en vakanse på Li-plass,  $v_{\text{Li}}$ , når ionet flytter seg til en interstitiell plass,  $\text{Li}_i^*$ . Vakanser på Li-plasser er med på å skape en tre-dimensjonal diffusjonsrute for ionene, men energien for å danne de (0.85 eV/defekt) er en begrensende faktor for diffusjon.

Sammenlignet med Li-variantene eksisterer det svært få publikasjoner på de analoge Na-forbindelsene, både eksperimentelle og teoretiske, i henhold til syntese, samt strukturell- og elektrokjemisk karakterisering. Viktige faglige bidrag ble gjort av Hoppe og kolleger på 70- og 80-tallet for syntese og strukturell karakterisering av forbindelsene med kjemisk formel  $\text{Na}_5\text{MO}_4$ , med  $M = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{og Ga}$  [23-25], som ekvivalent med litium-variantene krystalliserer med en defekt antifuoritt-struktur. Det foreligger noe arbeid på  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  (NFO), som først ble beskrevet i 1978, da forbindelsen ble rapportert mulig å lage faserent med faststoff-syntese. I samme tidsperiode har Barker og kolleger publisert arbeid gjort på natrium-aluminium-oksygen systemet [26, 27], relatert til ulike synteseruter og strukturbestemmelse av forbindelsene. Den mest natrium-rike forbindelsen i systemet som er rapportert, er  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$  (NAO). Eksperimentelt oppnådde Barker og kolleger faserent NAO ved syntese i flytende natrium-metall [26]. Heller ikke Li-varianten av NAO er studert i vesentlig grad, men det eksisterer noen publikasjoner for substituerte varianter undersøkt for bruk i batterier [28-30], både som elektrode og som faststoff-elektrolytt. I motsetning til litium-variantene er ingen av natrium-forbindelsene kjent å være undersøkt eksperimentelt i relasjon til batterier, kun gjennom beregninger.

Ved forskningsgruppen NAFUMA har Federico Bianchini gjort beregninger på NAO, og det er foreslått at forbindelsen kan krystallisere i tre ulike strukturer, der kun en av de er kjent eksperimentelt fra tidligere gjennom Barker og kolleger. Den kjente strukturen er den som er beregnet mest stabil av de tre polymorfene. Videre gjorde Bianchini beregninger på vakanseformasjon og vakanssemigrasjon på natriumplasser, og resultatene viser lav aktiveringsenergi for hopp mellom natrium-plasser, 0.03 eV - 0.08 eV, som antyder at forbindelsen egner seg i applikasjoner der ione-ledning av natrium er essensielt. Dataen er

illustrert i figur 1.2.4. Beregningene på dynamikk i NAO er gjort med nudged elastic band (NEB) metoden, der bevegelse av kun et  $\text{Na}^+$ -ion mellom ellers tomme Na-plasser i strukturen undersøkes. Dette er en som er forenklet beregnings-metode ment for screening, og aktiveringsenergien er derfor antatt å være svært underestimert.



**Figur 1.2.4.** Beregninger utført av Federico Bianchini på strukturstabilitet hos ulike NAO-strukturer (t.v.). Rød stjerne på strukturen viser til at den ikke er vist å eksistere eksperimentelt. Figuren til høyre viser energibarrieren mellom de ulike natrium-plassene i strukturen. Figurene er brukt med tillatelse fra Federico Bianchini.

Beregninger på NFO er utført av Rasmus Vester Thøgersen og kolleger [31] på batterigruppen til NAFUMA. De foreslår at NFO er både dynamisk og mekanisk stabil i den defekte antifuorittstrukturen, som er beskrevet for NFO og NAO i tidligere publikasjoner. Beregningene predikerer også god ione-diffusjonen av natrium. Videre er det funnet et svært lovende data relatert til forbindelsens egenskaper som et katodemateriale. Til tross for at LFO tidligere er testet i batterier, og det har vært en trend å teste velkjent fungerende katodematerialer for LIB i NIB, eksisterer det ingen kjente data som kan verifisere beregningene i praksis.

## 1.3 Tema for masteroppgaven

Primærmålet med forskningsprosjektet er å utvikle en synteserute til de to lite studerte forbindelsene NAO og NFO, for deretter å karakterisere egenskaper relatert til mulig bruk i natrium-ion-batterier. Syntesene er tenkt gjennomført ved faststoff-syntese under inerte betingelser, selv om metode ikke er beskrevet å ha gitt fase-rene produkter av NAO tidligere. Årsaken til dette bedre kontroll på eventuell dannelse av uønskede biprodukter, som for eksempel karbonater. Gjennom bruk av ulike karakteriseringsmetoder skal man oppnå detaljert innsikt i krystallstruktur og i lokal struktur, og betydning for ione-transport og elektrokjemiske egenskaper hos forbindelsene. Struktur-karakteriseringen vil baseres på data fra røntgen-diffraksjon (XRD) målt på egne instrumenter og ved synkrotronkilden ESRF i Grenoble, mens informasjon om lokal struktur vil innhentes via kjernemagnetisk resonans (NMR). Videre vil NMR være et viktig verktøy for å studere mulig dynamikk og ione-transport. Elektrokjemiske egenskaper hos forbindelsene vil karakteriseres gjennom å bygge halvceller og undersøke disse med galvanostatisk sykling (GS). Arbeidet er i stor grad motivert av tidligere modelleringsarbeid i forskningsgruppen som ledd i jakt på nye Li-/Na-ioneledende krystallinske forbindelser. De valgte forbindelser har tidligere blitt lite undersøkt, spesielt med hensyn på elektrokjemi og transportegenskaper, trolig på grunn av utfordringer relatert til syntese.



## 2 Teori

### 2.1 Batterier

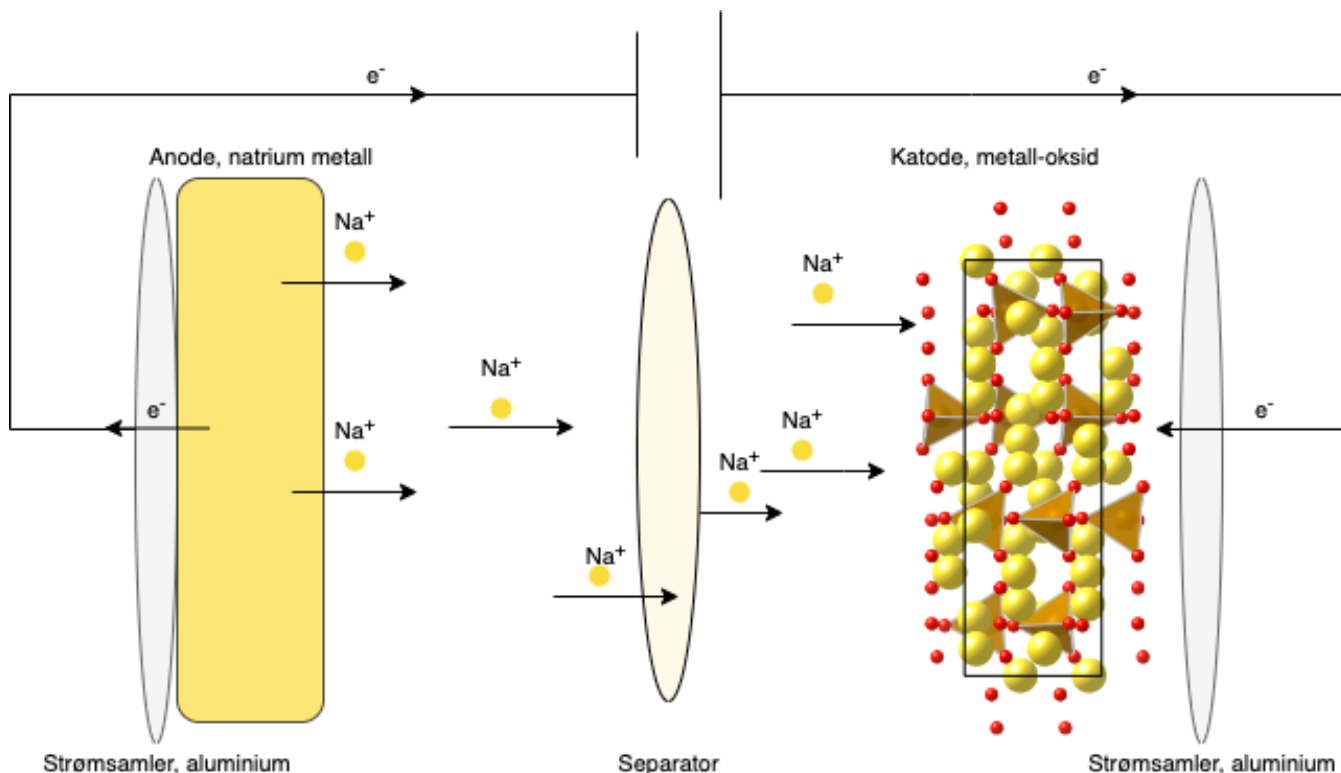
Hovedkomponenten i et batteri er den elektrokjemiske cellen. Et kommersielt batteri kan inneholde en eller flere elektrokjemiske celler, koblet i serie eller i parallell, omgitt av et deksel og eventuelle sikkerhetselementer. Det er i cellen det skjer en omdannelse mellom kjemisk og elektrisk energi. I de følgende kapitlene gjennomgås sentrale prinsipper for hvordan disse fungerer, og deretter beskrives parameter og egenskaper som er viktige for å karakterisere batteriets funksjon og tilstand. På grunn av deres sentrale rolle i oppgaven, avsluttes delen med en mer detaljert gjennomgang av materialer for katoder og faststoffelektrolytter.

#### 2.1.1 Hvordan fungerer et ione-batteri

Den elektrokjemiske cellen består av to elektroder, ofte referert til som anode og katode<sup>1</sup>. De to elektrodene er på hver sin side i kontakt med en strømsamler gjennom et elektrisk ledende karbon-nettverk, og de er adskilt fra hverandre av en elektrolytt. Elektrolytten kan være flytende, eller fast: en flytende elektrolytt består av en blanding organiske løsemidler, kationer løst fra et salt og additiver for å forbedre batteriytelsen og -sikkerheten. Er elektrolytten flytende må cellen inneholde en separator som skiller elektrodene fysisk og elektronisk. Om elektrolytten er et fast stoff, vil den alene sørge for både ione-ledning mellom elektrodene, samt fysisk og elektronisk adskillelse av dem.

---

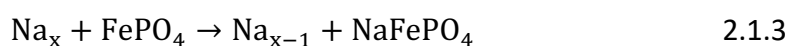
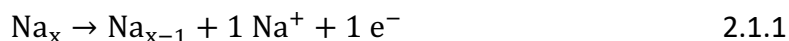
<sup>1</sup> Navngivningen har en historisk bakgrunn: da det kun eksisterte primærbatterier ble elektrodene navngitt etter hvor det skjedde en reduksjon, ved katoden, og hvor det skjedde en oksidasjon, ved anoden, da batteriet var i bruk. Disse benevnelsene brukes enda for sekundærbatterier, til tross for at begge prosessene finner sted ved begge elektrodene, avhengig av om batteriet lades opp eller ut.



**Figur 2.1.1.** Skjematisk fremstilling av en elektrokjemisk celle koblet til en ytre krets. Bevegelsen på elektronene og ionene er gitt for en utladningsprosess. Skissering av ledende karbonnettverk og elektrolytt er utelatt. Strukturen i katoden er hentet ved bruk av [13].

Når et batteri lades ut, er det koblet på en ytre krets med en last, som illustrert i figur 2.1.1. I et fullt oppladet natrium-ion-batteri vil anoden være full av natrium, mens katode-strukturen på sin side har mange ledige plasser til natrium. Når den ytre kretsen tilkobles vil cellespenningen fungere som en drivkraft for bevegelse: fra anoden beveger et elektron seg til strømsamleren og ut i den ytre kretsen, samtidig som et natrium-ion løses ut i elektrolytten og beveger seg mot katoden. På sin side mottar katoden et elektron fra den ytre kretsen, som ladningskompenserer et natrium-ion som diffunderer fra elektrolytten til en stabil posisjon i krystallstrukturen. Denne prosessen fortsetter til alle tilgjengelige natrium-plassene i katode-strukturen er fylt, og batteriet er utladet. Et spesifikt kjemisk eksempel på dette kan være en halvcelle med anode av metallisk natrium, som typisk benyttes under eksperimenter for å studere den motsatte elektroden, og en katode av  $NaFePO_4$ . Den kjemiske reaksjonen på anoden er beskrevet i likning 2.1.1, og den på katoden i likning 2.1.2. Totalreaksjonen er gitt i likning 2.1.3.





## 2.1.2 Batteriegenskaper og -karakteristikk

Ytelsen til et batteri kan karakteriseres med ulike parametere, hvorav spesielt fire er sentrale; kapasitet, effekt, spenning og energi. Sammenhengen mellom disse er definert i likningene 2.1.4, 2.1.5 og 2.1.6.

$$E = U \cdot C \text{ (spenning} \cdot \text{kapasitet = energi)} \quad 2.1.4$$

$$P = U \cdot I \text{ (spenning} \cdot \text{strøm = effekt)} \quad 2.1.5$$

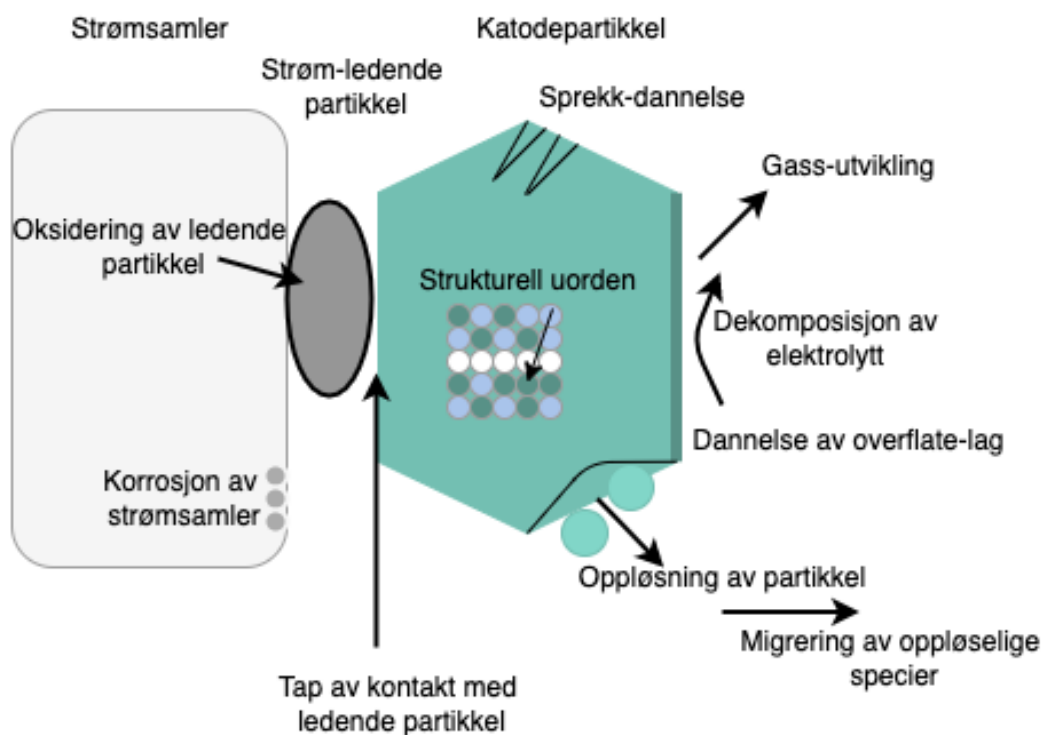
$$E = P \cdot t \text{ (effekt} \cdot \text{tid = energi)} \quad 2.1.6$$

$U$  er definert som spenning oppgitt i V,  $C$  er kapasitet oppgitt i Ah,  $E$  er energi oppgitt i Wh,  $P$  er effekt oppgitt i W,  $t$  er tid oppgitt i timer og  $I$  er strøm oppgitt i A.

Batteriets kapasitet beskriver mengden elektrisk ladning det kan lagre. Kapasiteten er avhengig både av typen aktivt materiale, og mengden av det, og ofte brukes kapasitet per masseenheter (spesifikk kapasitet) eller per volumenhet. Dette gjør det enklere å sammenligne ulike elektrodematerialer. Effekten til batteriet sier noe om hvor raskt det kan levere energi. Energi er evnen til å utføre arbeid, og på samme måte som kapasitet oppgis det typisk per masseenheter (spesifikk energi) eller per volumenhet (energitetthet).

De karakteristiske batteriegenskapene holder ikke konstante verdier gjennom batteriets levetid. Vi ser endringer både ved bruk og ved lagring, som kommer av reaksjoner mellom de ulike materialene som er i kontakt med hverandre inne i den elektrokjemiske cellen. Vanligvis

vil disse føre til tap av kapasitet og en økning i indre resistans, og hastigheten på endringene vil typisk øke med økt temperatur. Et viktig eksempel på en slik reaksjon, som også er svært relevant for natrium-ion-batterier, er dannelse av overflatelag på elektrodepartikkelen<sup>2</sup>. Dannelsen av dette skjer fordi elektrolytten går gjennom en reduksjons-reaksjon ved anoden eller en oksidasjons-reaksjon ved katoden, som forårsaker dannelse av et fast lag om elektrodepartikkelen. Over tid kan dette laget øke i tykkelse, og fordi de aktive ionene i batteriet er en del av forbindelsene som dannes, reduseres kapasiteten. Økt tykkelse på overflate-lagene øker massetransport-resistansen når katoden sodieres eller desodieres. Andre effekter vil også påvirke batteriets karakteristikk over tid; et sammendrag av en rekke slike er gitt visuelt i figur 2.1.2.



**Figur 2.1.2.** Degraderingseffekter som kan oppstå på katode-siden i et ion-batteri.

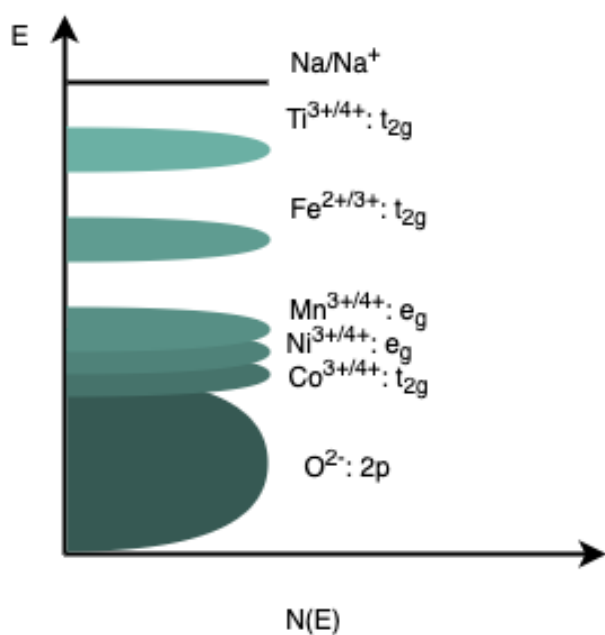
<sup>2</sup> Kalles Solid electrolyte interface på engelsk og forkortes typisk til SEI.

### 2.1.3 Materialer for katoder og faststoffelektrolytter

De karakteristiske egenskapene til et batteri bestemmes i stor grad av egenskapene til materialene som bygger opp den elektrokjemiske cellen. De ulike komponentene, som anoden, katoden og elektrolytten, har ulike oppgaver, og det stilles dermed ulike krav til materialene de er laget av. Variasjon i egenskaper, og kjemisk oppbygning hos materialene som velges vil virke inn på cellespenning, vekt, kapasitet, sikkerhet og levetid. Hva batteriet skal brukes til bestemmer ofte hva vi ønsker fra de ulike materialene. Batterier til bærbar elektronikk bør inneholde lette og billige materialer, mens for batterier brukt i stasjonære lagringsparker ønsker man lav pris per kWh strøm som kan leveres gjennom batteriets levetid - vekten til batteriet vil da spille mindre rolle. I alle applikasjoner ønsker vi høy sikkerhet, og det er generelt ønsket at prosesser brukt både for utvinning og prosessering av råstoffer er miljøvennlige, og dette får i dag et stadig større fokus i forskning og utvikling av nye batterimaterialer. Da forskningsprosjektet i all hovedsak skal omhandle et katode-materiale og en faststoff-elektrolytt, vil kun disse gjennomgå i henhold til et oppladbart Na-ion-batteri.

Per i dag inneholder de fleste ion-batterier en flytende organisk elektrolytt, og en separator. Faststoff-elektrolytter vil kunne ta over oppgavene til begge komponentene, og må derfor kunne lede ioner frem og tilbake mellom anoden og katoden, samtidig som de skilles fysisk og elektrisk for å unngå kortslutning. For at et fast stoff skal utvise god ioneledning, må det ha ledige plasser i krystallstrukturen som ionene kan bevege seg mellom, enten vakanser eller interstitielle plasser. Det er også fordelaktig at energibarrieren for hopp mellom plassene er lav, slik at ionene kan bevege seg med enkelhet. Barrierehøyden avhenger av vekselvirkningene mellom skjelett-strukturen og natrium-ionene; den er altså strukturavhengig. Samtidig som ioner skal kunne bevege seg med enkelhet, må forbindelsen være elektrisk isolerende, slik at elektroner kun kan bevege seg i den ytre kretsen. Dette kan vi oppnå ved å ikke ha noen ledige elektroniske tilstander i det høyeste okkuperte energinivået, og et stort båndgap. Forskning på faststoffelektrolytter har vist at ulike materialgrupper kan kombinere disse egenskapene; det finnes eksempler på oksider, hydrider, halider, sulfitter og organiske polymerer som kan operere ved ulike temperaturer. Uorganiske faste stoffer er typisk stabile over et betydelig stort temperatur-intervall, noe som gir en sikkerhetsfordel i relasjon til mulige termiske hendelser.

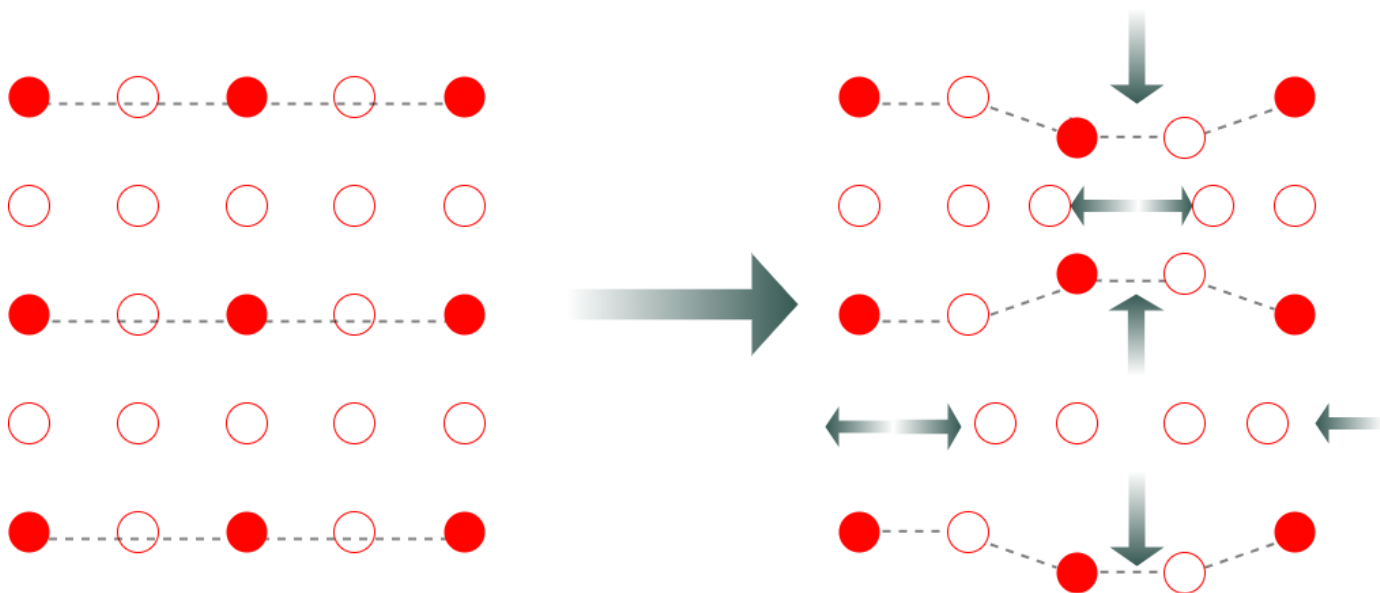
Elektroden som mottar elektroner og ioner under utladning kaller vi gjerne for katode. Den reversible kapasiteten til batteriet er relatert til hvor mye natrium vi kan trekke ut av katodens struktur under oppladning, uten at vi opplever et strukturelt sammenbrudd eller ikke-reversible strukturelle overganger til strukturer uten elektrokjemisk aktivitet. Når det trekkes ioner ut av katode-strukturen dannes vakanser ionene kan diffundere mellom, og det er en fordel om aktiverings-energien for hopp mellom de krystallografiske plassene legger til rette for god bevegelse. Katode-materialet må også kunne lede elektroner, og inneholde et redoks-aktivt ion for at de elektrokjemiske reaksjonene skal finne sted. Cellespenningen i batteriet er relatert til ulikheten i spenning hos anoden og katoden, som påvirkes av energien knyttet til å plassere et natrium-ion inn i elektrodestrukturen. I figur 2.1.3 vises den relative energien til ulike redoks-par som ofte benyttes i katoder, hvor deres posisjon i forhold til  $\text{Na}/\text{Na}^+$  sier noe om cellespenningen som er mulig å oppnå. I NIB er denne energien typisk mindre enn i LIB, og den påvirkes av forbindelsens atomarrangement, og hvilke typer atomer den består av.



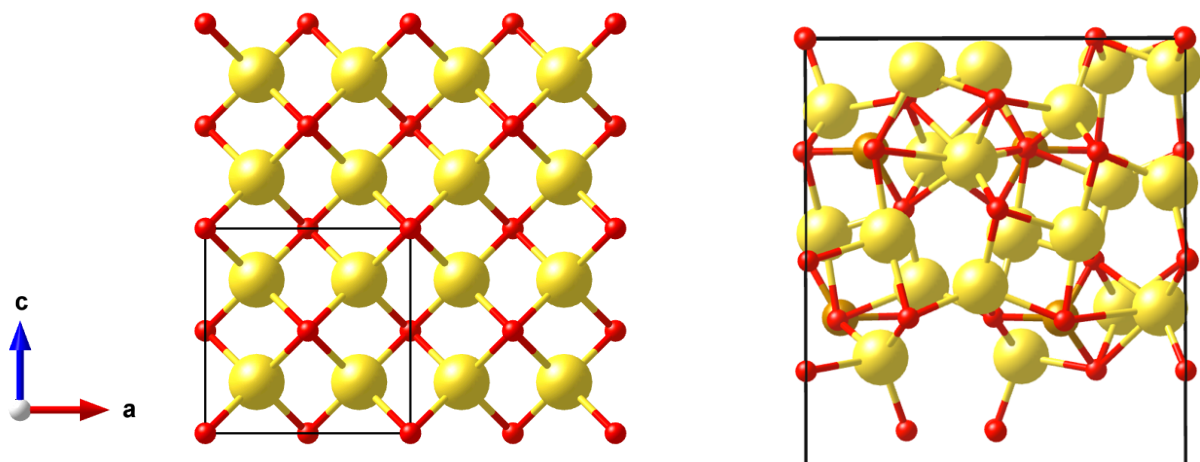
**Figur 2.1.3.** Energi mot tilstandstetthet for noen vanlige redoks-par benyttet i katodematerialer. Figuren viser kun deres relative plassering ift toppen av oksygen sitt 2p-bånd.

## 2.2 Materialsystemet $\text{Na}_5\text{MO}_4$ ( $M = \text{Al}, \text{Fe}$ )

Beregninger gjort på NFO og NAO har vist at forbindelsene kan krystallisere i flere ulike strukturer, som alle er ulike varianter av antifluoritt-strukturen [31]. Eksperimentelt er de kun funnet i en variant, navngitt  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$  ( $Pbca$ , romgruppe 61) av Thøgersen og kolleger. De beskriver strukturen som en deformert  $2 \times 1 \times 4$ -supercelle av  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $Fm\text{-}3m$ , romgruppe 225), som har den ideelle antifluoritt-strukturen. I den ideelle antifluorittstrukturen er  $\text{O}^{2-}$  anionene pakket i kubisk tettteste kulepakking, og  $\text{Na}^+$  opptar alle tetraeder-hull i strukturen. I  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$  erstattes et  $\text{Na}^+$  med et  $\text{Fe}^{3+}$  i hver oktant av enhetcellen, og to  $\text{Na}^+$ -vakanser ( $v'_{\text{Na}}$ ) følger som ladningskompensasjon. Når  $\text{Fe}^{3+}$  og  $v'_{\text{Na}}$  introduseres i strukturen, oppstår en deformasjon i under-strukturen av oksygen-anioner fra den ideelle tettteste kulepakkingen i form av alternerende depresjon og ekspansjon for hver oktant. Dette er ikke funnet å skje i Li-variantene. Avviket er skissert i figur 2.2.1. I strukturen er metall-oksygen tetraedrene fullstendig isolerte fra hverandre, og betegnes som  $\text{MO}_4^{5-}$  -anioner. Strukturen har fem ulike krystallografiske natrium-plasser, som varierer noe i båndlengde og -vinkel mellom natrium og oksygen. I figur 2.2.2 sammenlignes den perfekte antifluoritt-strukturen med den defekte antifluorittstrukturen til  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ .

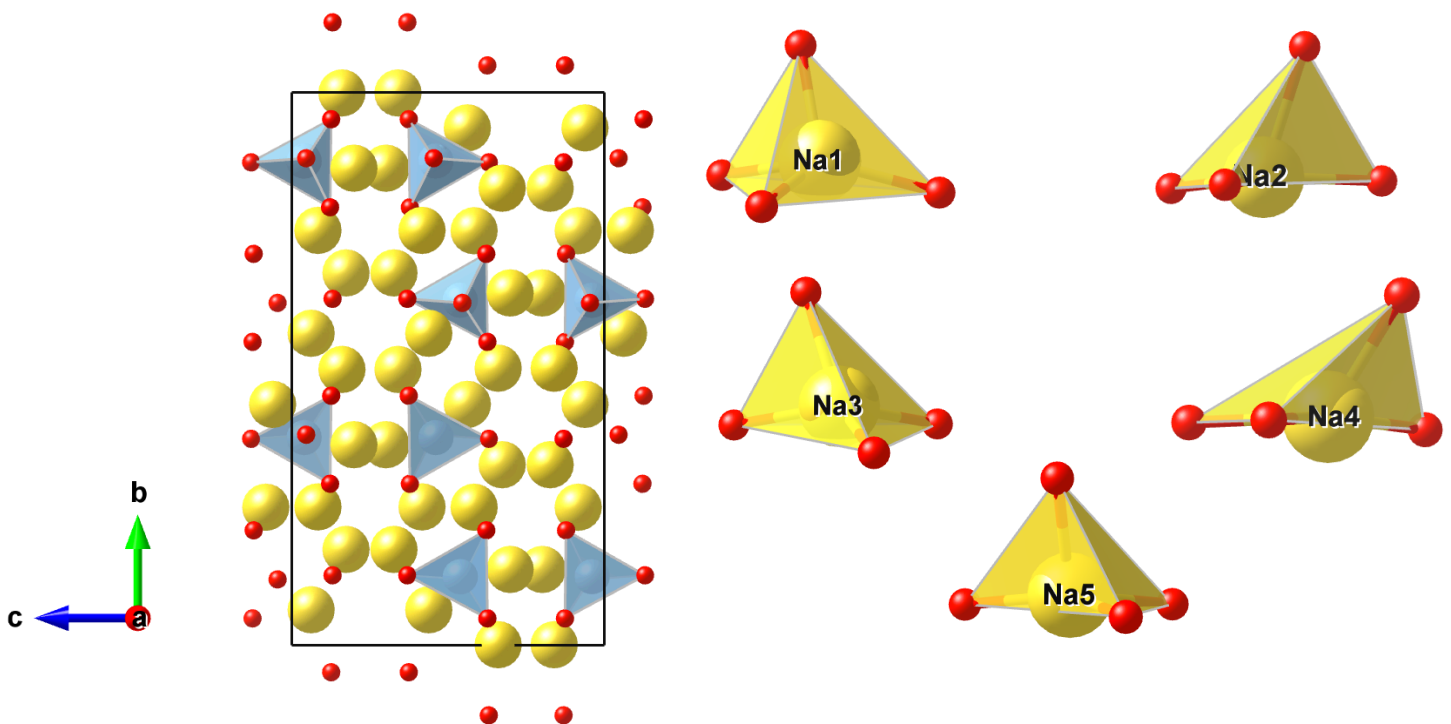


**Figur 2.2.1.** En skjematisk fremstilling av avviket på anion-subgitteret fra den perfekte antifluoritt-strukturen, til  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ strukturen. Figuren er tilpasset fra [31].



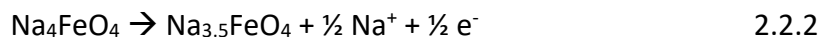
**Figur 2.2.2.** Strukturen til høyre er en  $2 \times 2 \times 2$  super-celle av antifluorittstrukturen,  $\text{Na}_2\text{O}$ , og strukturen til venstre er en  $1 \times 1 \times 1/2$  celle av den defekte antifluoritt-strukturen til  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ . Struktur-bildene er hentet fra [13].

Tidligere arbeider av Barker og kolleger rapporterer at NAO ikke oppnås som et faserent produkt gjennom faststoff-syntese [26, 27]. Forsøk gjort med  $\text{Al}_2\text{O}_3$  og  $\text{Na}_2\text{O}$  som forløpere, i et støkiometrisk 5:1 forhold mellom natrium og aluminium, resulterte i et produkt med urenheter av  $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ , og en ukjent fase navngitt X. Natrium-forløperen ble rengjort med vakuum-destillasjon for å fjerne urenheter av metallisk natrium. Gruppen gjennomførte dessuten syntese i flytende natrium, der NiO ble brukt som oksygenkilde. Produktet fra denne syntesen bestod av NAO uten forurensninger fra andre forbindelser i natrium-aluminium-oksygen systemet, men prøven inneholdt urenheter av nikkell-metall. Fra røntgendiffraksjonsdata ble NAO bestemt å krystallisere i den tidligere beskrevne  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen, med gitterkonstanter  $a = 5.894 \text{ \AA}$ ,  $b = 17.870 \text{ \AA}$  og  $c = 10.095 \text{ \AA}$ . Bindingslengden Na-O i de ulike tetraedrene varierer mellom  $2.213 \text{ \AA}$  og  $2.550 \text{ \AA}$ . Det er en krystallografisk plass for Al i NAO, og de tetraedriske aluminat-anioner,  $\text{AlO}_4^{5-}$ , har bindingsvinklene mellom  $106.7^\circ$  og  $111.9^\circ$ . NAO er beskrevet å være svært hygroskopisk i luft. Krystalstrukturen til NAO, og de ulike isolerte Na-O tetraedrene er vist i figur 2.2.3.



**Figur 2.2.3.** Strukturen en enhetcelle av strukturen til NAO (t.v.) og de ulike Na-O tetraedrene (t.h.). Struktur-bildene er hentet fra [13].

Hoppe og kolleger fremstilte NFO suksessfullt gjennom faststoff-syntese [23], med rent  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  som forløpere. Oppvarming ble gjort under Ar-atmosfære, på  $550^\circ\text{C}$  i syv dager. Produktet er beskrevet som faserent. Gitterparameterne er bestemt til  $a = 10.33 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.97 \text{ \AA}$ , og  $c = 18.08 \text{ \AA}$ . Disse prøvene ble i likhet med NAO-prøvene fra Barker og kolleger beskrevet som svært hygroskopiske. Teoretiske beregninger av ioneledningsevnen i  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen gjort av Thøgersen og kolleger i [31] viser transport av natrium-ioner mellom fylte Na-plasser og interstitielle plasser, med en barriere på  $0.364 \text{ eV}$ . Dette er basert på NEB-beregninger. For NFO er det beskrevet to mulige desodieringsintervaller der forbindelsen er stabil; i det først predikeres det at det kan fjernes et natrium per formelenhet, til  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ , og deretter kan et halvt natrium per formelenhet fjernes slik at man står igjen med  $\text{Na}_{3.5}\text{FeO}_4$ , slik angitt av reaksjonslikningene:



Fjerningen av natrium fra strukturen fører til en ytterligere forvrengning av oksygen-subgitteret, og fasene har en triklin ( $P-1$ , romgruppe 2) og en monoklin ( $P2_1$ , romgruppe 4) symmetri som begge er relatert til den originale  $\gamma$ - $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen. Det er forutsett at disse to syklingsintervallene er reversible, noe som gir en teoretisk reversibel spesifikk kapasitet på 171.23 mAh/g. Videre desodiering er antatt å føre til en irreversibel strukturell overgang til en struktur uten elektrokjemisk aktivitet, der oksygen-frigjøring favoriseres, slik som tidligere er sett for tilsvarende litium-baserte forbindelser.

## 2.3 Syntese

### 2.3.1 Faststoff-syntese/kerammetoden

Faststoff-syntese er en relativt enkel metode, i den forstand at den hverken krever mye utstyr eller mange steg, og tar utgangspunkt i mekanisk blanding av to eller flere faste stoffer for å danne et produkt. Metoden har visse utfordringer, som at faste stoffer ofte er lite reaktive, at tilgjengeligheten på overflateareal der reaksjonene kan skje er begrenset, og at massetransport for å danne produkter en diffusjonsbetinget. Dette er begrensninger som til en viss grad er mulig å redusere, dels overkomme, ved å velge reaktive forløpere og sørge for å øke overflate- og kontaktflateareal ved å mortre forløperne godt sammen og presse de til en tablett med lav porøsitet.

Reaksjonen baserer seg i stor grad på diffusjon av atomer, som skjer mot en gradient i konsentrasjon. Dette er beskrevet i Fick's første lov, som er gitt ved:

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad 2.3.1$$



der  $j$  er fluksen av atomer oppgitt i mol  $m^{-2} s^{-1}$ ,  $D$  er diffusjonskoeffisienten i  $m^2 s^{-1}$ ,  $C$  er konsentrasjon i mol og  $x$  er avstand i m. Det negative fortegnet kommer av at atomene beveger seg fra høy til lav konsentrasjon. Diffusjonen av atomer i faste stoffer skjer typisk via vakanser, eller langs overflater og korngrenser. Det er trege, termisk aktiverte prosesser, og faststoff-syntese krever ofte temperaturer opp mot  $1000^{\circ}C$  for å øke diffusjonshastighet og reaktivitet. Den høye temperaturen kan imidlertid legge til rette for uønskede reaksjoner med digelmaterialet, og dermed kontaminasjon av produktene.

## 2.4 Karakterisering

Karakteriseringsdelen har som mål å gi en innføring i karakteriseringsmetodene benyttet i arbeidet, og deres fysiske eller kjemiske bakgrunn. Det er lagt størst vekt på teorien bak faststoff NMR, da denne metoden er den mest uvanlige å benytte seg av, og en god innføring er nødvendig for diskusjon av resultatene.

### 2.4.1 Røntgenkarakterisering (XRD)

Røntgendiffraksjon (XRD) er en sentral metode for karakterisering av den gjennomsnittlige, periodiske strukturen til krystalline, faste stoffer. Metoden baserer seg på analyse av elektromagnetiske bølger med bølgelengde i røntgen-området spredt av krystallplan i prøvens struktur.

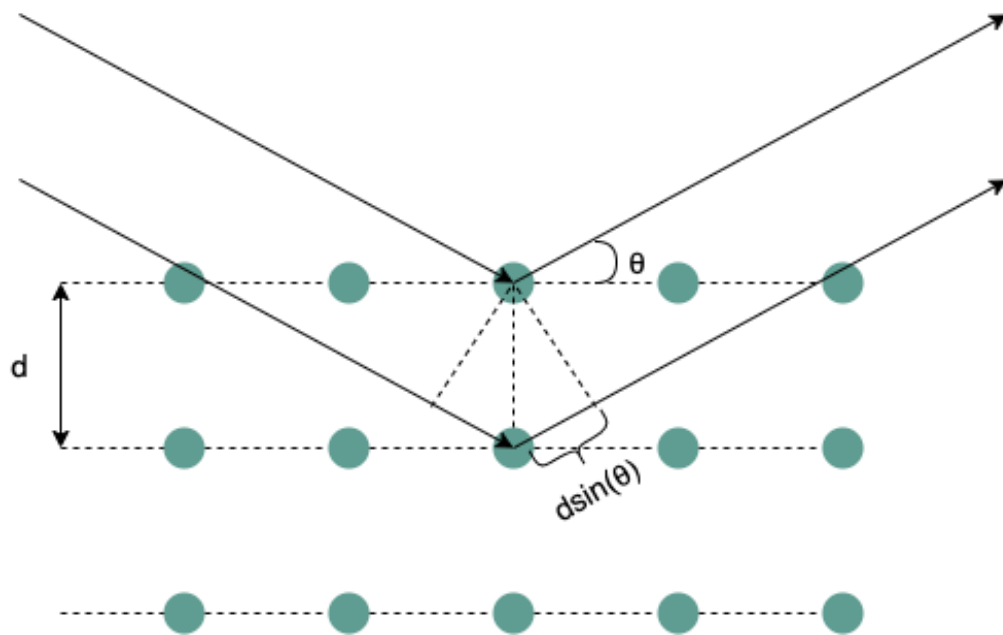
Det finnes ulike kilder for røntgen-strålingen til bruk i XRD-eksperimenter. I små-skala laboratorier benyttes typisk karakteristiske røntgen-stråler fra et metall, ofte kobber eller molybden, som produseres i instrumentet ved at en metall-prøve bombarderes med elektroner og deretter emitterer stråling som kan monokromatiseres, og fokuseres på en prøve. En svært avansert strålekilde finnes ved storskala synkrotronanlegg. En synkrotron består av en partikkelakselerator som leverer partikler, normalt elektroner, til en sirkulær lagrings-ring og derigjennom til strålelinjer koblet til eksperimentelle stasjoner. I lagringsringen avbøyes elektronstrålen ved hjelp av magnetfelter. Den periodiske endringen i retning fører til emittering av energi, som på grunn av elektronenes høye hastighet har bølgelengde i

røntgen-området. Strålene emitteres mot strålelinjer der de benyttes til diffraksjon, spektroskopi og avbildning. Spesialiserte speil eller krystall-optiske komponenter velger ut en ønsket bølgelengde, og fokuserer strålen på en prøve. Bølgelengden er typisk mellom 2 Å og 0.1 Å, som tilsvarer en energi mellom 5 og 120 keV. Synkrotron-kilder er overlegene konvensjonelle kilder til stråling på grunn av den høye fluksen av fotoner (høy brightness), som gir mulighet for bruk av komponenter og detektorer med høy romlig, energimessig og tidsmessig oppløsning. Strålelinjene er også designet slik at det er mulig å oppnå et svært godt signal-til-støy forhold, eller svært redusert instrumentell induert linjebredde i diffraktogrammene. Uavhengig av hvordan strålingen produseres, er prinsippene bak hvordan eksperimentet fungerer og tolkningen av pulverrøntgendiffraksjonsdata tilsvarende hva som er beskrevet for hjemmelaboratoriet.

Når en krystallin prøve bestråles av elektromagnetiske bølger med bølgelengde sammenlignbar med atomære avstander i prøven, vil bølgene gjennomgå koherent elastisk spredning fra atomplan i strukturen. Sammenhengen mellom spredningsvinkel, strålens bølgelengde og planavstand i krystallen er gitt av Braggs lov,

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad 2.4.1$$

der  $d$  planavstand for et gitt krystallplan,  $\theta$  er vinkelen bølgen treffer planet med,  $\lambda$  er strålingens bølgelengde og ved konstruktiv interferens mellom spredte bølger er  $n$  et heltall. Loven er også illustrert i figur 2.4.1. Et pulverrøntgendiffraktogram viser signalintensitet plottet mot spredningsvinkel  $2\theta$ , og utgjør et fingeravtrykk for en gitt forbindelse. Dette er fordi variasjoner i struktur og sammensetning av grunnstoff gir utslag på antall refleksjoner, deres posisjon, og deres relative intensiteter.



**Figur 2.4.1.** Braggs lov. Linjene med piler representerer bølgenes retning.

Refleksjonenes posisjon,  $2\theta$ , er bestemt av avstanden mellom krystallplanene bølgen spres fra, og av strålingens bølgelengde. I en ideell struktur vil konstruktiv interferens kun oppstå på en spesifikk vinkel, og forbreddning av en refleksjon kan være en konsekvens av ikke-uniform tøyning i strukturen, eller av at krystallittene i pulverprøven er svært små. Intensiteten til refleksjonene kan relateres til atomene i enhetcellen og deres posisjoner, gjennom strukturfaktoren,  $F_{hkl}$ . Om enhetcellen inneholder mer enn et atom, oppstår et fenomen kalt for struktur-relatert utsløkking, fordi det skapes interferens mellom atomer i ulike plan. Diffraksjonsintensiteten til et plan kan beregnes gjennom strukturfaktoren,  $F_{hkl}$ :

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp [2\pi i (hx + ky + lz)] \quad 2.4.2$$

der  $f_n$  er den atomære spredningsfaktoren tilhørende atom  $n$ ,  $N$  er antall atomer i enhetcellen,  $h$ ,  $k$  og  $l$  refererer til et  $hkl$ -plan, og  $x$ ,  $y$ , og  $z$  refererer til atom-posisjonen for et atom i enhetcellen. Den atomære spredningsfaktoren kvantiserer spredningsintensiteten for et gitt atom. Signalenes posisjon, bredde og intensitet kan alle påvirkes av instrumentelle faktorer. Informasjonen om prøvens struktur kan hentes ut ved å gjøre en tilpasning av et beregnet

diffraktogram, til et eksperimentelt. Dette kan gjøres gjennom Rietveld-metoden, som beskrives nedenfor.

Rietveld-tilpasning ble først beskrevet av Hugo Rietveld i 1969 [32]. Metoden baserer seg på at et eksperimentelt diffraktogram sammenlignes med en teoretisk modell gjennom et visst antall parameter. Tilpasningen gjøres ved å variere slike parametere, enten strukturelle eller instrumentelle. De strukturelle inkluderer enhetcelledimensjoner ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ), atomkoordinater, okkupasjonstall (fyllingsgrad for en gitt Wyckoff-plass), forflytningsparametre (temperaturfaktorer), men også tøyning i strukturen og partikkelstørrelse. De instrumentelle involverer faktorer som plassering av prøven i instrumentet, og strålingstype. Metoden er en matematisk minste kvadrats metode, der målet er å minimere en funksjon  $S$ , som representerer forskjellen i målte data og beregnede datapunkter, gitt ved

$$S = \sum_{i=1}^N W_i (y_{obs,i} - y_{calc,i})^2 \quad 2.4.3$$

der funksjonen  $S$  summerer over alle datapunkter  $i$  fra 1 til  $N$ .  $W_i$  er vektingen av observasjonen  $i$ ,  $y_{obs,i}$  er den observerte verdien og  $y_{calc,i}$  er den beregnede verdien. Kvaliteten på en tilpasning, hvor godt den samsvarer med det observerte diffraktogrammet, rapporteres gjennom en avviksindeks. Den minst kompliserte avviksindeksen kalles den vektete profil R-faktoren ( $R_{wp}$ ), og den kommer direkte fra kvadratrotten av kvantiteten som er minimert, skalert av de vektete intensitetene.  $R_{wp}^2$  er matematisk definert gjennom

$$R_{wp}^2 = \frac{S}{\sum_{i=1}^N W_i (y_{obs,i})^2} \quad 2.4.4$$

En utfordring ved bruk av  $R_{wp}$ -verdier til å bestemme kvaliteten på en tilpasning er at et stort antall bakgrunns punkter i diffraktogrammet vil kunne innvirke på verdien, til tross for at refleksjonene er tilpasset godt. Den beste oppnåelige  $R_{wp}$ -verdien kalles for den forventede R-faktoren,  $R_{exp}$ , og defineres som følger

$$R_{\text{exp}}^2 = \frac{N}{\sum_{i=1}^N W_i y_{\text{obs},i}^2} \quad 2.4.5$$

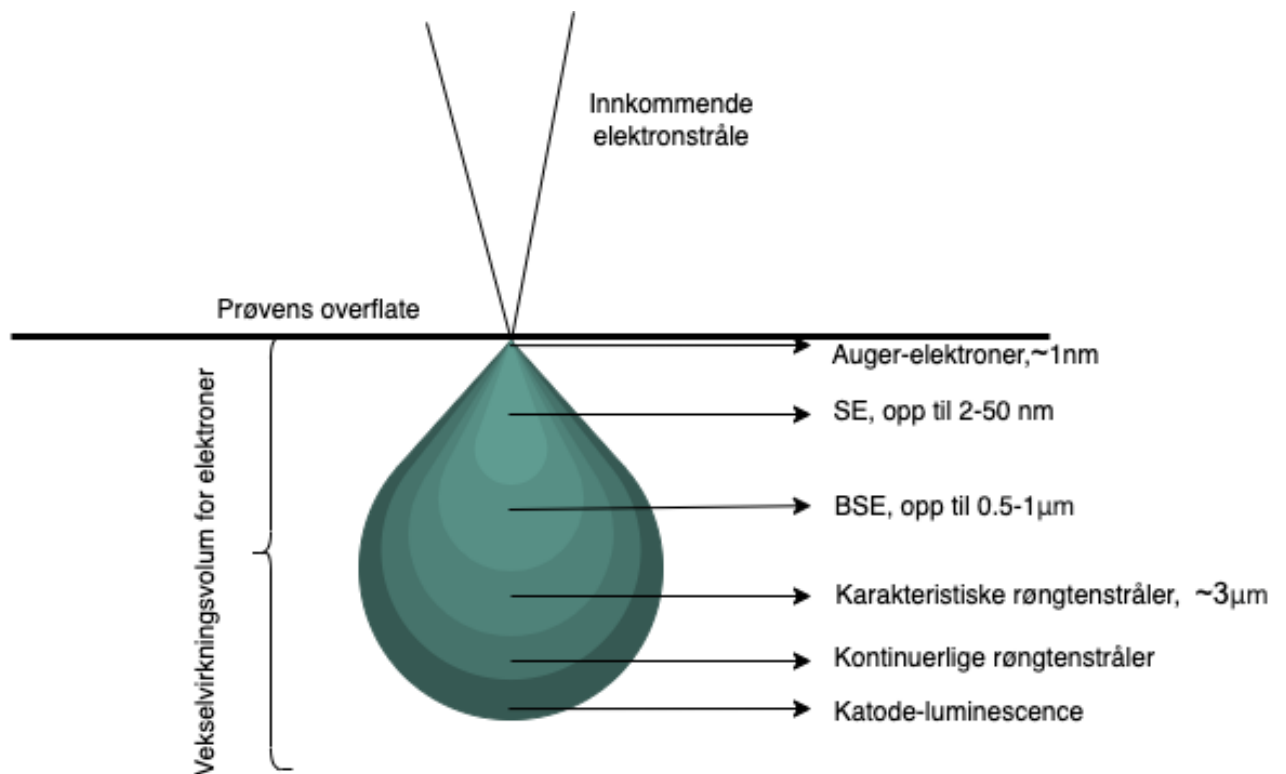
hvor N er antall målepunkter i diffraktogrammet.

## 2.4.2 Sveip-elektronmikroskopi (SEM) og energi-dispersiv røntgen spektroskopi (EDS)

Sveip-elektronmikroskopi (SEM) er en metode som benytter seg av vekselvirkningene mellom en elektronstråle og et fast stoff for å danne et bilde. Typisk vil et slikt mikroskop kunne gi en oppløsning på få nanometer, avhengig av ulike instrumentelle faktorer. Avhengig av om bildet dannes av tilbakespredte elektroner (BSE) eller sekundærelektroner (SE) vil kontrasten som dannes kunne gi informasjon henholdsvis om romlig fordelingen av grunnstoffer av ulik atomvekt i prøven, eller topologien på prøvens overflate.

Under avbildning skannes prøveoverflaten med en elektronstråle. Elektronene fra strålen vil penetrere overflaten og bevege seg mellom atomene i prøven. Nå kan elektronene spres elastisk eller uelastisk; de elastiske spredte elektronene betegnes BSE, og de uelastisk spredte for SE. BSE er elektroner fra strålen som avbøyes på grunn av Coulomb-vekselvirkninger med en atomkjerne og deretter sendes tilbake ut fra prøvens overflate, før de registreres av en detektor. De spres typisk med stor vinkel fra prøveoverflaten, og mister lite energi i spredningsprosessen. Ettersom en tyngre atomkjerne vil avbøye flere elektroner vil områder med tunge grunnstoffer se lysere ut på et bilde med kontrast fra BSE. BSE kan ikke brukes til å lokalisere spesifikke grunnstoff, men kontrasten vil gi informasjon om fordelingen av grunnstoff med ulik atomvekt i en heterogen prøve. SE dannes når et elektron fra elektronstrålen overfører sin kinetiske energi til et elektron bundet til et atom i prøven. En del av denne energien går med på å løsrive elektronet fra sin posisjon. De unnslipper prøven med små vinkler fra prøveoverflaten, og ettersom SE har relativt lite energi, er det kun de som dannes nær prøveoverflaten som kan fanges opp av detektoren. Dette fører til at SE er primærkilden til topografisk kontrast. Figur 2.4.2 gir en oversikt over ulike typer signaler som

dannes i et volum under prøveoverflaten der elektronstrålen treffer. Alle signalene dannes i hele volumet, men på grunn av ulik energi på signal-partiklene detekteres de fra ulike dybder.

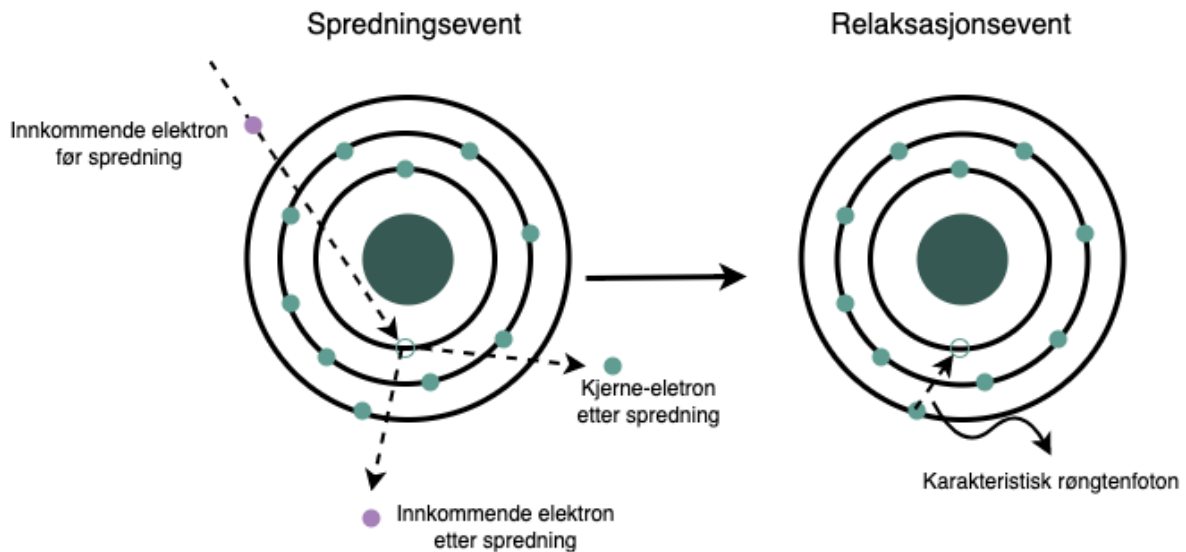


**Figur 2.4.2.** Vekselvirkningsvolumet som dannes når en elektronstråle treffer en prøveoverflate under et SEM-eksperiment.

I elektronmikroskoper er det også mulig å implementere en detektor for å analysere røntgenstrålene dannet i prøven gjennom vekselvirkning med elektronstrålen. Teknikken som analyserer røntgenstrålenes energi kalles for energi-dispersiv spektroskopi (EDS), og kan gjennom kvalitativ og kvantitativ analyse gi informasjon om hvilke type grunnstoff som er i prøven, og den relative mengden av de ulike.

Når et innkommende elektron slår ut et kjerneelektron fra et atom i prøven, vil atomets respons være å relaksere, som innebærer å falle tilbake til den energetiske grunntilstanden. Et krav for at denne hendelsen skal finne sted er at det innkommende elektronet har høy nok energi til å slå kjerneelektronet ut fra sin plass. Påfølgende relaksasjon skjer ved at et elektron fra et høyere energinivå faller til den nå ledige plassen i et lavt energinivå. Energiforskjellen mellom de to nivåene slippes ut som et røntgenfoton, eller forårsaker emisjon av et Auger-elektron. I EDS fanges røntgenfotonet opp av en detektor der dets energi måles. Energien er

spesifikk for overgangen mellom to energinivå i et gitt grunnstoff, og overganger mellom ulike energinivå skaper ulike signaler som brukes til identifikasjon. Figur 2.4.3 viser en enkel skissering av et spredningsevent og et relaksasjonsevent i et atom, der relaksasjonen forårsaker emittering av et røntgen-foton.



**Figur 2.4.3.** Vekselvirkningene mellom et atom og et innkommende elektron som forårsaker dannelse av karakteristiske røntgenstråler.

Dataen fra EDS kan presenteres i form av et spekter, og kan dessuten formidles som et kjemisk kart i kombinasjon med et bilde fra elektronmikroskopet. I et spekter plottes signal-tellinger mot energi, typisk opptil 10-20 keV. Kartet gir en oversikt over hvor de ulike signalene kommer fra i prøven.

### 2.4.3 Kjernemagnetisk resonans spektroskopi (NMR)

NMR er en teknikk som benytter seg av vekselvirkningen mellom en atomkjerne sitt spinn og et påsatt homogent og statisk magnetfelt,  $B_0$ . Teknikken brukes for karakterisering av lokal struktur og dynamikk, og er mulig å gjøre på kjerner både i væske og i faste fase. Den rigide naturen til et fast stoff medfører flere effekter som kan vanskeliggjøre tolkningen av NMR-spektra, men teknikken er allikevel svært kraftfull når brukt på faste stoffer.

## Introduksjon

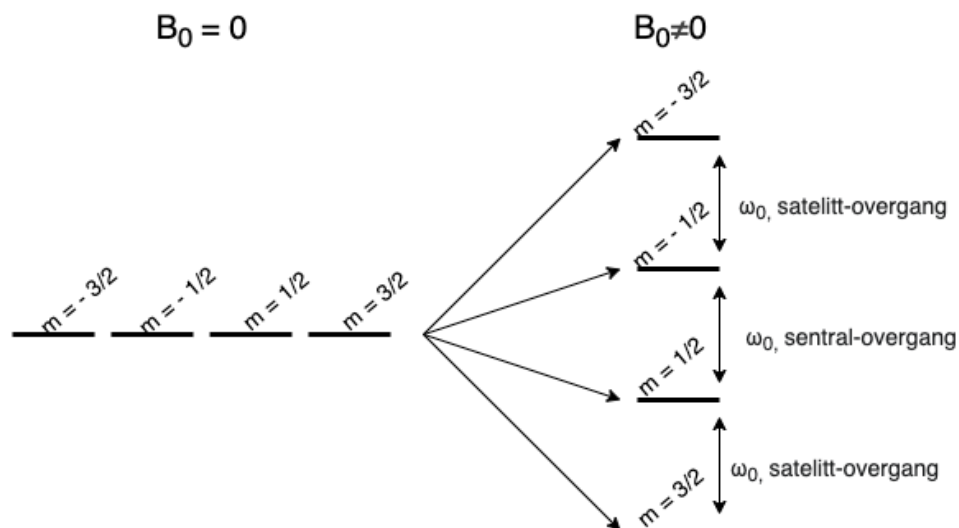
Et spinn er en form for intrinsisk angulærmoment, og alle atom-kjerner har et kjernespin karakterisert av kjernespinntallet  $I$ . En kjerne med kvantetall  $I$  har  $2(I+1)$  ulike energinivåer, som vanligvis er degenererte. Energinivåene karakteriseres med kvantetallet  $m$ , definert som følger

$$m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I \quad 2.4.6$$

En kjerne med spinn  $I \neq 0$  har også et magnetisk moment,  $\mu$ , som vekselvirker med omliggende magnetfelt. Setter vi et magnetfelt  $\mathbf{B}_0$  på en prøve vil de tidligere degenererte energinivåene deles ved en Zeeman-splitting, og det er denne splittingen som er bakgrunnen for NMR-teknikken. Splittingen av energinivåer er slik at det er mer energetisk gunstig, og dermed større sannsynlighet, for at kjernens magnetiske moment er linjert med magnetfeltet kontra mot. Dette gjør at prøven får en total bulkmagnetisering i retning med feltet. I figur 2.4.4 er det gitt et eksempel på en Zeeman-splitting for en kjerne med  $I = 3/2$ . Energinivået tilsvarende kvantetall  $m$  for en kjerne i et magnetfelt  $\mathbf{B}_0$  er gitt av likning 2.4.7, der  $\nu_0$  er kjernens larmorfrekvens.

$$E_m = m\nu_0 \quad 2.4.7$$





**Figur 2.4.4.** Zeeman-splitting av energinivåer hos en kjerne med  $I = 3/2$  (med negativt gyromagnetisk forhold).

Ved siden av tendensen til å linjere kjernens magnetiske moment med magnetfeltet, vil applikasjonen av et ytre magnetfelt føre til et sekundærspinn av kjernen, kalt presesjon. Presesjonbevegelsen følger en sirkelbane om retningen til magnetfeltet. Larmorfrekvensen til kjernen refererer til raten på denne presesjonen, som er relatert til styrken til det påsatte feltet, og kjernens gyromagnetiske forhold. Larmorfrekvensen kan oppgis både som  $\omega_0$  og  $\nu_0$ , der definisjonen av disse er gitt i likning 2.4.8.  $\omega_0$  er larmorfrekvensen i MHz, og  $\gamma$  er det gyromagnetiske forholdet i MHz/T. Det gyromagnetiske forholdet er isotop-spesifikt, og varierer over periodesystemet. Det er kun kjerner med  $I \neq 0$  som kan studeres med NMR.

$$\omega_0 = -\gamma B_0 = 2\pi \nu_0 \quad 2.4.8$$

Å knytte NMR til en klassisk spektroskopi-modell blir på mange måter lite korrekt, fordi det hverken måles absorpsjon av energi når en kjerne eksiteres til et høyere energinivå, eller emisjon av energi når en kjerne faller tilbake til grunnposisjon. Under et NMR-eksperiment sendes en puls med radio-frekvens (RF-puls) på prøven gjennom en spole som ligger om prøveholderen. RF-pulsen dytter spinnnet til kjernene i prøven ut av termisk likevekt. Det måles et henfallende signal (free induction decay, FID) når kjernenes magnetiske moment presesserer koherent om  $B_0$  og etter hvert faller tilbake til den tidligere likevektfordelingen. Det kjemiske miljøet om kjernen vil påvirke det totale magnetfeltet den føler, som igjen vil ha

innvirkning på frekvensen den presesserer med; dette kalles for kjemisk skift. NMR-teknikken lar oss skille mellom de ulike miljøene ved å måle ulike kjemiske skift, som gjør det mulig å tolke informasjon om lokal struktur. De følgende delkapitlene har som mål å gi en innføring i vekselvirkninger som finner sted mellom kjerner og deres omliggende miljø, hvordan et NMR-eksperiment gjennomføres, hvilken informasjon noen ulike teknikker kan gi oss, og til slutt hvordan NMR kan brukes i forskning på batteri-materialer.

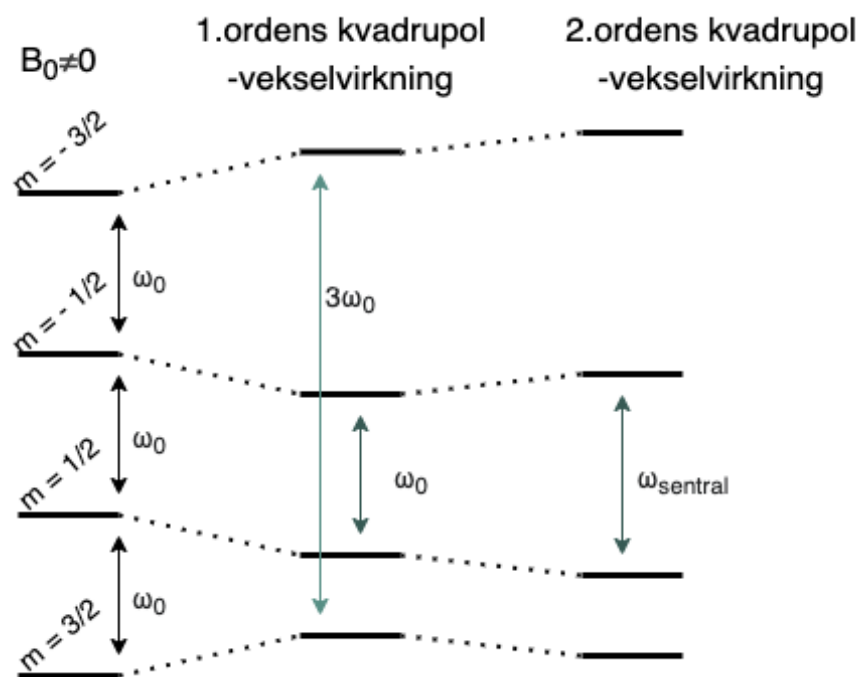
### Vekselvirkninger i faststoff-NMR

Spektre fra statisk faststoff-NMR har typisk brede, overlappende topper, uavhengig av kjernens spinntall. Dette kan til en viss grad tilskrives tre anisotrope vekselvirkninger; kjemisk skjerming, dipol-dipol koblinger og, om kjernen har  $I > \frac{1}{2}$ , kvadrupol-vekselvirkninger.

Kjemisk skjerming er en effekt fra elektronene som ligger om den aktuelle atomkjernen. Elektroner er ikke passive i et påsatt magnetfelt, men er kilder til sekundærfelter, som er med å påvirke det totale feltet kjernen føler. Vi deler kjemisk skjerming i et diamagnetisk og et paramagnetisk bidrag, der førstnevnte varierer lite med kjemisk miljø, mens sistnevnte i stor grad påvirkes av nærliggende atomer og bindingsforhold. Kjerner er også opphav til lokale magnetfelt, og dipol-dipol koblinger er vekselvirkninger mellom ulike kjerner sine lokale magnetfelt. Begge typene vekselvirkninger påvirker larmor-frekvensen til kjernen ved å påvirke magnetfeltet den føler, avhengig av deres orientering til det påsatte feltet.

En tredje type vekselvirkning er kvadrupol-vekselvirkninger. Disse finner sted mellom kjerner med elektrisk kvadrupolmoment og elektriske feltgradienter, og er etter Zeeman-splitting ofte den dominerende vekselvirkningen om tilstede [33]. Kvadrupol-momentet,  $Q$ , til kjernen stammer fra en ikke-symmetrisk fordeling av ladning inne i kjernen.  $Q$  har en spesifikk verdi for en isotop, og det er  $Q$  som vekselvirker med elektriske feltgradienter. Feltgradientene skapes på sin side av en ikke-sfærisk elektrontetthetsfordeling om den aktuelle kjernen. Kvadrupol-vekselvirkningene sørger for en ytterligere splitting av kjernens energinivå, gjennom en første-ordens og en andre-ordens vekselvirkning, som illustrert i figur 2.4.5. Styrken på vekselvirkningen,  $C_Q$ , avhenger av størrelsen på kjernens kvadrupol-moment og den elektriske feltgradienten, og varierende elektroniske miljø på ulike krystallografiske

plasser vil gi ulik  $C_Q$ . En annen viktig definert parameter for å beskrive vekselvirkningene er asymmetriparameteren,  $\eta$ , sier noe om hvordan feltgradienten varierer i ulike krystallografiske retninger. Her er det viktig å presisere at  $\eta$  ikke er en intrinsisk kjerneegenskap. Den klare sammenhengen mellom formen til toppene i et spekter, og kjernens elektriske miljø i krystallen gjør at bestemmelse av nevnte parameter er en viktig del av struktur-studier av forbindelser med kvadrupol-kjerner.



**Figur 2.4.5.** Energinivå og hvordan de forskyves i forhold til hverandre under første- og andreordens kvadrupol-vekselvirkninger

### Ekspérimentell utførelse av NMR

I faststoff-NMR legges prøven i en lukket beholder som plasseres i et homogent magnetfelt. Prøven las komme i termisk likevekt, og eksperimentet utføres ved å sende en sekvens av RF-pulser gjennom spolen om prøven. Pulsen roterer kjernenes magnetiske moment vekk fra likevektfordelingen, og det måles et signal i spolen når kjernespinne presesserer koherent og faller tilbake i likevekt. Signalet Fourier-transformeres fra tids-domenet til frekvens-domenet, og de målte frekvensene regnes om til kjemisk skift relativt til en standardisert

referanse (i ppm), som vist i likning 2.4.9. Dette gjør det mulig å sammenligne eksperimenter gjort med ulike feltstyrker.

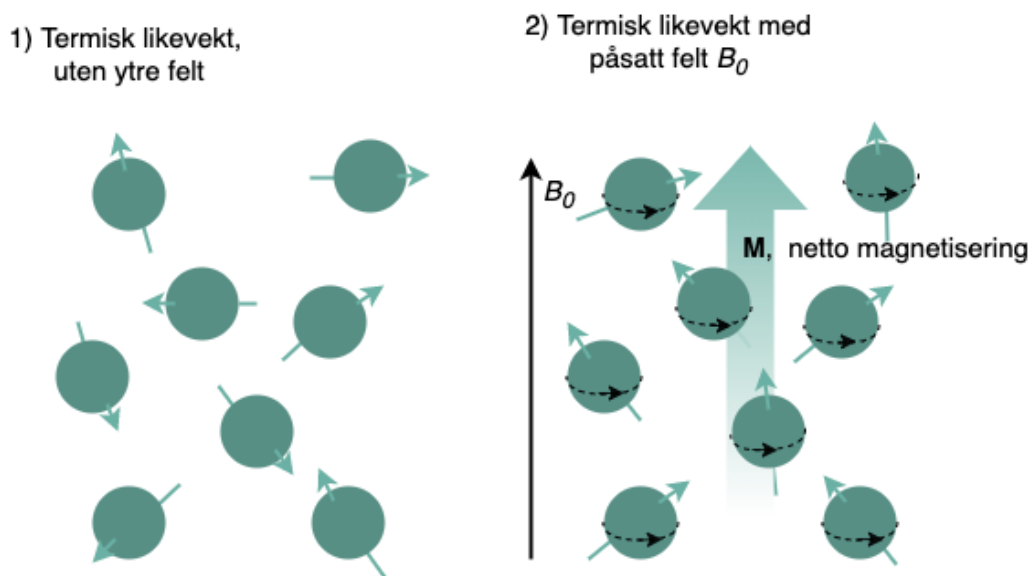
$$\delta = \frac{\omega_0 - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \quad 2.4.9$$

Der  $\delta$  er kjemisk skift i ppm, og  $\omega_{ref}$  er referansen sin larmorfrekvens.

Kjernenes respons på pulsene beskrives vanligvis med en av to modeller: vektormodellen, eller gjennom produktoperator-formalisme. De to ulike modellene har hver sine styrker og begrensninger, og ofte kombineres språk fra begge for å kunne gi en visuell tolkning og en matematisk beskrivelse av et spekter. I produktoperatorformalismen beskrives superposisjonene til spinnsystemene med en tetthetsmatrise, som er en rent statistisk beskrivelse ved hjelp av såkalte produktoperatorer. Disse kan man bruke operatorformalisme på, eller representere ved hjelp av matriser. Modellen er matematisk sterk og lar oss regne ut hvordan systemene i ensemblet endrer seg under RF-pulser. Relaksasjon kan inkluderes på forskjellige måter. Videre i teksten kommer noe språk herfra til å kombineres med vektormodellen, som til tross for at den kun kan beskrive eksperimenter på ikke-koblede kjerner i en dimensjon, er svært visuell og gir språk nok til å forklare enkle eksperimenter og resultater. For en fullstendig matematisk beskrivelse av systemer med koblede kvadrupolkjerner må produktoperator-formalismen utnyttes.

Styrken til vektor-modellen ligger i at den er svært enkel visuell og dermed kan gi en forståelse for hvordan en RF-puls virker på et kjernespin, og hvordan responsen deretter måles. Når en prøve er i likevekt med omgivelsene sine, vil det være en netto bulkmagnetisering fra kjernene i retning med det påsatte feltet. Dette kan vi illustrere med en magnetiseringsvektor,  $\mathbf{M}$ , som peker i z-retning, som illustrert i figur 2.4.6. I figuren er denne situasjonen sammenlignet med termisk likevekt uten et påsatt felt. Under et eksperiment vil en påsatt RF-puls tippe magnetiseringsvektoren vekk fra denne posisjonen. Når pulsen er over vil det magnetiske momentet deretter presessere med kjernens larmor-frekvens ved pålagt  $\mathbf{B}_0$  før den, på grunn av relaksasjonsmekanismer, faller tilbake til likevekt. Det er presesjonen om  $\mathbf{B}_0$  som måles under et eksperiment ved at den koherente bevegelsen induserer en strøm i spolen om

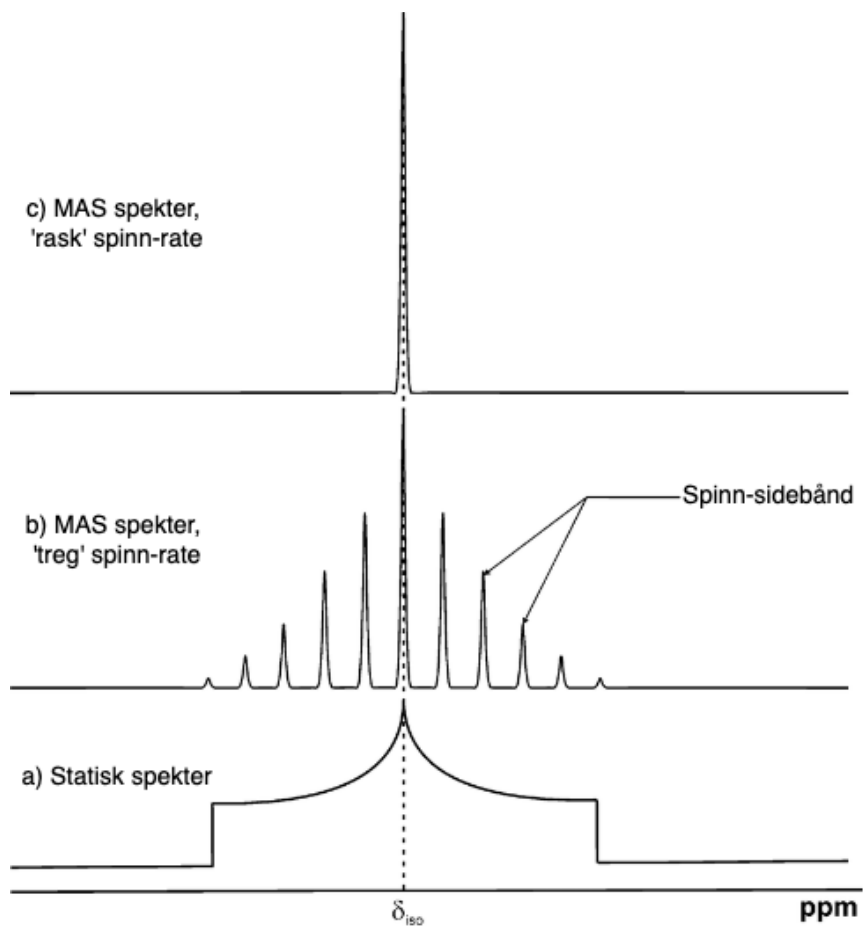
prøven. Det er denne strømmen som lager et tids-varierende signal, som så Fourier-transformeres. I faste stoffer vil effekter forårsaket av vekselvirkninger mellom  $B_0$ , elektroner og kjerner i gitteret påvirke det totale magnetfeltet en kerne føler, og på grunn av dette gi karakteristiske brede toppene. De brede toppene kan vanskeliggjøre tolkning og dekomposisjon av NMR-spektra, og vanligvis utføres derfor eksperimenter på faste stoffer mens prøven spinner på en bestemt vinkel i forhold til det påsatte feltet, kalt magisk vinkel-spinning (MAS).



**Figur 2.4.6.** Vektormodellen brukt i NMR. 1) er atomkjerner med magnetisk moment i likevekt uten et ytre felt, 2) er atomkjerner med et magnetisk moment i likevekt under påvirkning av et ytre felt, med presesjon. Effekten av linjering etter ytre magnetfelt er overdrevet.

Det vanligste NMR-eksperimentet å utføre kalles for et singel-puls-eksperiment, der magnetiseringsvektoren dras  $90^\circ$  fra z-retning, og ned i xy-planet. Et singel-puls-eksperiment gjort på kjerner i et molekyl løst i væske vil typisk resultere i et spekter med smale og veldefinerte toppene, til tross for tilstedeværelse av anisotrope vekselvirkninger. Løst i væske vil molekylene gjennomgå mye tilfeldig bevegelse som endrer deres orientering i forhold til det påsatte feltet. Dette gir en midling av de anisotrope vekselvirkningene. MAS-eksperimenter gjøres på faste stoffer for å oppnå lignende effekt. Prøven settes på en vinkel i forhold til det påsatte feltet, og en gass brukes til å spinne prøveholderen på høy rate, typisk noen titalls kHz. Under MAS-eksperimenter kan det dannes spinn-sidebånd, som er toppene av ulik intensitet plassert på et heltallsmultipel av spinnraten relativt til sentral-overgangen. Med rask nok

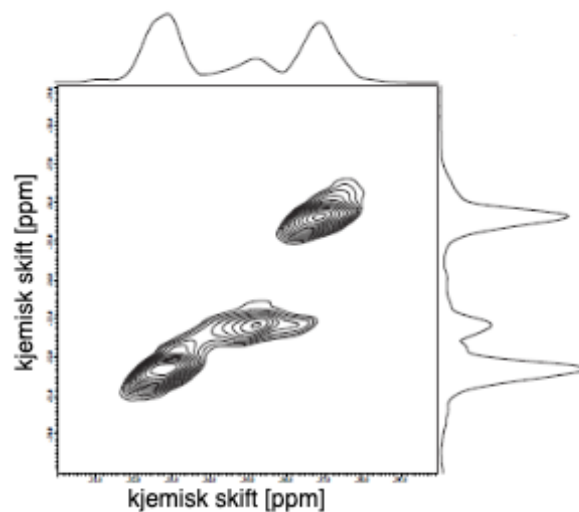
spinn-rate kan sidebåndene i noen tilfeller elimineres. MAS vil midle ut vekselvirkninger som varierer med orienteringen til krystallitten relativt til  $B_0$ , og vil derfor ha stor effekt på bredden av toppene. Figur 2.4.7 viser tre singel-puls-spektre, og effektene vi får av spinning på ulike frekvenser. Fordi toppene i et singel-puls-eksperiment fortsatt kan ha stor grad av overlapp under et MAS-eksperiment, brukes det også ulike pulssekvenser som kan hjelpe til å dekomponere spektrene.



**Figur 2.4.7.** Tre singel-puls-spektre tatt opp under a) statiske forhold, b) MAS med en treg spinn-rate, og c) MAS med en rask spinnrate. Det må bemerkes at dette ikke er et spekter for en kvadrupol-kjerne. Figuren er hentet fra [34] og oversatt til norsk.

Et slikt eksperiment er multipl-kvante (MQ) MAS. Dette brukes for kjerner som har et kvadrupolmoment, dvs  $I \neq 0$ . I et MQMAS-eksperiment pulses prøven til en koherens av

høyere grad enn en, ofte tredje grad<sup>3</sup>, som er en ikke-målbar koherens. Denne koherensen får utvikle seg over en gitt tid, før prøven pulses tilbake til en kvantekoherens av første grad, som kan observeres. Det er ulike måter å gjennomføre MQMAS-eksperimenter på, der den enkleste å implementere er med z-filter. Resultatet er et to-dimensjonalt spekter, der toppene som tilhører ulike krystallografiske plasser trekkes fra hverandre i den indirekte dimensjonen. Dette er vist i figur 2.4.8, hvor den indirekte dimensjonen ligger langs y-aksen. MQMAS gjør det mulig å få en bedre oversikt over hvor mange overlappende toppene et spekter består av, og hvor de er plassert. Om toppene i et MQMAS-spekter er horisontale tilhører de en veldefinert krystallografisk plass med en kvadrupolkobling. Om toppene har en spredning i indirekte retning har de også en spredning i kvadrupolkobling, en situasjon som kan forekomme for en kjerne i en amorf forbindelse. Utfordringen med MQMAS er lav sensitivitet for stor  $C_Q$ , som kan forårsake at ikke alle toppene eksiteres og er synlige, men nytten med eksperimentet er allikevel stor.



**Figur 2.4.8.** MQMAS-spekter med direkte dimensjon på x-aksen og indirekte dimensjon langs y-aksen. Figuren er hentet fra [35] og navn på akser er satt på etter henting.

<sup>3</sup> Dette språket kommer fra produktoperator-formalisme, som er nødvendig å bruke i MQMAS-sammenheng. Kvantekoherens av tredje grad er ekvivalent med en overgang mellom energinivåer som gir  $\Delta m = \pm 3$ . En slik overgang er kvantemekanisk sett ikke tillatt og koherensen er heller ikke direkte målbar. På grunn av begrensningene til vektormodellen kan ikke denne brukes til å beskrive forsøket.

## NMR i batteri-forskning

Siden NMR er en teknikk for å karakterisere lokalt miljø om kjerner i både ordnede og ikke-ordnede materialer er den også blitt benyttet til forskning på batteri-materialer. Dette er gjort både gjennom *in situ* og *ex situ* eksperimenter, der *in situ*-eksperimenter på batterimaterialer typisk gjennomføres samtidig som en elektrokjemisk celle lades opp- og ut, og *ex situ* eksperimenter gjøres på materialet alene. NMR kan imidlertid gi informasjon om bevegelse av ioner gjennom strukturen, noe som er en viktig egenskap hos både katode-materialer og faststoff-elektrolytter. Noen utfordringer knyttet til NMR-studier på forbindelser med paramagnetiske ioner, som ofte finnes i katode-materialer, kan være med på å vanskeliggjøre både tolkning av spekter og deteksjon av signaler.

Paramagnetiske ioner med uparede elektronspinn er assosiert med magnetiske momenter,  $\mu_e$ , som innretter seg i nærværet av et statisk magnetfelt,  $B_0$  [36]. Tiden ionet holder seg i en gitt elektronisk tilstand er svært kort sammenlignet med tiden vi prøver i et NMR-eksperiment. I et NMR-eksperiment vil et kjernespinns vekselvirke med tidsgjennomsnittet av det magnetiske momentet fra de elektroniske tilstandene, som på grunn av  $B_0$  er ulikt null. Vi deler ofte vekselvirkningene kjernespinnet har med det paramagnetiske ionet i to deler; det vekselvirker med det tids-midlede magnetiske momentet gjennom rommet, som er en dipol-dipol vekselvirkning, og gjennom kjemiske bindinger, noe som betegnes som Fermi-kontakt vekselvirkning.

Fermi-kontakt vekselvirkningen er et mål på sannsynlighetstettheten av uparede elektronspinn som er overført fra det paramagnetiske ionet til kjernen under observasjon. Vekselvirkningen forårsaker et skift av Larmor-frekvensen, og størrelsen på dette skiftet avhenger av størrelsen på den overførte tettheten. Skiftet kan gi kjemisk informasjon om bindingene som involverer kjernen under observasjon, det paramagnetiske ionet, og anionet som kobler de sammen.

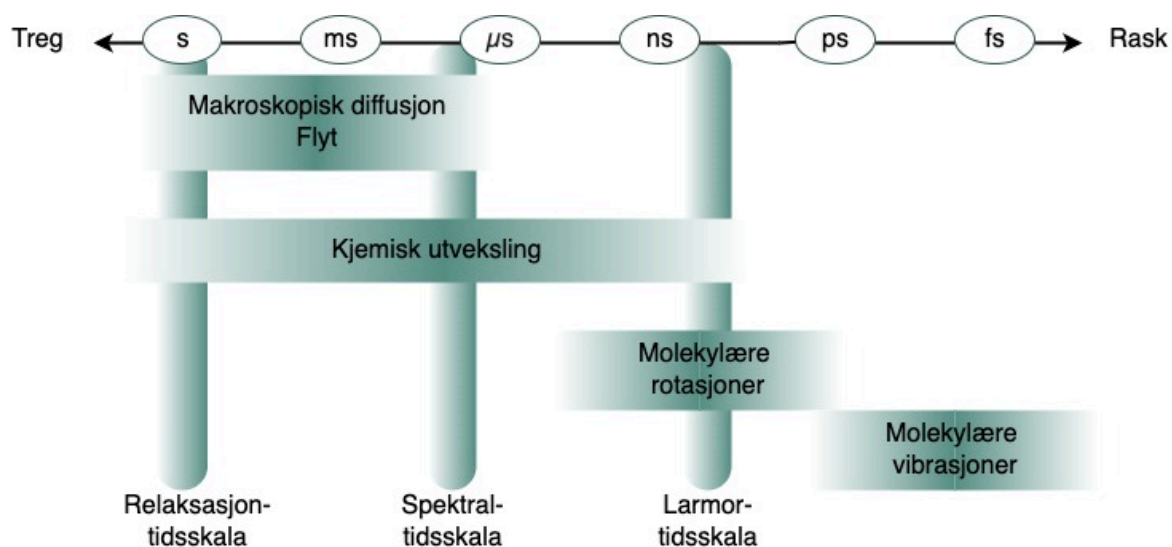
Dipol-dipol vekselvirkninger er tidligere beskrevet som vekselvirkninger mellom lokale magnetfelter, og både kjerner og elektronspinn kan være kilder til disse. Relatert til paramagnetiske ioner vil størrelsen på vekselvirkningen avhenge av avstanden mellom kjernen som undersøkes og det uparede elektronet, og orienteringen av vektoren mellom de to relativt til det påsatte feltet. Dipol-vekselvirkningen forårsaker en endelig linje-bredde i



spekteret. En del av vekselvirkningen kan midles med bruk av MAS slik at denne linje-bredden begrenses, men som i andre tilfeller kan MAS medføre dannelse av spinn-sidebånd.

Tilstedeværelse av paramagnetiske ioner vil også gi økt linjebredde gjennom spinn-spinn relaksasjon, og bulk magnetisk susceptibilitet (BMS) [37]. I en pulverprøve vil det være stor variasjon i krystallittenes orientering relativt til  $B_0$ , og BMS vil forårsake generering av lokale magnetfelt med størrelse definert av denne orienteringen. En del av denne vekselvirkningen vil ikke kunne midles med MAS. Tilstedeværelsen av uparede elektroner har også signifikant effekt på relaksasjonsrater, det vil si hvor fort kjernene faller tilbake til likevektfordelingen, noe som både påvirker bredden på linjene, men som også fører til lavere oppløsning og dermed reduserer mengden informasjon det er mulig å få fra forsøket.

Temperatur-variabel NMR, der samme pulssekvens gjentas ved ulike temperaturer, kan benyttes for å karakterisere ulike aspekter relatert til dynamikk i en forbindelse. For noen forbindelser er det mulig å gjøre relaksasjonsmålinger, der man kan trekke ut informasjon som aktiveringsenergi og hopperater for kjernen som undersøkes, men for å kunne tolke relaksasjonsmålinger på korrekt vis, forutsettes det at overlappende topper er fullstendig skillbare. Dette er en utfordring dersom spekteret består av mange overlappende topper. Det er også mulig å skaffe verdifull dynamisk informasjon ved å studere hvordan toppene i et spekter endrer seg med temperaturen-variasjoner. Temperatur kan både påvirke bredden til topper, intensiteten deres, og skifte posisjonen til eksisterende signaler gjennom kjemisk miksing, som rapportert av Carlier og kolleger [38]. Sistnevnte er en effekt av at kjerner hopper mellom to ulike krystallografiske plasser raskere enn presessering-frekvensen, slik at signalet som måles er et midlet signal fra de to plassene. For at bevegelsen av ioner skal være mulig å bestemmes på basis av et NMR-eksperiment må bevegelsen skje på NMR-tidsskalaen. De ulike relevante tidsskalaene er indikert i figur 2.4.9 sammen med ulike bevegelsesprosesser.



**Figur 2.4.9.** Tilpasning av figur 15.10 i boken *Spin Dynamics* av M. H. Levitt, [39], som viser typiske tidsskalaer for fysiske prosesser.

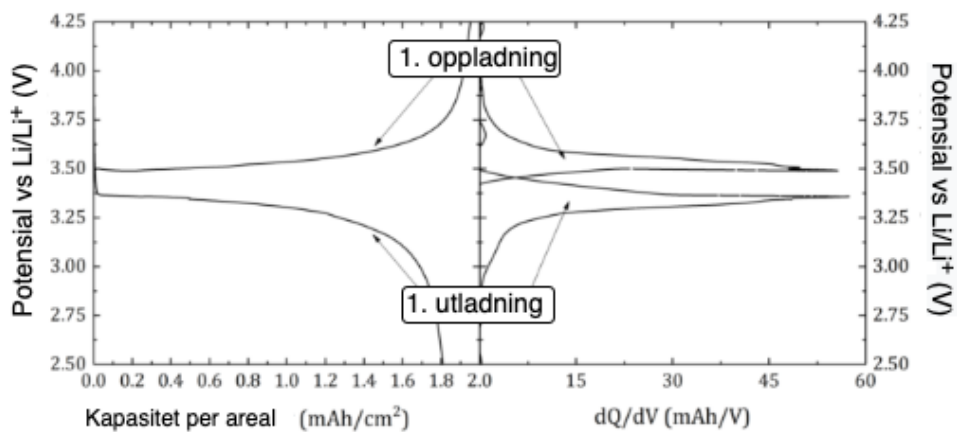
Effekten de ulike bevegelse-prosessene i et fast stoff har på kjernespinne avhenger av bevegelsens forhold til de tre karakteristiske tidsskalaene som er indikert i figur 2.4.7. Larmortidsskalaen, på nanosekunder, indikerer tiden som kreves for kjernespinne å presesere gjennom en radian i det magnetiske feltet. Den spektrale tidsskalaen representerer den inverse bredden av NMR spekteret, målt i frekvensenheter, og relaksasjonstidsskalaen indikerer verdien til spinn-gitter relaksasjonstidskonstanten. Alle disse er avhengig av prøven, isotopen under undersøkelse og andre fysiske parameter.

#### 2.4.4 Galvanostatisk sykling (GS)

Galvanostatisk sykling (GS) er en karakteriseringsmetode som brukes for å studere elektrokjemiske reaksjoner. Eksperimentelt går metoden ut på å lade den elektrokjemiske cellen opp, og deretter ut, gjennom et valgt antall sykluser med en valgt, konstant strøm. Strømmen oppgis ofte i C-rate, eller i spesifikk strøm (mA/g), som tilpasses mengden aktivt materiale på elektroden. C-rate gir informasjon om hvor lang tid det tar å lade batteriet helt opp eller helt ut; en rate på 1C betyr at dette tar en time. Bruk av C-rate forutsetter kjennskap til elektromaterialets teoretiske kapasitet, og ved initiale studier av nye materialer kan begrepet derfor komme med stor usikkerhet. Under eksperimentet vil cellen respondere på den konstante strømmen med en endring i spenning, som måles som funksjon av tid. I stedet

for å direkte bruke rådataene regnes de ofte om til spesifikk kapasitet. Kapasiteten, eller den spenningsderiverte ( $dQ/dV$ ), plottes mot målt spenning.

To ulike plot av en opp- og utladning er vist i figur 2.4.10. Plottet til venstre viser spenning mot kapasitet, og plottet til høyre viser den spenningsderiverte. Vi ser at platåer i kurven til venstre tilsvarer topper i kurven til høyre. En topp, eller et platå, viser ved hvilken spenning det skjer en elektrokjemisk reaksjon i batteriet. Høyden på toppen er koblet til hvor mye ladning som overføres. Vanligvis vil batteriet sykles flere hundre ganger, og om kurvene plottes sammen vil man kunne trekke ut informasjon om batteriets syklingsliv ved å kartlegge endringene i kapasitet over tid.



**Figur 2.4.10.** Fremstilling av samme opp- og utladningssyklus under et GS-eksperiment på  $\text{LiFePO}_4$ . Til venstre er det plottet spenning mot kapasitet per areal, og til høyre er et  $dQ/dV$ -plot. Figuren er gjengitt fra [40].



## 3 Eksperimentelt

Målet med den eksperimentelle delen er å gi en detaljert innsikt i hvordan alle eksperimentene i arbeidet er gjennomført, gjennom beskrivelser av instrumenter, programvarer og metoder benyttet.

### 3.1 Syntese

All behandling av forløpere og synteseprodukter er gjort i en LABmaster pro hanskeboks fra MBRAUN med argon-atmosfære, som holder vann- og oksygenivåer under 0.1 ppm. Detaljer om alle kjemikalier benyttet til syntese er inkludert i tabell 3.1.1 i delkapittel 3.1.3.

#### 3.1.1 Forberedelse av forløpere

##### Vakuumbekomponering av $\text{Na}_2\text{O}_2$

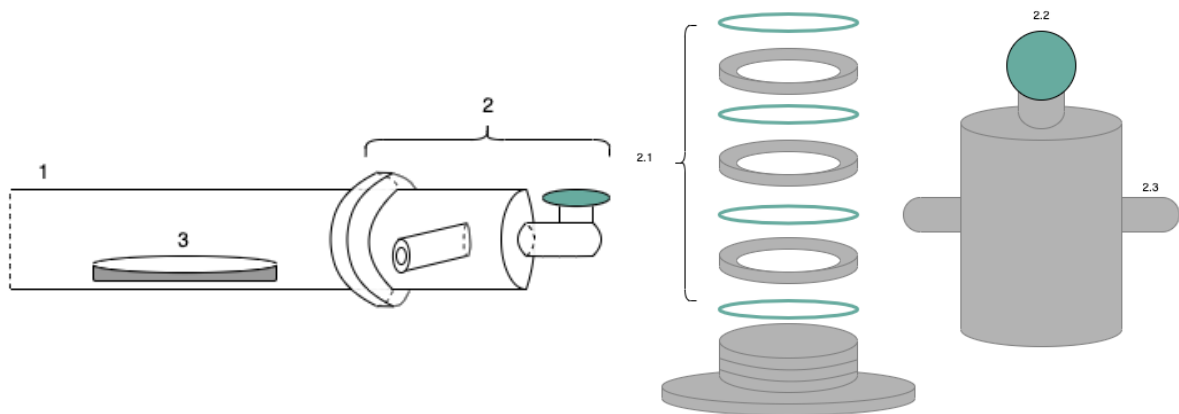
Natriumoksid er ikke mulig å få kjøpt faserent, men er tilgjengelig gjennom Sigma-Aldrich med urenheter av  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , natriumperoksid. Det er oppgitt at det relative innholdet av urenheter er 20%. Peroksider er karakterisert ut fra sin enkelbinding mellom de to oksygenatomene, og er på grunn av dette et godt oksidasjonsmiddel gjennom å selv bli redusert fra  $\text{O}_2^{2-}$  til  $2\text{O}^{2-}$ . Dette kan påvirke syntesebetingelsene.

På bakgrunn av dette er første steg i syntesen av NAO og NFO å fjerne peroksid fra forløperen. Her tas det utgangspunkt i  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ -blandingen fra Sigma-Aldrich. Det er kjent at  $\text{Na}_2\text{O}_2$  dekomponerer på 460 °C under vakuum til  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\frac{1}{2} \text{O}_2$ , og dette brukes for rensningen av forløperen. Materialet finknuses til pulver i hanskeboks, før det legges i en digel. Forsøket er gjennomført med en rekke av digelmaterialer;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Pt, Cu, Fe, Monel<sup>4</sup> og Ni.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -digen er på forhånd overflatebehandlet med  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ -blandingen, ved at den er fylt med mortret

---

<sup>4</sup> En nikkel-kobber-legering

pulver og varmet opp på 400°C i 10 timer. Dette er gjort fordi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kjent reagerer med  $\text{Na}_2\text{O}$ , og det var ønsket å mette reaksjonen før dekomponering av  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Digelen med pulver føres inn i et kvartsrør som forsegles med to adaptere, slik at systemet lukkes og holder argonatmosfære også utenfor hanskeboks. I ovnen kobles adapterne til gass-systemet og kvartsrøret med digel settes på vakuüm. Prøven varmes opp fra romtemperatur til 500 °C med en rate på 3 °C/min, og holdes deretter på temperaturen i 20 t. Deretter kjøles kvartsrøret og prøven ned til 200 °C, da det fraktes inn i en hanskeboks igjen for videre analyse og bruk. Figur 3.1.1 viser oppsettet brukt for å holde inert atmosfære og vakuüm.



**Figur 3.1.1.** Oppsett i ovn. Til venstre er et kvartsrør (1) med en adapter (2), og digel (3) illustrert. Til høyre er adapteren og dens komponenter, der 2.1 viser o-ringer og metallringer som strammes for å holde systemet tett, 2.2 er en ventil som kan kobles til et gass-system eller en vakuüm-pumpe, og 2.3 er inn- og utgang for vannkjøling.

### Tørking av $\text{Al}_2\text{O}_3$

For å kvitte seg med eventuell  $\text{H}_2\text{O}$  bundet i krystalstrukturen, er det gjennomført tørking av aluminiums-forløperen. Dette er gjort med samme ovn-system som beskrevet for dekomponering av  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  -pulver er plassert i en digel av  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , og kvartsrøret med adaptere er koblet til gass-systemet i ovnen. Systemet varmes opp til 900 °C med en rate på 3 °C/min under en argon-flyt på 100 mL/min, og holdes på temperaturen i 10 timer. Deretter

settes temperaturen på systemet ned til 200 °C med samme rate, og når denne temperaturen er nådd settes det på vakuum og bringes tilbake inn i hanskeboksen.

### 3.1.2 Faststoff-syntese

NAO og NFO er syntetisert under inerte betingelser, og med samme lukkede rørsystem som beskrevet for Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dekomponering i del 3.1.1. På bakgrunn av resultater presentert i delkapittel 4.1.1., ble det også bestemt å forsøke syntese av de isostrukturelle forbindelsene Na<sub>5</sub>NiO<sub>4</sub> (NNO), og Na<sub>5</sub>CoO<sub>4</sub> (NCO), ved bruk av de samme inerte betingelser og lukkede rørsystem.

#### Syntese av Na<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>

For syntesen av NAO er  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanopartikler) og vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O veid ut med mol-forhold 5:1 mellom natrium og aluminium. Forsøk er gjennomført med varmebehandlet  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, og med ubehandlet  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pulverne blandes i en agatmorter og mortres i 20 minutter for å skape gode kontaktflateområder for reaksjonen. Blandingen overføres deretter til en Nidigel, som plasseres i et kvartsrør. Kvartsrøret lukkes med adaptere, og bringes ut av hanskeboksen der det kobles på gass-systemet i ovnen. Systemet varmes opp til 500 °C med en rate på 3 °C/min under en strøm av argon på 100 mL/min, og holdes på temperaturen i 20 timer. Deretter settes temperaturen på systemet ned til 200 °C med samme rate, og når 200 °C er nådd settes kvartsrøret under vakuum og bringes tilbake inn i hanskeboksen for videre prøvebehandling.

#### Syntese av Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>

Syntesen av NFO er gjennomført lignende den for NAO, ved å bruke støkiometriske mengder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (nanopartikler) og vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O. Forløperne er veid ut og behandlet som beskrevet tidligere. I ovnen varmes systemet opp til 450 °C med 3 °C/min under en strøm av argon på 100 mL/min, og holdes på temperaturen i 20 t. Deretter settes temperaturen på systemet ned til 200 °C med samme rate, og når 200 °C er nådd settes kvartsrøret under vakuum og bringes tilbake inn i hanskeboksen for videre prøvebehandling.

### Syntese av $\text{Na}_5\text{NiO}_4$

Syntesen av NNO er gjennomført ved å benytte seg av støkiometriske mengder NiO,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  og  $\text{Na}_2\text{O}$ . For å ha kontroll på forholdet mellom oksidet og peroksidet ble vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}$  benyttet, og rent  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Forløperne er veid ut og behandlet som tidligere beskrevet. I ovnen varmes systemet opp til  $440\text{ }^\circ\text{C}$  med  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  under en strøm av argon på  $100\text{ mL}/\text{min}$ , og holdes på temperaturen i 20 t. Deretter settes temperaturen på systemet ned til  $200\text{ }^\circ\text{C}$  med samme rate, og når  $200\text{ }^\circ\text{C}$  er nådd settes kvartsrøret under vakuum og bringes tilbake inn i hanskeboksen for videre prøvebehandling.

### Syntese av $\text{Na}_5\text{CoO}_4$

Syntesen av NCO er gjennomført ved å veie ut støkiometriske mengder CoO,  $\text{Na}_2\text{O}_2$  og  $\text{Na}_2\text{O}$ . Fra det utregnede forholdet mellom Na-forløperne ble det fjernet 10 %  $\text{Na}_2\text{O}_2$  som ble erstattet med  $\text{Na}_2\text{O}$ , da et 1:4 forhold mellom  $\text{Na}_2\text{O}_2$  og  $\text{Na}_2\text{O}$  oksiderte en mengde  $\text{Co}^{2+}$  til  $\text{Co}^{4+}$ , i stedet for til  $\text{Co}^{3+}$ . For å ha kontroll på forholdet mellom oksidet og peroksidet ble vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}$  benyttet, og rent  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Forløperne er veid ut og behandlet som tidligere beskrevet. I ovnen varmes systemet opp til  $440\text{ }^\circ\text{C}$  med  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  under en strøm av argon på  $100\text{ mL}/\text{min}$ , og holdes på temperaturen i 20 t. Deretter settes temperaturen på systemet ned til  $200\text{ }^\circ\text{C}$  med samme rate, og når  $200\text{ }^\circ\text{C}$  er nådd settes kvartsrøret under vakuum og bringes tilbake inn i hanskeboksen for videre prøvebehandling.

### 3.1.3 Kjemikalieoversikt

Tabell 3.1.1 gir en oversikt over navn, kjemisk formel, produsent, CAS-nummer og oppgitt renhet for alle kjemikalier benyttet til å gjøre syntese av NAO, NFO, NNO og NCO.



**Tabell 3.1.1** Kjemikalier benyttet i syntese av NAO, NFO, NNO og NCO.

	Produsent	CAS-nummer	Oppgitt renhet
Natriumoksid (Na <sub>2</sub> O)	Sigma-Aldrich	1313-59-3	80 %
Natriumperoksid (Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Sigma-Aldrich	1313-60-6	≥95 %
Aluminiumoksid (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	GoodFellow	1344-28-1	99.99 %
Jernoksid (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	GetNanoMaterials	1309-37-1	99.9 %
Nikkeloksid (NiO)	Sigma-Aldrich	1313-99-1	99.99 %
Koboltoksid (CoO)	Acros Organics	1307-96-6	> 74 %

## 3.2 Strukturell, morfologisk og kjemisk karakterisering

### 3.2.1 Røntgendiffraksjon

Røntgen-karakteriseringen av pulverprøvene er gjennomført på Norwegian Centre for X-ray Diffraction, Scattering and Imaging (RECX)-laboratoriet på Universitetet i Oslo, og hos Swiss-Norwegian Beam Line (SNBL) ved European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) i Grenoble, Frankrike.

Da forbindelsene tidligere er rapportert å være luft-sensitive mortres de og pakkes i glass-kapillærer med diameter på 0.7 mm i hanskeboks før analyse. Kapillærene klippes til ønsket lengde, og forsegles med UV-lim før de bringes ut av hanskeboksen. De plasseres deretter i et goniometer hvor kapillærets posisjon justeres manuelt. På RECX-labben er prøvene analysert i et Bruker D8 A25 pulver-diffraktometer med MoK $\alpha$ 1- og MoK $\alpha$ 2-stråling (bølgelengde henholdsvis på 0.7093 Å og 0.7136 Å) som bruker speil-optikk til fokusering og en Eiger2 R 500k 2D area detektor. Instrumentet har Debye-Sherrer geometri. Prøvene er målt på  $2\theta$ -verdier mellom 5° og 60°, med en steg-størrelse på 0.020°. Måletiden per steg er på 0.10 s.

Synkrotron-dataene er samlet ved ESRF-fasilitetene i Grenoble. Prøvene er pakket og forseglet som beskrevet tidligere. Prøvene er analysert ved strålelinje BM31, som gir høy-oppløsningsdata, med en bølgelengde på 0.496 Å.

### **Rietveld-tilpasning**

Diffraksjonsmønstrene fra RECX-labben er analysert kvalitativt i EVA og kvantitativt i Topas v.6. Synkrotron-dataen er også kvantitativt analysert i TOPAS v.6. Bakgrunnen er tilpasset med et polynom med et gitt antall koeffisienter. For forbindelsene NAO, NFO, NNO og NCO, samt eventuelle forurensninger, er relativ mengde, gitterparameter og krystalittstørrelse beregnet av Topas gjennom den tidligere beskrevet Rietveld-metoden. Forbindelsene er tilpasset tidligere publisert krystalstruktur-data beskrevet i del 1.2.

### **3.2.2 Sveip-elektronmikroskopi (SEM, EDS)**

SEM- og EDS-eksperimentene er utført på et SU8230 sveip-elektronmikroskop fra Hitachi med ultra-høy oppløsning, som benytter seg av en kald-feltutstrålingskanon som elektronkilde.

Prøver av vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O, NAO og NFO er preparert for avbildning og EDS-analyse i hanskeboks. Prøveholderne er fraktet inn og dekket i karbonteip, før litt pulver er spredt forsiktig over hver sin prøveholder. Prøveholderen dunkes deretter mot et hardt underlag for å fordele pulveret flatt, og for å kvitte seg med overflødig pulver. Prøveholderen med prøvene er fraktet ut av hanskeboks i en eksikator. Den er antatt å holde tilstrekkelig inert atmosfære mellom hanskeboks og mikroskop. En prøve NAO ble preparert med samme teknikk utenfor hanskeboks.

Bildene er tatt med akselerasjonsspenning på 1 kV, og strøm satt til 10 µA. Det er tatt oversiktsbilder med lav forstørring av alle prøvene, og deretter tatt bilder med høy forstørring av ulike områder i prøven. Astigmatisme, opplinjering og fokus er justert for hånd, lysstyrke og kontrast er stilt inn automatisk.

## EDS

EDS-eksperimentene er gjennomført med mål om å undersøke mulig nikkel-innhold i vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O, i NFO, og i NAO. Det er ikke ønsket å gjøre en nøyaktig kvantitativ analyse om nikkel-innhold blir oppdaget i synteseproduktene, det er kun ment som supplerende informasjon for å vurdere syntesemetoden benyttet.

For å kunne få røntgen-signaler fra nikkel, som har den høyest energetiske K $\alpha$ -linjen av grunnstoffene i prøvene, er akselerasjonsspenningen satt til 20.0 kV, og strømmen på elektronstrålen satt til 30  $\mu$ A. Signal-nivået varierte mellom 6000 og 9000 tellinger per sekund. For hver prøve ble det tatt et spekter og et kjemisk kart på tre ulike områder, der de er samlet opp over 400s.

### 3.2.3 Kjernemagnetisk resonans (NMR)

NMR-eksperimentene er gjennomført på SINTEF Oslo med hjelp av Sissel Jørgensen og dr. Bjørnar Arstad.

#### Singel-puls-spektra

<sup>23</sup>Na ( $I = 3/2$ ) og <sup>27</sup>Al ( $I = 5/2$ ) MAS NMR single-puls spektre ble samlet under et magnetfelt på 11.75 T med et Bruker Avance AV III spektrometer i en 3.2 mm-probe ved romtemperatur med en MAS-frekvens på 20 kHz. Det brukt en RF-frekvens på 132.29 MHz for alle <sup>23</sup>Na-spektere, og en RF-frekvens på 130.32 MHz for <sup>27</sup>Al-spekteret. For <sup>23</sup>Na er det i alt samlet 100 FIDs i NAO-eksperimentet, 2000 FIDs i NFO-eksperimentet, og 20 FIDs for Na<sub>2</sub>O- og NaOH-spektrene. For <sup>27</sup>Al er det samlet 100 FIDs i NAO-eksperimentet. For referanse for <sup>23</sup>Na og <sup>27</sup>Al er 0.1M NaCl i D<sub>2</sub>O, og 1.1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> i D<sub>2</sub>O brukt. FIDene er Fouriertransformert, og NMR-spektrene justeres med signal-fasing og baselinjekorleksjoner i TopSpin 4.1.1. Kurvetilpasning er gjort i DMfit.25, som bruker en minste kvadraters metode tidligere beskrevet for Rietveld-analyse.

Det er også gjennomført singel-puls-eksperimenter på  $^{23}\text{Na}$  i NAO under varierende temperaturer. Forsøkene er gjort under et magnetfelt på 11.75 T med et Bruker Avance AV III spektrometer i en 4 mm-probe, med en MAS-frekvens på 10 kHz, og en RF-frekvensen på 132.29 MHz. Det er samlet 100 FIDs per spekter. Temperaturen til spektrometeret er kalibrert med en KBr-prøve, som har et kjent kjemisk skifte for en temperatur-økning på en kelvin. Eksperimentene ble gjennomført fra romtemperatur (23 °C) til 220 °C, først med en økning på 25 °C/eksperiment frem til 200 °C, og deretter med en økning på 10 °C/eksperiment opp til 220 °C. Det er til slutt gjort tre nye forsøk mens prøven kjøles ned, ved 150 °C, 75 °C og ved rom-temperatur. NMR-spektrene justeres med signal-fasing i TopSpin 4.1.1.

## **MQMAS**

$^{23}\text{Na}$  MQMAS-målinger ble gjort under et magnetfelt på 11.75 T med et Bruker Avance AV III spektrometer i en 3.2 mm-probe ved romtemperatur med en MAS-frekvens på 20 kHz, og en RF-frekvensen på 132.29 MHz. MQMAS-eksperimentet ble gjort med et z-filter. Spekteret er anskaffet gjennom 264 FIDs for hver av de 90 eksperimentene gjort i indirekte retning. Dataen er prosessert i TopSpin 4.1.1.

## **Dekomposisjon i DMfit**

Dekomposisjonen til singel-puls-spektrret av NAO er lagd gjennom flere ulike steg, som involverer bruk av informasjon funnet gjennom XRD og MQMAS. Først tas utgangspunkt i NMR-spektrene samlet for urenheterne NaOH og  $\text{Na}_2\text{O}$ , som på sin side er funnet i prøven gjennom XRD-analyse. Disse spektrene tilpasses individuelt, kun med mål om en god beskrivelse av kurveformen, ikke identifikasjon av komponenter. Kurve-tilpasningene av NaOH og  $\text{Na}_2\text{O}$  er deretter overført til dekomposisjonen av NAO.

Dekomposisjonen tilhørende de ulike krystallografiske plassene til  $^{23}\text{Na}$  i NAO er lagd ved å hente ut kvadrupol-toppene fra MQMAS-spekteret gjennom TopSpin 4.1.1. Hver av de individuelle toppene er tilpasset i DMfit til en MAS quadrupol-form. Parameterne (amplitude, posisjon,  $C_Q$ ,  $\eta$ , og  $\text{eta}Q$ ) er deretter overført til dekomposisjonen av NAO. Når alle toppene er på plass, er DMfit først tillat å tilpasse amplituden til alle toppene, før programmet deretter

får tilpasse  $C_Q$ ,  $\eta$ , og  $etaQ$  etter tur. Bakgrunnen for dette er at signal/støy forholdet er lavt når individuelle topper hentes ut fra MQMAS-spekteret, og parameter utover posisjon må mulig justeres når de hentes inn i dekomposisjonen. Den endelige dekomposisjonen er integrert og plottet

## 3.3 Elektrokjemisk karakterisering

### 3.3.1 Halvcelle-montering

All behandling av oppslemming, og montering av halvceller, er gjort i en LABmaster pro hanskeboks fra MBRAUN med argon-atmosfære, som holder vann- og oksygenivåer under 0.1 ppm. Detaljer om alle kjemikalier benyttet til disse forsøkene er inkludert i tabell 3.3.4 i delkapittel 3.3.2.

#### Oppslemming

Første steg for å lage en halvcelle å lage et elektrodeark for katoden. Elektrodearket består av strømsamleren av aluminium dekket av en tørket oppslemming. Først lages sistnevnte, som er en homogen blanding av et bindemiddel, en karbonforbindelse, og katodematerialet i et løsemiddel. Bindemiddelet sørger for at alt katodemateriale ligger i et sammenhengende nettverk, karbonforbindelsen sørger for ledningsevne mellom strømsamleren og alle partiklene, og katodematerialet er forbindelsen der elektrokjemien finner sted. Detaljer for de ulike elektrodearkene som er laget, og bygget halvceller av, er gitt i tabell 3.2.1. Flere ulike rekkefølger for blanding av komponenter ble testet ut, og den mest vellykkede metoden er gitt i stegene som følger. Oppslemmingen er laget i en hanskeboks fylt med argon-gass, og bringes kun ut av hanskeboksen for å mikses i en lufttett beholder. I alle forsøk er det brukt zirkona-kuler i beholderen for å sørge for en homogen blanding.

1. Bindemiddelet polyvinylidene difluorid (PVDF) veies ut direkte i en plast-beholder med lokk, og det tilsettes to zirkona-kuler og 1.4 mL av løsemiddelet N-Metyl-2-pyrrolidon (NMP). Alt blandes lett for hånd ved at beholderen ristes forsiktig fra side til side.
2. Beholderen lukkes og bringes ut av hanskeboksen, der den settes til miksing i en ARE-250 fra Thinky, først i tre minutter på 2000 runder per minutt (rpm), og deretter i to minutter på 700 rpm for å fjerne skum.
3. Beholderen bringes tilbake i hanskeboksen.
4. Karbonforbindelsen (Super P) og katodematerialet (NFO) veies ut, og mortres forsiktig sammen i en agatmorter.
5. Pulveret tilsettes beholderen med den miksede PVDF/NMP-blandingen, og det tilsettes samtidig mer NMP. Alt blandes lett for hånd ved at beholderen ristes forsiktig fra side til side.
6. Beholderen med innhold lukkes, og bringes ut av hanskeboks. I mikseren fra Thinky blandes innholdet i fem minutter på 2000 rpm, deretter i to minutter på 700 rpm.
7. Beholderen bringes tilbake i hanskeboksen. Mer NMP tilsettes om nødvendig. Punkt 6 gjentas til homogent.

Oppslemmings-metoden som ble forkastet etter gjentatte forsøk gikk ut på blande PVDF, Super P og NMP først, her også med zirkona-kuler, og deretter NFO og ytterligere NMP. Blandingsstegene i mikseren var ekvivalente de beskrevet over. Denne metoden ble forkastet da det var stor variasjon i resultatet mellom forsøkene, og de i stor grad førte til en klump med gele-liknende oppslemming som ikke var mulig å dra ut til et homogent lag på strømsamleren.

Når oppslemmingen er homogen og flytende nok til at den kan helles, overføres den til en folie av aluminium med et overflatelag av karbon, som fungerer som strømsamler. Blandingen dras ut til ønsket tykkelse ved å dra en glass-stav over en glass-plate med forhøyninger laget med teip, og las tørke i argon-atmosfære over natten. Deretter overføres arket til en Büchi-ovn, og tørkes under vakuüm i tre timer. Disse stegene sørger for at all NMP fordamper. Elektrodearkene er navngitt etter hvilket aktivt materiale som er brukt, og deretter hvilket nummer de er i rekken av lagde elektrodeark. Elektrodeark merket med stjerne i navnet har ikke fulgt den optimale blandings-metoden under oppslemmings-lagingen.

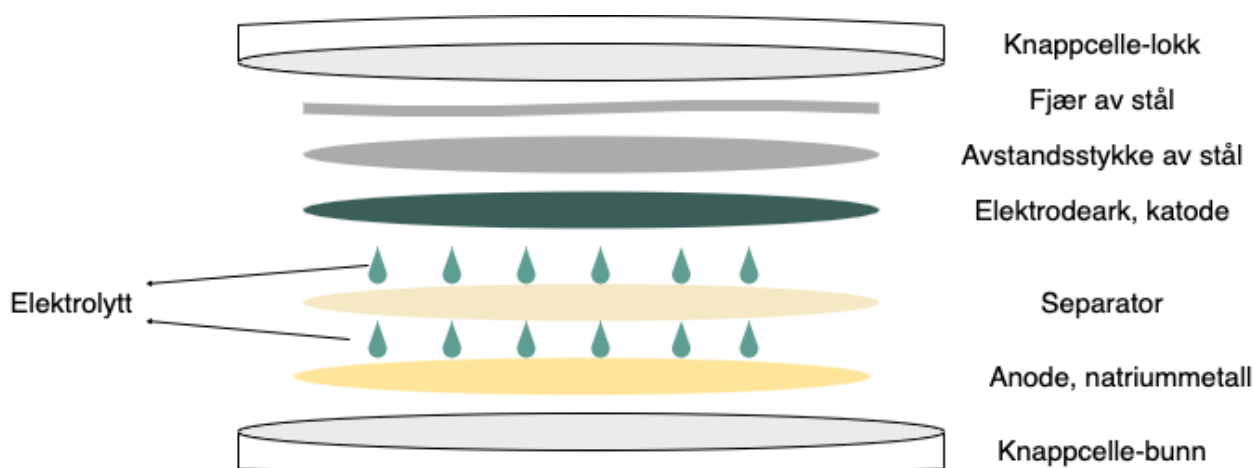
**Tabell 3.3.1** Detaljer relatert til oppslemming og elektrodeark. Innholdet i oppslemmingen er oppgitt i forhold mellom de ulike forbindelsene.

Navn	Aktivt materiale	PVDF	Super P	NMP	Tykkelse, oppslemming
NFO_005	60	20	20	2.8 mL	185 $\mu\text{m}$
NFO_004*	60	20	20	2.7 mL	185 $\mu\text{m}$
NFO_003*	70	20	10	1.7 mL	185 $\mu\text{m}$
NFO_002*	70	20	10	1.6 mL	320 $\mu\text{m}$
NFO_001*	80	10	10	1.5 mL	320 $\mu\text{m}$

Det er verdt å nevne at tykkelsen beskrevet i tabell 3.3.1 ikke er et nøyaktig mål, fordi den faktiske tykkelsen vil avhenge av viskositeten på oppslemmingen, men også fordi coateren ikke nødvendigvis er noe provisorisk laget. Videre kommer kun data fra NFO\_004\* og NFO\_005 å diskuteres, fordi de resterende elektrodearkene hadde problemer med hefting mellom strømsamler og oppslemming.

### Halvcelle-montering

Halvcellene monteres i hanskeboks. Til deres bunn og lokk brukes knappcelle-deler (CR2032, SS304) med o-ringer fra PI-KEM. Anoden lages ved å rulle ut metallisk natrium til en passe tykkelse, for deretter å presse ut disker med 14 mm diameter manuelt. Anoden pusses med tannbørste for å fjerne et eventuelt oksidlag og for å øke overflateaktiviteten, før den plasseres i knapp-cellens bunn. Over anoden plasseres en 16 mm separator av glassfiber fra Whatman, og deretter tilsettes 80  $\mu\text{L}$  elektrolytt av typen 1M NaPF<sub>6</sub> i PC med 5 % FEC. Katoder kuttes ut til disker med diameter på 15 mm fra elektrodearket med en elektrodekutter, og veies før de plasseres i cellen. Deretter avsluttes knappcellen med et avstandsstykke av stål med tykkelse 0.5 mm og en fjær før lokket settes på og trykkes ned. Avstandsstykket brukes for å fordele trykket fra fjæren jevnt over hele elektroden. Cellen forsegles med trykk ved bruk av en automatisk myntcellepresser fra Hohsen Corp. Mål aktivt materiale for de ulike halvcellene er gitt i tabell 9.5.1 og 9.5.2 i appendiks 9.5, og en figur av slik med innhold er gitt i figur 3.3.1.



Figur 3.3.1. Knappcelle med innhold.

### 3.3.2 Kjemikalieoversikt

Tabell 3.3.4 gir en oversikt over navn, kjemisk formel, produsent, CAS-nummer og oppgitt renhet for alle kjemikalier benyttet til å lage oppslemming, og elektrolytten brukt i knappcellene.

Tabell 3.3.4. Kjemikalier benyttet til laging av oppslemming og elektrolytt i knappceller.

Navn (kjemisk formel)	Produsent	CAS-nummer	Opgitt renhet
Polyvinylidene Difluorid $-(C_2H_2F_2)_n-$	Arkema	24937-79-9	Veldig høy
N-Metyl-2-pyrrolidon ( $C_5H_9NO$ )	Sigma-Aldrich	872-50-4	99.5%
Super P (C)	Timical	1333-86-4	>96 %
Natrium (Na)	Sigma-Aldrich	744-23-5	-
Natrium hexafluorofosfat ( $NaPF_6$ )	Fluorochem	21324-39-0	Høy
Propylen Karbonat ( $C_4H_6O_3$ )	Sigma-Aldrich	108-32-7	99.7 %
Fluoroethylene Karbonat ( $C_3H_3FO_3$ )	Sigma-Aldrich	114435-02-8	99 %

### 3.3.3 Galvanostatisk sykling (GS)

GS-forsøkene er gjort på en batterisykler fra Neware. Forsøkene er gjennomført ved å velge et spenningsintervall å sykle de elektrokjemiske cellene i, samt en konstant strøm relatert til



mengden aktivt materiale målt. Alle cellene har hvilt i 12 timer fra de er puttet inn i syklere, til første oppladning starter. Rommet har holdt en temperatur på 25 °C under forsøket.

Da NFO ikke er kjent testet i halvceller tidligere, er de ulike spennings-intervallene valgt ut med mål om å få en oversikt over kurveform under opp- og utladning, for deretter å finne fullstendig reversible opp- og utladnings-intervaller. Tilgjengelig litteratur foreslår at to desodiering-steg skal være reversible, ekvivalent til 1.5 Na<sup>+</sup> per formelenhet, er det gjort en innsats for å hente ut ved hvilke spenninger disse stegene er. På de fleste syklingsintervallene er det gjort tester med ulik strømstyrke for å vurdere innvirkningen av denne. Informasjon om syklings-programmet tilhørende halvcellene relevant for diskusjonen er gitt i tabell 3.3.5 og 3.3.6, og en tabell med program-oversikt for de resterende cellene testet fra ulike elektrodeark er å finne i tabell 9.5.3 og tabell 9.5.4 i appendiks.

**Tabell 3.3.5.** Syklingsprogrammer for halvceller fra elektrodeark NFO\_004\*. Inneholder kun halvcellene relevant for diskusjonen.

Celle/Navn	Oppladningsspenning / V	Utladningsspenning / V	# sykluser	Strøm / mA <sub>g</sub> <sup>-1</sup>
NFO_004*_1	4.9	1.5	50	25
NFO_004*_2	4.9	1.5	5	2.5
NFO_004*_7	4.45	1.5	50	25

**Tabell 3.3.6.** Syklingsprogrammer for halvceller fra elektrodeark NFO\_005. Inneholder kun halvcellene relevant for diskusjonen.

Celle/Navn	Oppladningsspenning	Utladningsspenning	# sykluser	Strøm / mA <sub>g</sub> <sup>-1</sup>
NFO_005_1	4.9	1.5	50	25
NFO_005_2	4.45	1.5	50	25
NFO_005_3	4.9	1.5	1	2.5
NFO_005_7	4.2	1.5	50	25
NFO_005_10	4.45	1.5	10	10
NFO_005_11	4.45	1.5	10	5
NFO_005_13	4	1.5	50	25



## 4 Resultater

Kapitlet er delt opp i resultater fra syntese og fra karakterisering. Under syntese er dekomponering av forløper, og syntese av oksidene NAO, NFO, NNO og NCO er inkludert. Analyse av syntese er gjort med XRD-data fra REXC-labben. I karakteriserings-delen er karakterisering av gjennomsnittlig krystall-struktur med synkrotron-data gjennomført for NAO, NFO og NNO, mens den resterende karakteriseringen på lokal struktur (NMR), morfologi og kjemi (SEM og EDS), dynamikk av Na<sup>+</sup> (NMR) og elektrokjemiske egenskaper (GS) er kun gjennomført på NAO og/eller NFO.

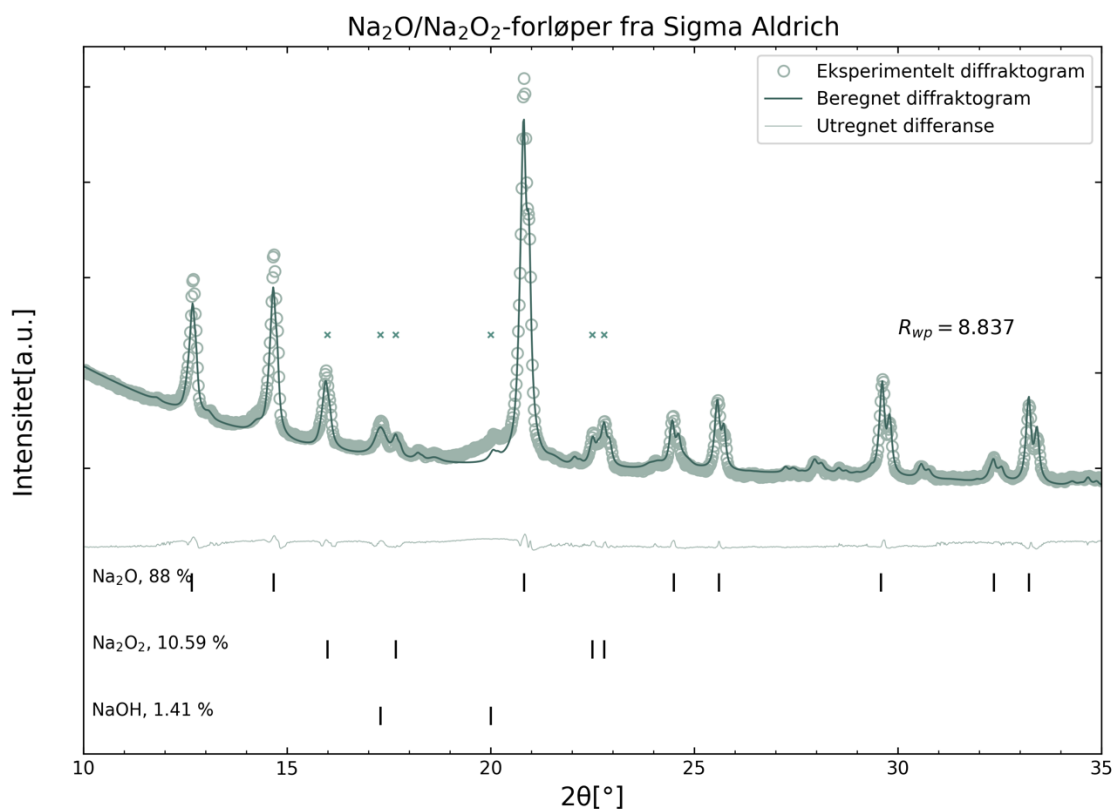
### 4.1 Syntese

#### 4.1.1 Dekomponering av Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Før vakuum-behandling er forløperen fra Sigma-Aldrich analysert med XRD. Den kvantitative og kvalitative analysen viser at alle toppene i diffraktogrammet kan tilpasses til Na<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eller NaOH, med en fordeling på henholdsvis 88 %, 11 % og 1 %<sup>5</sup>. Dette resultatet er presentert i figur 4.1.1. Kun de mest intensive refleksjonene tilhørende Na<sub>2</sub>O er merket, og kun refleksjonene som ikke overlapper med andre fra urenheterne er merket. Ved  $2\theta = 20^\circ$  kan man legge merke til et bredt intensitets-bidrag i det eksperimentelle diffraktogrammet, ofte et tegn på tilstedeværelse av amorfe faser.

---

<sup>5</sup> På grunn av usikkerheter i den kvantitative analysen er verdiene rundet opp til nærmeste heltall.



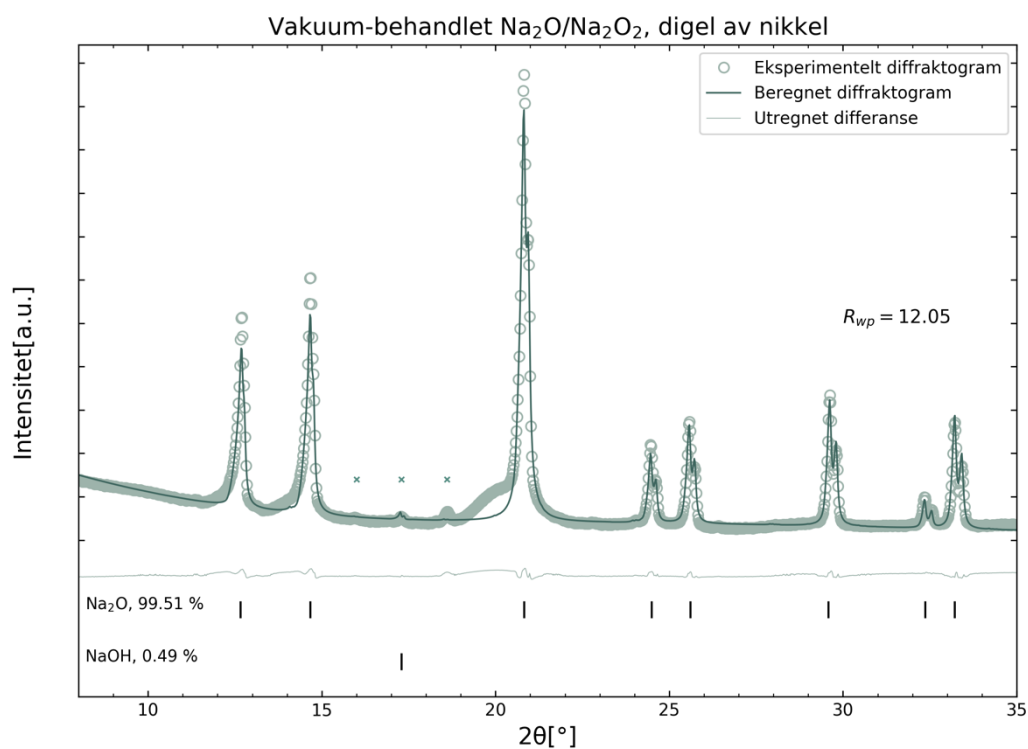
**Figur 4.1.1.** Rietveld-tilpasning av pulvverøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av Na<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-forløperen fra Sigma-Aldrich. Kryssene merker urenhetene Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> og NaOH. Det betydelige bakgrunnsignalet på lave vinkler er instrumentelt.  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$

Dekomponeringsforsøkene gjennomført i ulike digelmaterialer er alle analysert gjennom XRD, og diffraktogrammene er deretter tilpasset med Rietveld-metoden. Alle forsøkene gav side-reaksjoner med digelene, og i de fleste diffraktogrammene ble det oppdaget uønskede metall-oksider som forurensninger. I Fe- og Cu- digelene hadde pulveret reagert kraftig og fremstod som smeltet fast. Ikke alle forsøkene fikk fjernet Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fra forløperen som ønsket. Resultatet fra forsøkene gjort i digel av alumina, kobber, jern, platina, Monel, og nikkel analysert kvantitativt og presentert i tabell 4.1.1. Figurer av diffraktogram og Rietveld-analyse gjort for alle forsøkene finnes i appendiks 9.1.

**Tabell 4.1.1.** Forbindelser funnet gjennom XRD-analyse i produktet av  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -dekomponeringen gjort i ulike digeler. Digel-materialer er oppgitt i øverste kolonne av tabellen. Verdiene er rundet opp til nærmeste heltall ulik 0.

	Alumina	Kobber	Jern	Platina	Monel	Nikkel
$\text{Na}_2\text{O}$	-	92 %	88 %	93 %	97 %	99 %
$\text{Na}_2\text{O}_2$	96 %	-	9 %	-	-	-
$\text{NaOH}$	4 %	1 %	3 %	1 %	-	1 %
$\text{Cu}_2\text{O}$	-	2 %	-	-	-	-
$\text{Na}_6\text{Cu}_2\text{O}_6$	-	4 %	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{NiO}_2$	-	-	-	-	3 %	-
$\text{Na}_8\text{PtO}_6$	-	-	-	7 %	-	-

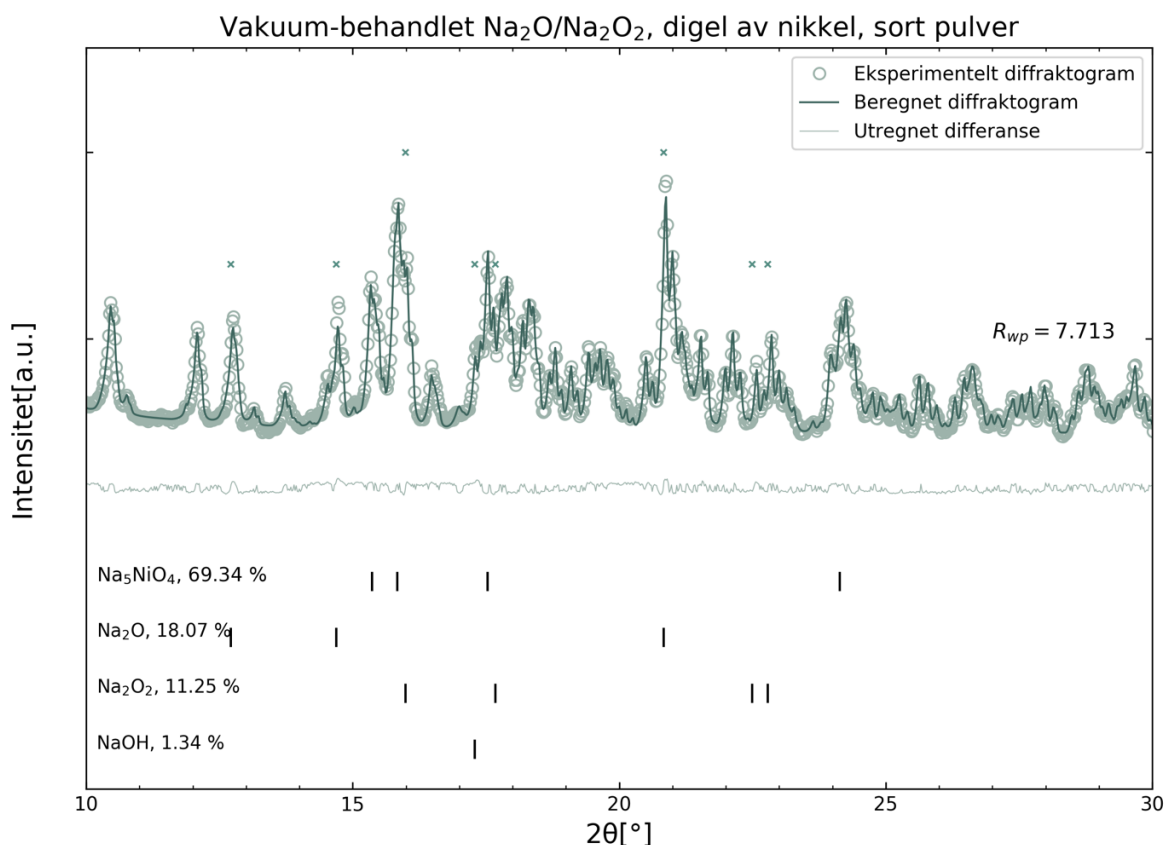
Rietveld-analysen gjort på diffraktogrammet av produktet av vakuum-behandling i Ni-digel er vist i figur 4.1.2, og analysen viser at pulveret inneholder  $\text{Na}_2\text{O}$  (99 %) og  $\text{NaOH}$  (1 %). To toppe i diffraktogrammet er ikke tilpasset noen av disse forbindelsene, ved  $2\theta = 16^\circ$  og  $2\theta = 18.6^\circ$ . Det brede intensitetsbidraget ved  $2\theta = 20^\circ$  ser ut til å ha økt noe i intensitet om sammenlignet med  $\text{Na}_2\text{O}$ -toppen ved  $2\theta = 21^\circ$ . Etter varmebehandling i nikkel-digel ble det dannet et lag av sort pulver mellom digelen og produktet, som er analysert separat. Det sorte overflatelaget er forsøkt avbildet i figur 4.1.3. Røntgenanalysen av det er gitt i figur 4.1.4, og viser at pulveret inneholder  $\text{Na}_5\text{NiO}_4$  (69 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (18 %),  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (11 %) og  $\text{NaOH}$  (1 %)



**Figur 4.1.2.** Rietveld-tilpasning av pulverrøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -dekomposisjonen gjort i nikkel-digel. Forbindelsene utover det ønskede produktet ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) er merket i figuren med kryss. Det er også to ikke-identifiserte topper merket med kryss.



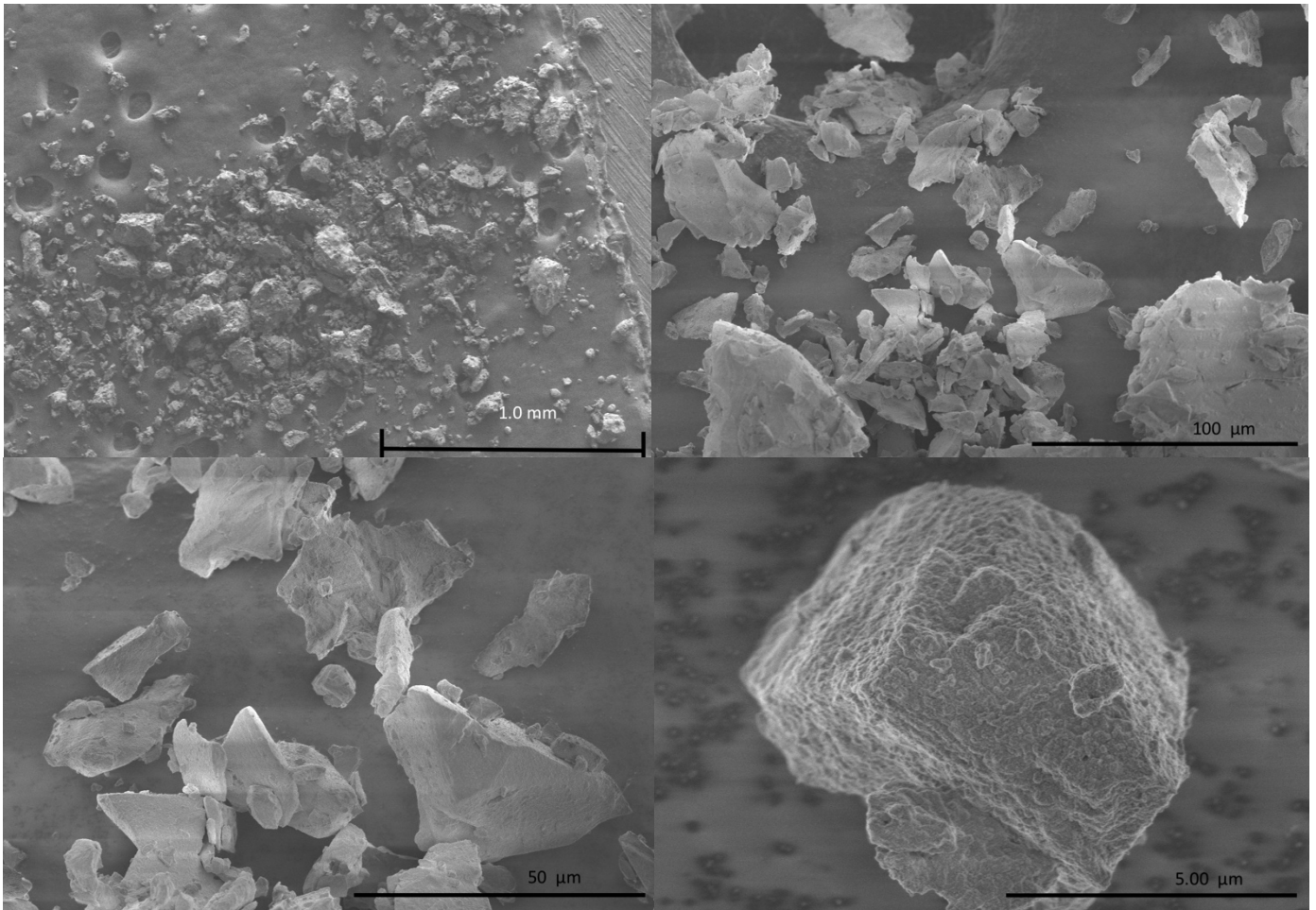
**Figur 4.1.3.** Ni-digel med sort overflate-lag. Pulveret i digelen er vakuumbehandlet  $\text{Na}_2\text{O}$ .



**Figur 4.1.4.** Rietveld-tilpasning av pulverrøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av det sorte pulveret dannet under Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-dekomposisjonen gjort i nikkeldigel. Forbindelsene utover Na<sub>5</sub>NiO<sub>4</sub> er merket i figuren med kryss, og kun merker for de mest intensive toppene tilhørende Na<sub>5</sub>NiO<sub>4</sub> er inkludert.

### Morfologisk analyse med SEM

Bildene av prøven med vakuumbehandlet Na<sub>2</sub>O, presentert i figur 4.1.5, viser partikler som varierer mye i størrelse, fra det som ser ut som enslige krystallitter til store agglomerater. Krystallittene ser ikke ut til å ha en gjenkjennelig fasettering, og det er ikke mulig å skille hva som eventuelt er Na<sub>2</sub>O, og hva som er en av urenheterne.

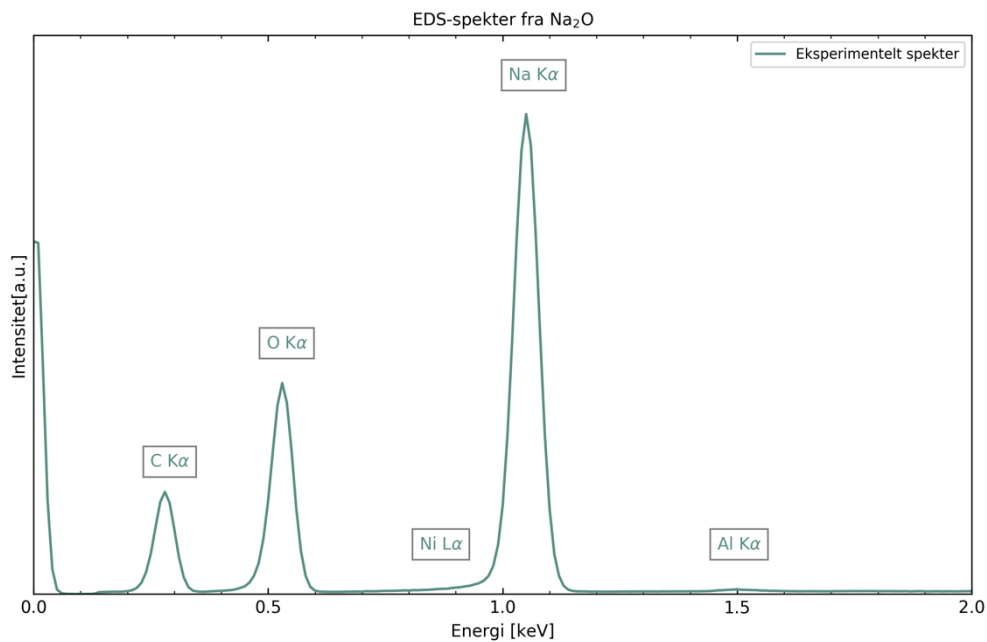


**Figur 4.1.5.** SEM-bilder av vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}$  i ulike størrelser. 1kV akselerasjonsspenning er benyttet. Forstørrelsesskala er oppgitt i figuren. Prøven er preparert i hanskeboks.

### Kjemisk analyse med EDS

Den kjemiske analysen gjort med EDS viser tydelig innhold av Na og O. På spekteret kan det også synes å være et svært svakt Ni-signal. Signalet fra Al tilskrives prøveholderen, og karbon-signalet kommer fra teipen prøven er preparert på. Et spekter av de tre samlede fra prøven er plottet i figur 4.1.6, og de resterende to finnes i appendiks 9.4. Energien tilhørende nikkelsin  $L\alpha$ -linje er merket i figuren.

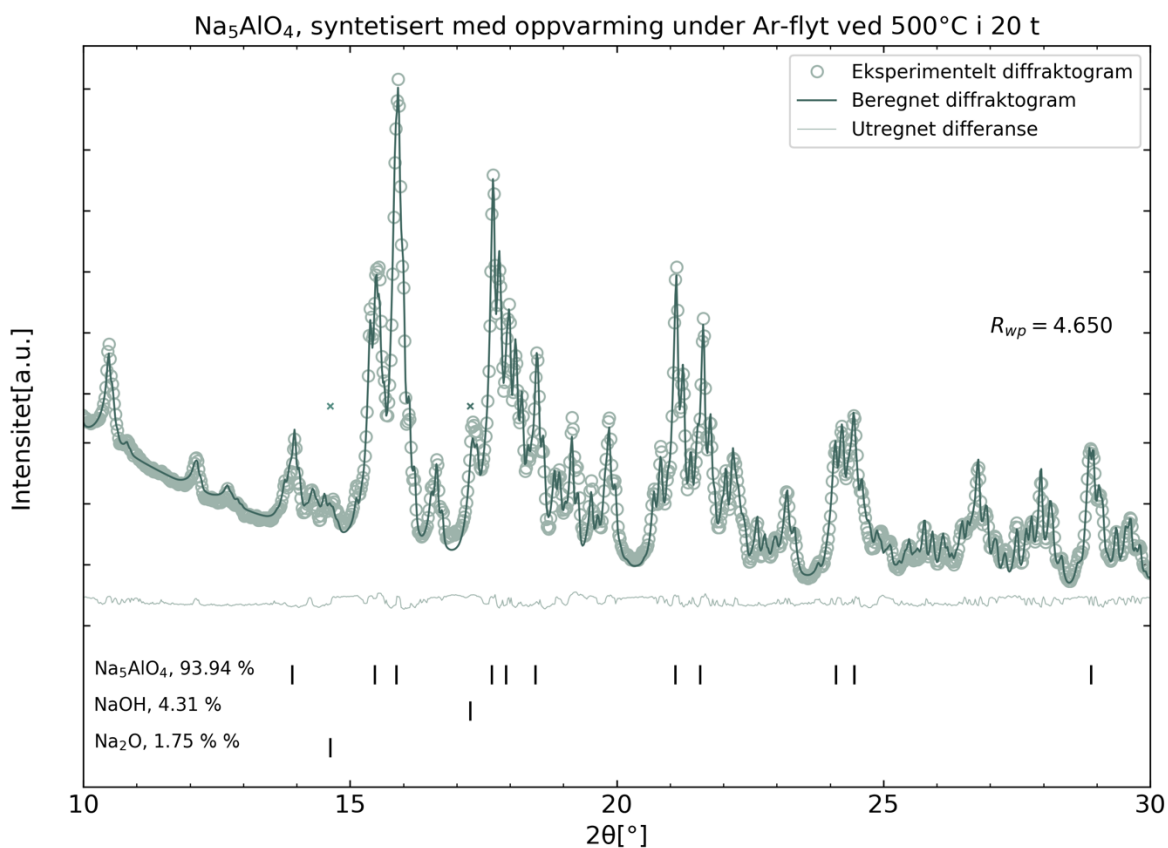




**Figur 4.1.6.** EDS-analyse gjort i et område av prøven med vakuumbehandlet Na<sub>2</sub>O. K $\alpha$ -linjen til C, O, Na og Al er merket i figuren. Energien forventet for L $\alpha$ -linjen til Ni er også merket.

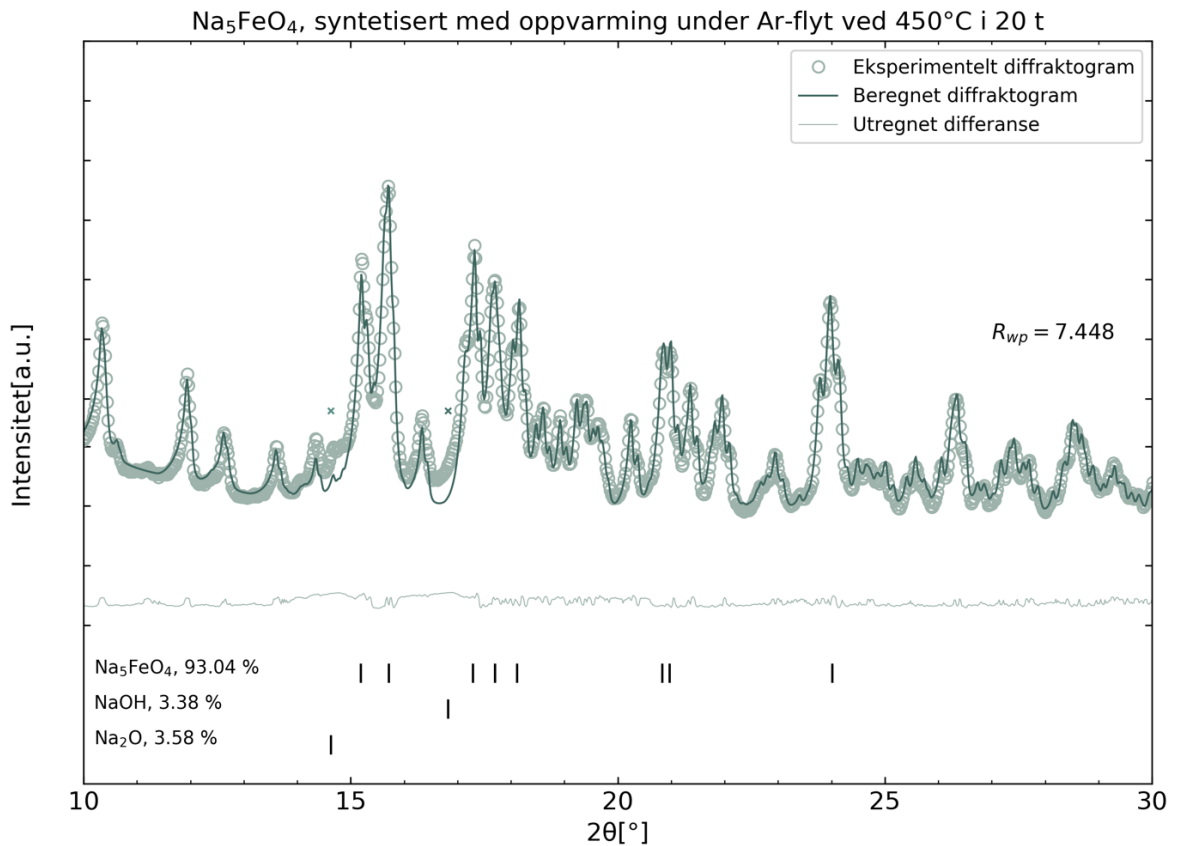
#### 4.1.2 Syntese av Na<sub>5</sub>MO<sub>4</sub> (M = Al, Fe, Ni, Co)

Syntesen av NAO gir hvite produkter, som i kontakt-området med nikkeldigelen har et tydelig grønt skjær. Pulveret blir lyst grønt i farge når det mortres i hanskeboks. Gjennom røntgenanalyse og Rietveld-tilpasning er det bestemt at produktet består av Na<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> (94 %), Na<sub>2</sub>O (2 %) og NaOH (4 %). Det er ikke sett noen endringer i innhold av NaOH ved bruk av tørket  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i syntesen. Rietveld-tilpasningen er vist i figur 4.1.7, der urenheter er merket med kryss, og kun de mest intensive refleksjoner tilhørende NAO er merket. Pulveret viser ingen betydelige fargeendringer ved kort opphold i luft. Under syntesen av NAO ble det dannet et lag med sort pulver mellom digel og produkt, Na<sub>5</sub>NiO<sub>4</sub>, og spesiell forsiktighet ble vist for å ikke overføre dette ut.



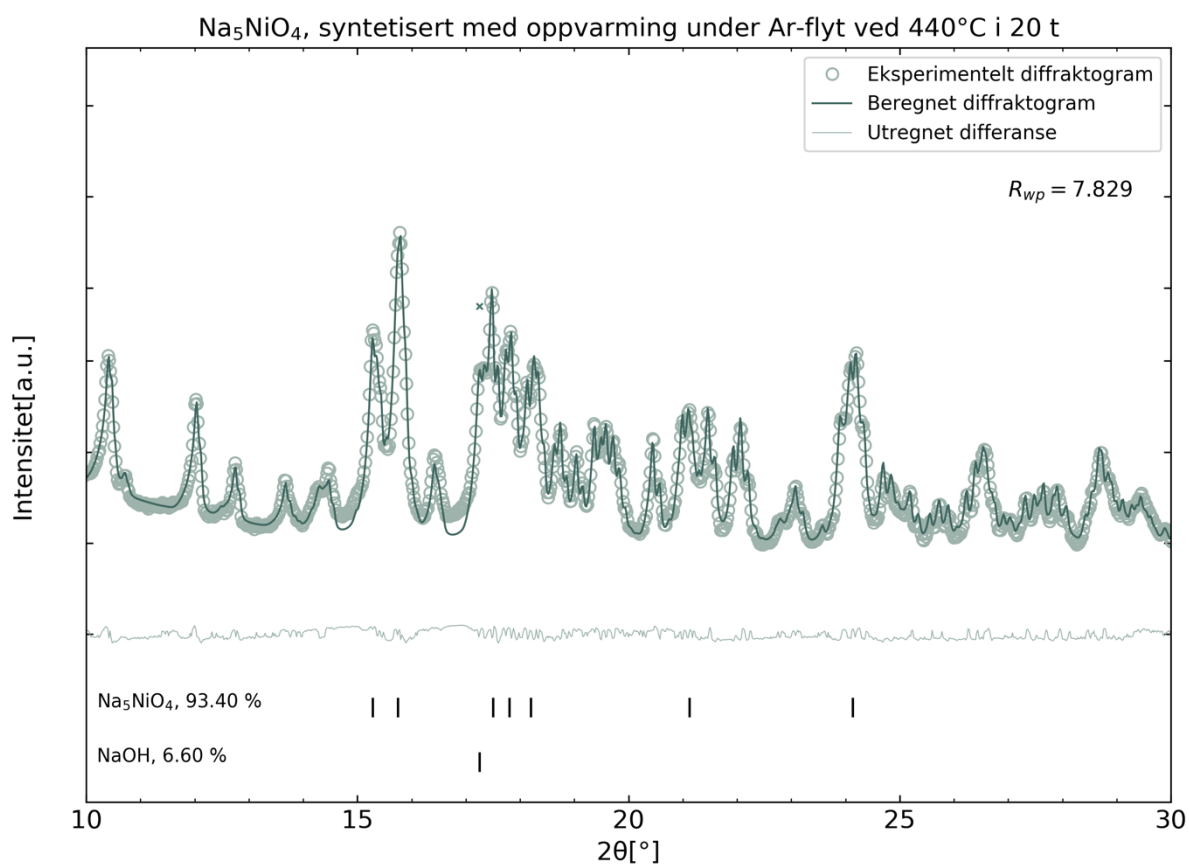
**Figur 4.1.7.** Rietveld-tilpasning av pulverrøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av synteseproduktet for NAO, fremstilt under Ar-strøm ved  $500^\circ\text{C}$  i 20 t. Det betydelige bakgrunnsignalet ved lave vinkler er instrumentelt.

Syntesen av NFO gir produkter av beige/brun farge. Pulveret beholder denne fargen når det mortres i hanskeboks. Gjennom røntgen-analyse og Rietveld-tilpasning er det bestemt at produktet består av  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  (94 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4 %) og  $\text{NaOH}$  (3 %). Rietveld-tilpasningen er vist i figur 4.1.8, der urenheter er merket med kryss, og kun de mest intensive refleksjoner tilhørende NFO er merket. Tilpasningen er dårlig ved  $2\theta = 15^\circ$  og  $17^\circ$ , av ukjent grunn. Pulveret viser fargeendring etter kort tid i kontakt med luft, til en rust-rød farge. Under syntesen av NFO ble det dannet et lag med sort pulver mellom digel og produkt,  $\text{Na}_5\text{NiO}_4$ , og spesiell forsiktighet ble vist for å ikke overføre dette ut.



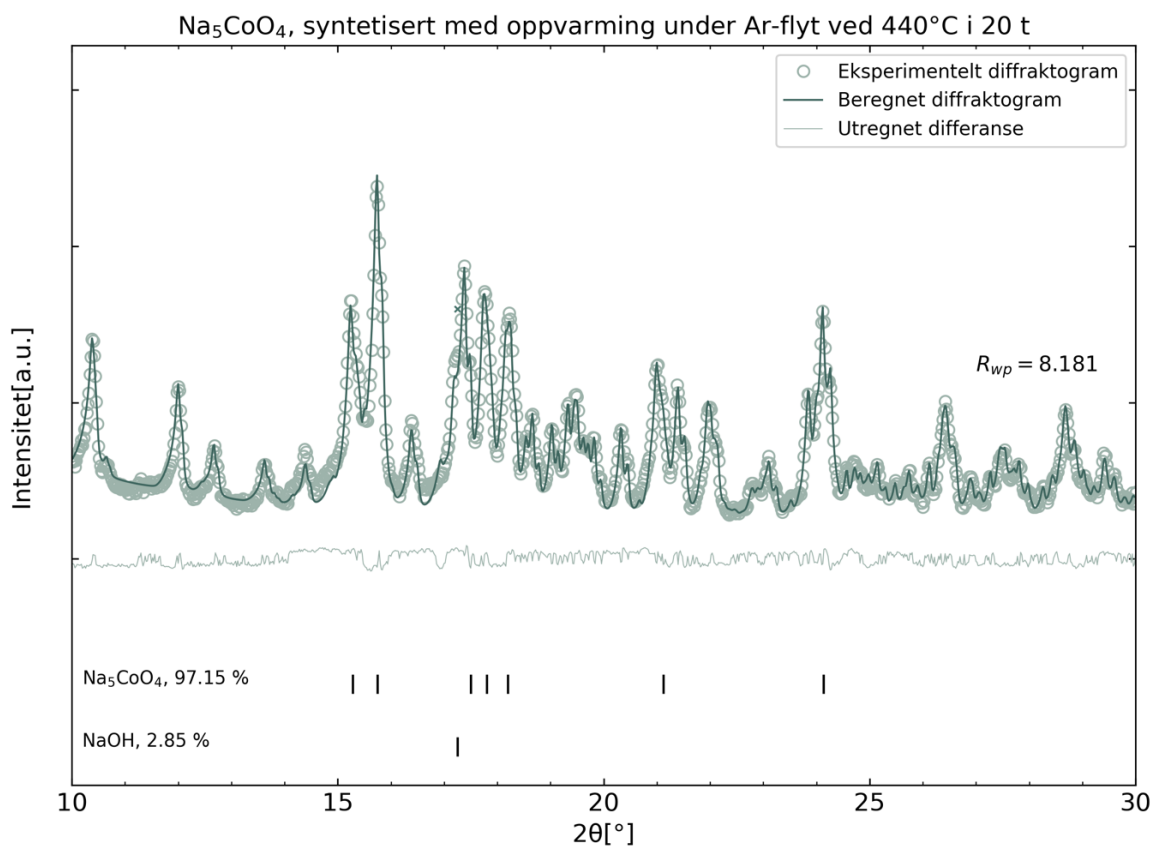
**Figur 4.1.8.** Rietveld-tilpasning av pulverrøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av synteseproduktet for NFO, fremstilt under Ar-strøm ved 450°C i 20 t.

Syntesen av NNO gir produkter av sort farge. Gjennom røntgen-analyse og Rietveld-tilpasning er det bestemt at produktet består av  $\text{Na}_5\text{NiO}_4$  (93 %) og NaOH (7 %). Rietveld-tilpasningen er vist i figur 4.1.9, der urenheter er merket med kryss, og kun de mest intensive refleksjoner tilhørende NNO er merket.



**Figur 4.1.9.** Rietveld-tilpasning av pulverrøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av synteseproduktet for NNO, fremstilt under Ar-strøm ved  $440^\circ\text{C}$  i 20 t.

Syntesen av NCO gir produkter av rød farge. Gjennom røntgen-analyse og Rietveld-tilpasning er det bestemt at produktet består av  $\text{Na}_5\text{CoO}_4$  (97 %) og NaOH (2 %). Rietveld-tilpasningen er vist i figur 4.1.10, der urenheter er merket med kryss, og kun de mest intensive refleksjoner tilhørende NCO er merket. NCO viser en fargeendring etter kort tid i luft, til sort. Under syntesen av NFO ble det dannet et lag med sort pulver mellom digel og produkt,  $\text{Na}_5\text{NiO}_4$ , og spesiell forsiktighet ble vist for å ikke overføre dette ut.



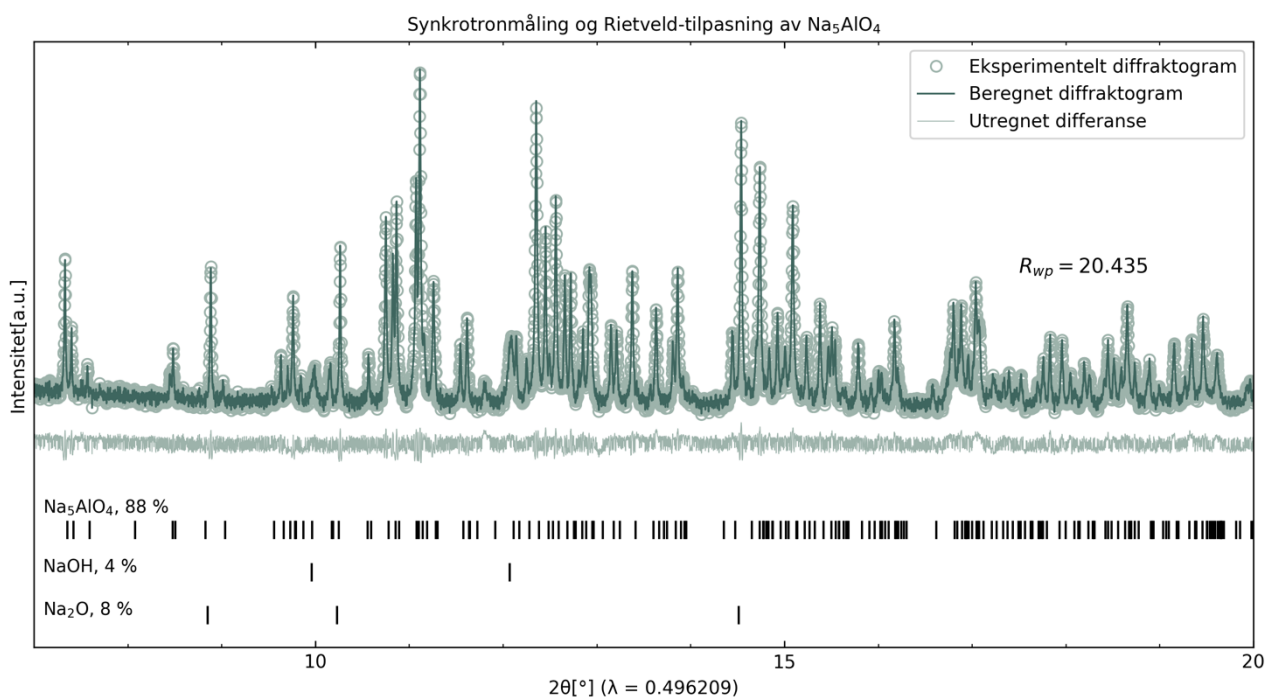
**Figur 4.1.10.** Rietveld-tilpasning av pulvverrøntgendiffraktogram ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ) av synteseproduktet for NCO, fremstilt under Ar-strøm ved  $440^\circ\text{C}$  i 20 t.

## 4.2 Karakterisering av $\text{Na}_5\text{AlO}_4$

Karakteriseringen av NAO er delt opp i strukturell karakterisering med XRD og NMR, kjemisk og morfologisk karakterisering med SEM og EDS, og til slutt dynamikk-karakterisering gjennom NMR. Resultatene er presentert i følgende deler.

### 4.2.1 Karakterisering av struktur med XRD og NMR

#### Strukturell karakterisering med synkrotron-målinger



**Figur 4.2.1.** Synkrotron-målinger og Rietveld-tilpasning tilhørende NAO-prøven. Alle refleksjoner tilhørende NAO er merket, refleksjoner tilhørende urenheterne som ikke overlapper med andre er også merket.

I figur 4.2.1 presenteres utvalgte data fra synkrotron-målingen og den tilhørende Rietveld-tilpasningen for NAO-prøven. Data fra denne tilpasningen kommer til å benyttes til videre struktur-analyse. Fra denne, og tabell 4.2.1, er det synlig at den gjennomsnittlige strukturen til den syntetiserte forbindelsen  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$  stemmer godt overens med strukturdata tilgjengelig. Sammenlignet med litteratur er enhetcellen er noe utvidet i alle retninger, og

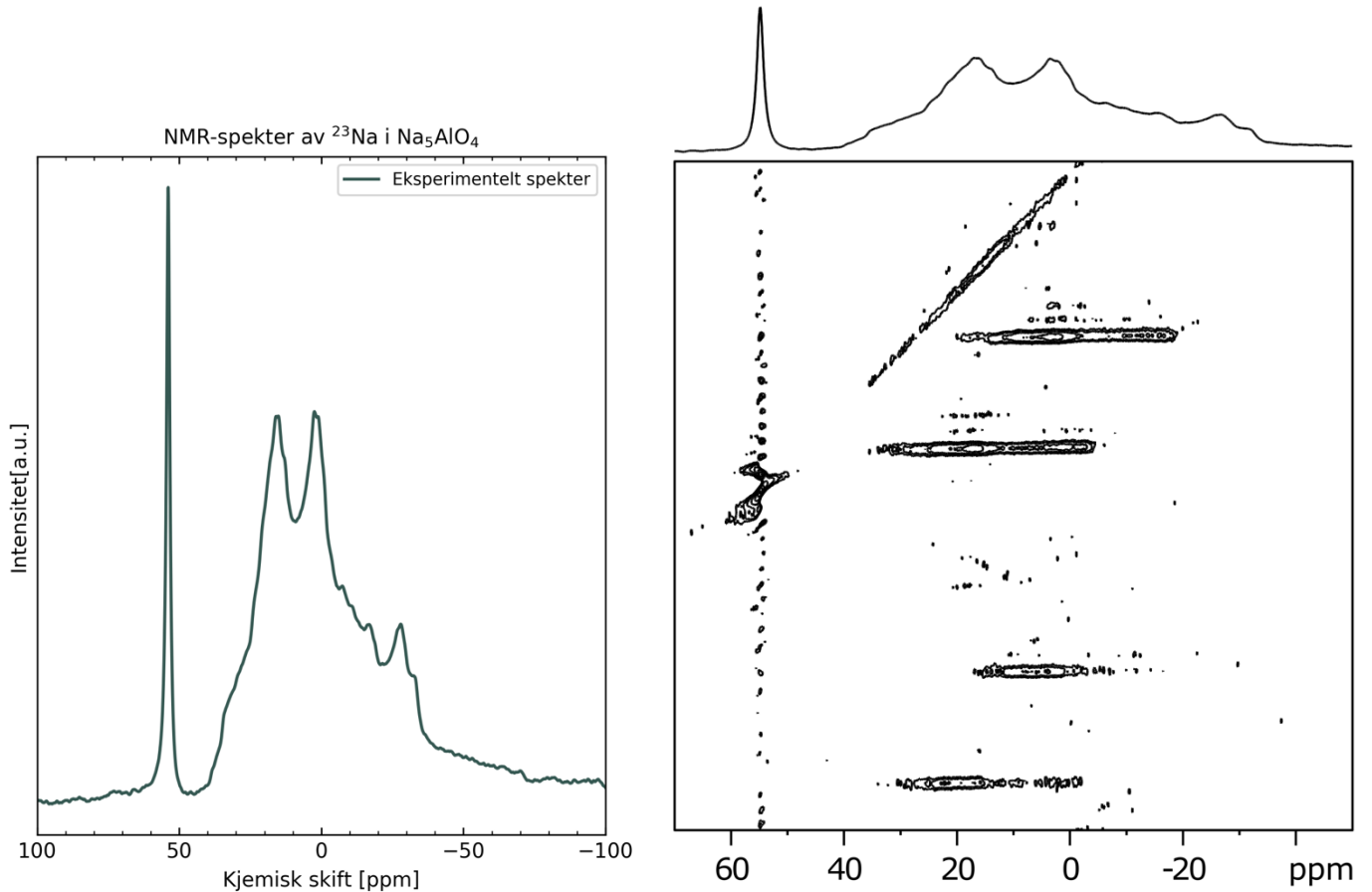
litteraturverdiene ligger utenfor usikkerheten til de beregnede. Tabellen oppgir beregnet verdi for enhetcelleparameter, verdier fra litteratur og differansen mellom disse. Tilsvarende tabeller finnes for Na<sub>2</sub>O- og NaOH-urenheterne, henholdsvis tabell 9.2.1 og 9.2.2. Ytterligere strukturdata for NAO er oppgitt i tabell 9.2.6.

**Tabell 4.2.1.** Enhetcelleparameter for NAO beregnet gjennom Rietveld-metoden, parameterne fra litteraturen, og differansen mellom dem.

Na <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> ( <i>Pbca</i> )	a/Å	b/Å	c/Å
Tilpasset	5.9045(4)	17.899(1)	10.1079(7)
Litteratur	5.894	17.870	10.095
Differanse	0.0105	0.029	0.0129

### NMR-spekter av <sup>23</sup>Na i NAO

Singel-puls-spekteret og MQMAS-spekteret av <sup>23</sup>Na i NAO er vist i figur 4.2.2. Singel-puls-spekteret består av to ulike identifiserbare områder, et ved 55 ppm og et bredere som strekker seg mellom 40 og -50 ppm. Det er tydelig at det brede området ikke kan dekomponeres til kun en topp, men består av flere overlappende topper. I MQMAS-spekteret er det trukket ned en topp i den smale delen, og fem ulike topper i den brede komponenten (fire horisontale og en skrå). Ingen synlige topper i MQMAS gjør rede for delen ved -30 ppm i singel-puls-spekteret. Toppene har ulikt kjemisk skift og er av ulik bredde, og en topp skiller seg ut ved å være diagonal i MQMAS-spekteret.



**Figur 4.2.2.** Singel-puls-spekter av  $^{23}\text{Na}$  i NAO til venstre, og MQMAS-spektra av  $^{23}\text{Na}$  i NAO til høyre. MQMAS-spekteret viser kjemisk skift (ppm) i direkte dimensjon (x-aksen) og indirekte dimensjon (y-aksen). De eksakte, indirekte ppm-verdiene er ikke relevante.

Figur av singel-puls-spektre av  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\text{NaOH}$  er vedlagt i appendiks 9.3, og disse viser komponenter ved henholdsvis 55 ppm og 0 ppm, som begge er en del av NAO-spekteret. De vil derfor bli benyttet i videre dekomposisjon av dette.

### Dekomposisjon av singel-puls-spekter til $^{23}\text{Na}$ i NAO

Singel-puls-spektret av  $^{23}\text{Na}$  i NAO og en mulig dekomposisjon er gitt i figur 4.2.3. Dekomposisjonen er delt i dekomposisjonen av urenheterne,  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\text{NaOH}$ , fem kvadrupoltopper og en Czjzek-funksjon.

Med utgangspunkt i MQMAS-spekteret er det ikke mulig å gjøre en dekomposisjon med fem like store fordelinger, og på bakgrunn av dette observeres heller ikke fem krystallografiske

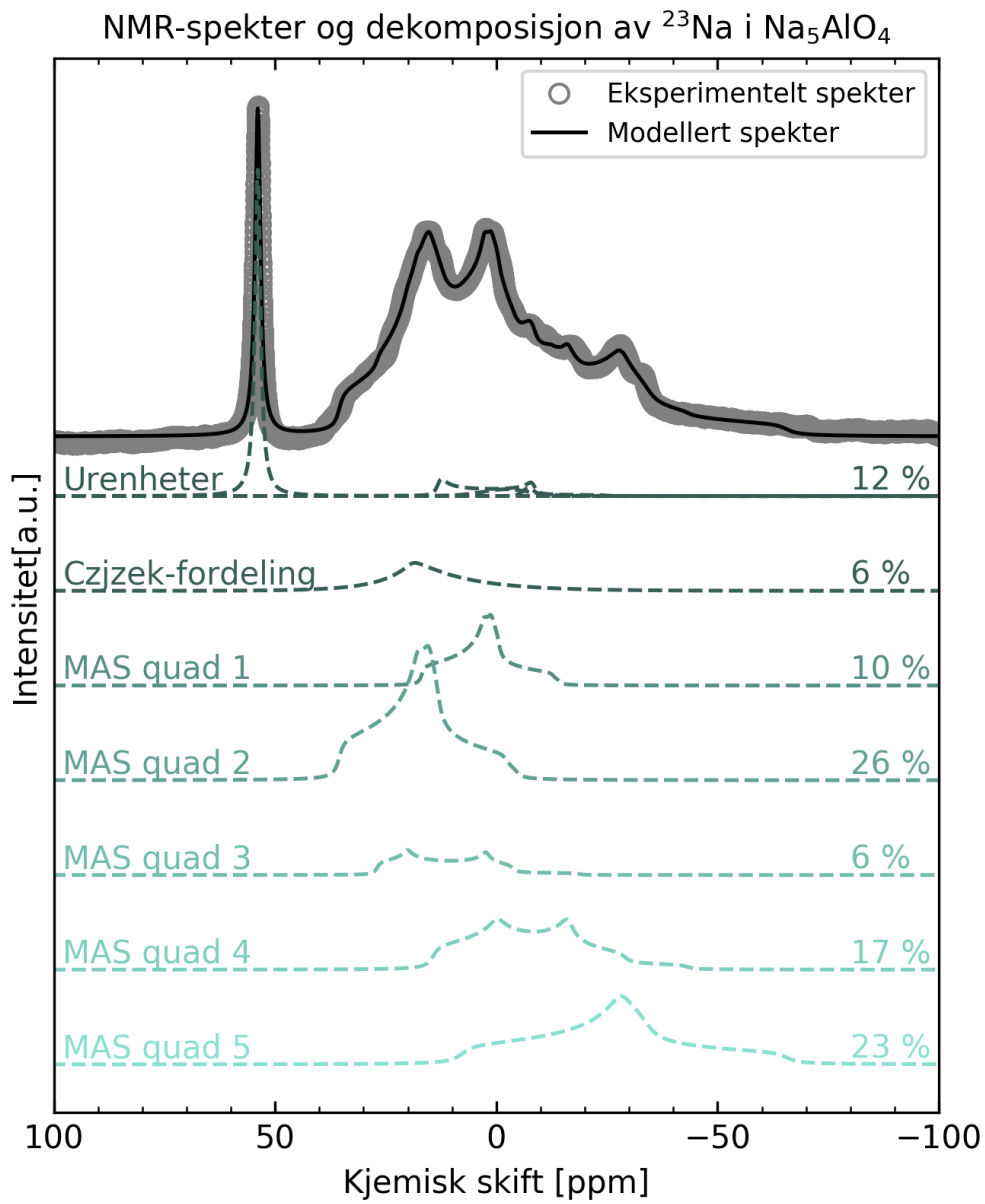


posisjoner for  $^{23}\text{Na}$  i NAO. Fire kvadrupol-topper er hentet direkte fra MQMAS, og den siste er tilpasset til området ved  $-30$  ppm for fullstendig beskrivelse av kurveformen. De fem kvadrupol-toppene har ulike parameter  $\eta$  og  $C_Q$ , og ulik posisjon i ppm. Dette er som forventet da bånd-lengde og -vinkel i Na-O tetraedrene er kjent å variere. Czjzek-fordelingen er inkludert i dekomposisjonen fordi det i MQMAS-spekteret er en synlig skrå linje (fordeling av kjemisk skift), og som ofte beskrives med en slik fordeling. Parameterne som definerer toppenes form og posisjon er beskrevet i tabell 4.2.2. Integrasjon av de ulike toppene er inkludert i tabellen, og de forteller direkte om hvor mange Na-kjerner som bidrar til signalet. Det opplyses om at ufullstendig eksitasjon av kjerner er en kilde til usikkerhet i de integrerte prosentene.

**Tabell 4.2.2.** Detaljer om toppene i dekomposisjonen av singel-puls-spekteret til  $^{23}\text{Na}$  i NAO, og deres parameter.

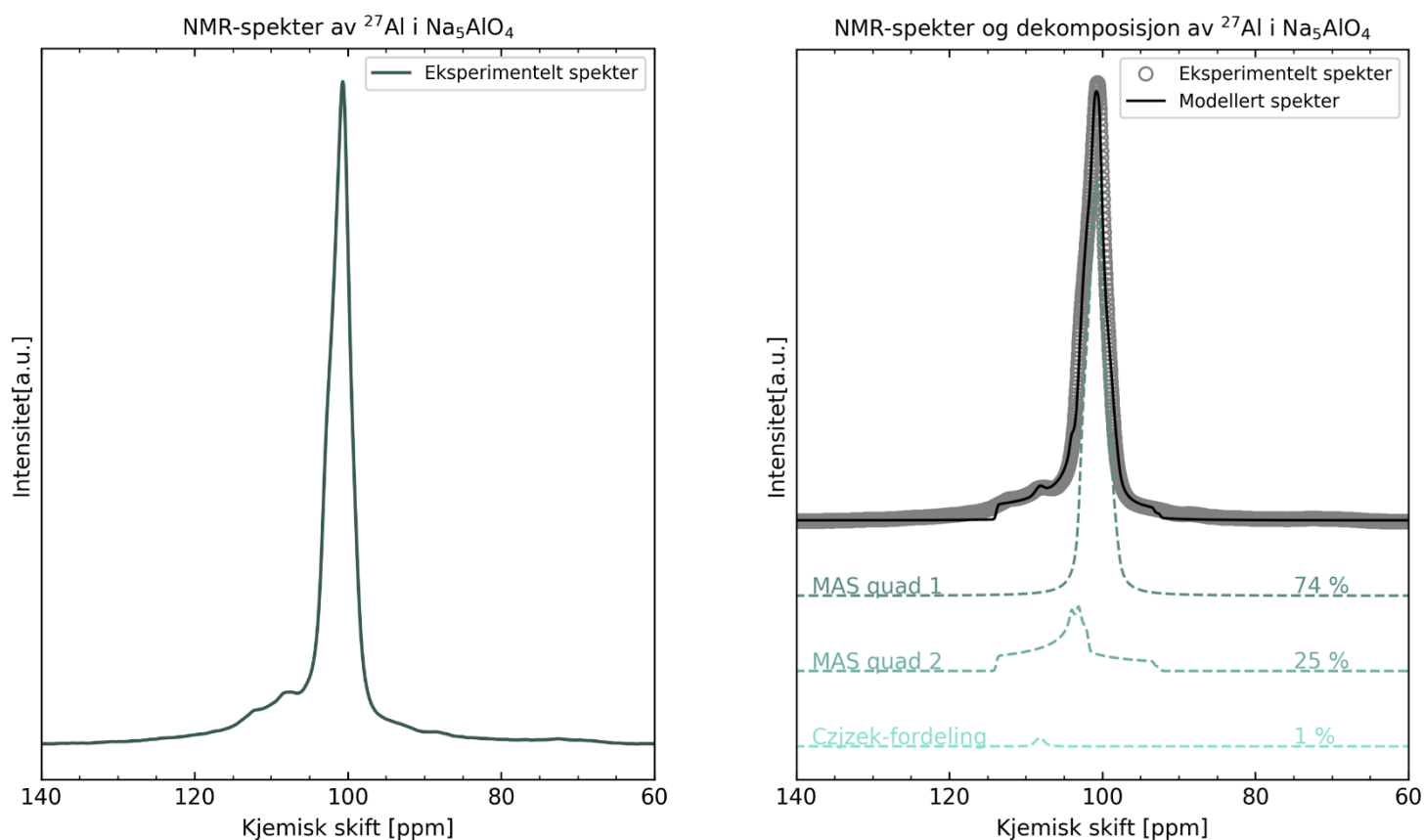
	Czjzek- fordeling	MAS Quad1	MAS Quad2	MAS Quad3	MAS Quad4	MAS Quad5
Posisjon, ppm	20	17.9	36.5	31.9	18	8.8
$C_Q$	1820	2778	3157	3713	4041	4208
$\eta$	-	0.90	0.87	0.25	0.44	0.99
Integrasjon	6 %	10 %	26 %	6 %	17 %	23 %
FWHM CS	1.30	-	-	-	-	-

De resterende 4 % og 8 % av spekteret tilhører henholdsvis Na fra NaOH- og Na<sub>2</sub>O-toppene.



**Figur 4.2.3.** Singel-puls-spekteret av  $^{23}\text{Na}$  i NAO, dekomposisjon samt de ulike toppene dekomposisjonen består av. Toppene (Czjzek-fordeling, MAS quad 1-5) er sortert etter størrelse på  $C_Q$ , fra minst til størst.

## NMR-spektre og dekomposisjon for $^{27}\text{Al}$ i NAO



**Figur 4.2.4.** Singel-puls-spekteret av  $^{27}\text{Al}$  i NAO (t.v.) og singelpulsspekter, modell og dekomposisjon tilhørende  $^{27}\text{Al}$  i NAO (t.h.)

$^{27}\text{Al}$  singel-puls-spekteret er vist til venstre i figur 4.2.4, og en mulig dekomposisjon vises til høyre. Spekteret består av et kontinuerlig område som strekker seg fra 90 ppm til 115 ppm. Det er synlig at dekomposisjonen av spekteret må inneholde mer enn en topp, da ingen kvadrupol-form kan dekke hele området. Singel puls-spekteret av  $^{27}\text{Al}$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  er gitt i appendiks 9.3, og viser ingen overlapp med spekteret av  $^{27}\text{Al}$  i NAO.

Dekomposisjonen av spekteret er delt i to kvadrupol-topper og en Cziyek-funksjon, som gir flere skillbare krystallografiske miljøer for  $^{27}\text{Al}$  i NAO. Gjennom røntgendiffraksjon på RECX-

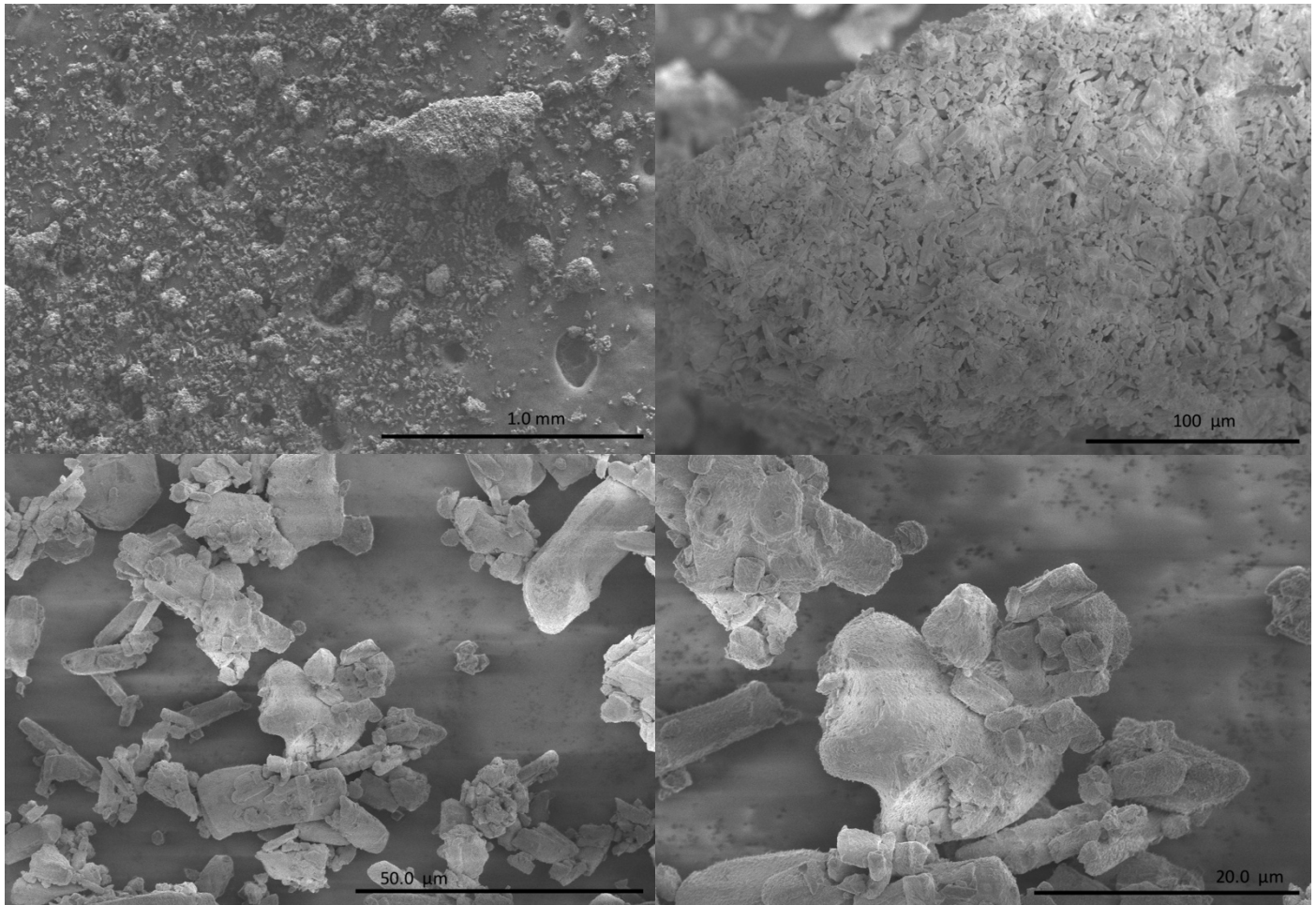
labben og ved SNBL ved ESRF er det ikke funnet noen Al-forurensninger i prøven. Dette må bety at det eksisterer flere krystallografiske plasser for  $^{27}\text{Al}$  i NAO enn forventet. Toppenes posisjon i ppm, integrasjonen av de ulike toppene, og kvadrupoltoppene sine parameter  $\eta$  og  $C_Q$ , er definert i tabell 4.2.3.

**Tabell 4.2.3** Detaljer om toppene i dekomposisjonen av singel-puls-spekteret til  $^{27}\text{Al}$  i NAO, og deres parameter.

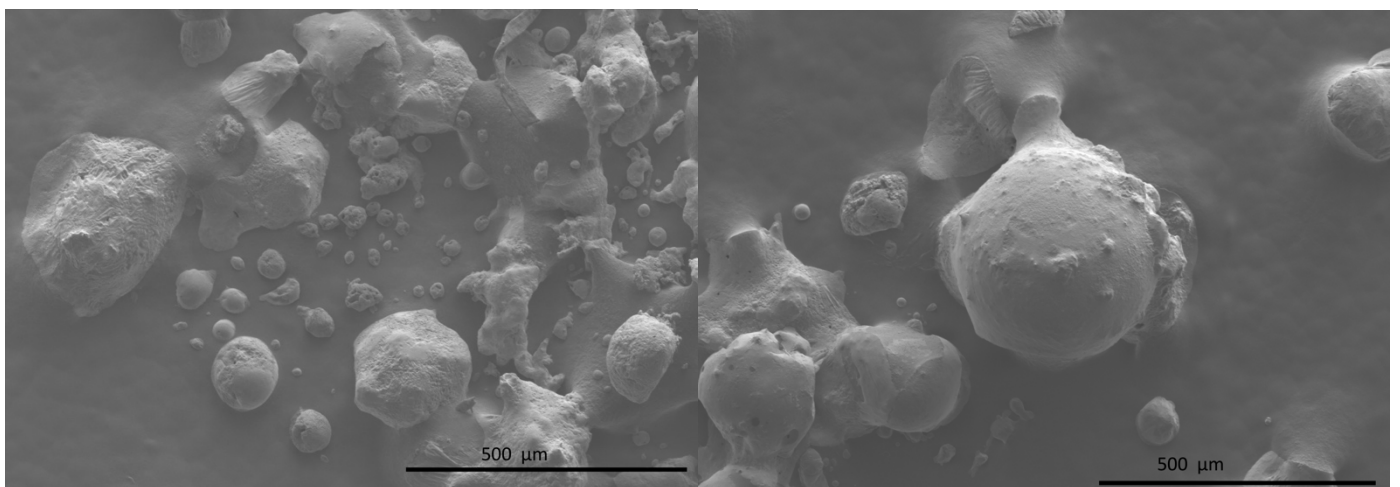
	MAS quad 1	MAS quad 2	Czjzek
Posisjon, ppm	103.9	114.8	109.3
$C_Q$	2294	4623	-
$\eta$	0.71	0.91	-
Integrasjon	74 %	25 %	1 %

#### 4.2.2 Kjemisk og morfologisk karakterisering med EDS og SEM

NAO-partiklene preparert i hanskeboks ser ut til å variere i størrelse mellom noen titalls nm og opp mot 500  $\mu\text{m}$ , og er av irregulær form, slik rapportert av Barker og kolleger [23]. De store partiklene har ansamlinger av mindre krystallitter på overflaten. En del av krystallittene ser ut til å være avlange. Fire bilder er presentert i figur 4.2.5 der det oppe til venstre gis en oversikt over spredningen i partikkelstørrelse, bildet oppe til høyre viser overflaten til en stor partikkel, og de to bildene nederst viser morfologi av noen av partiklene av mindre størrelse. Det er store morfologiske ulikheter mellom partiklene preparert i hanskeboks, og de preparert i luft. Når preparert i luft, som avbildet i figur 4.2.6, ser man større, sfæriske agglomerater og ingen mindre krystallitter er lengre synlig. Agglomeratene varierer i størrelse mellom noen titalls  $\mu\text{m}$  og opp mot 400  $\mu\text{m}$ . I prøven preparert i hanskeboks kan man se en tendens til at partiklene er sfæriske i formen, men ikke i like stor grad som hos den preparert i luft.

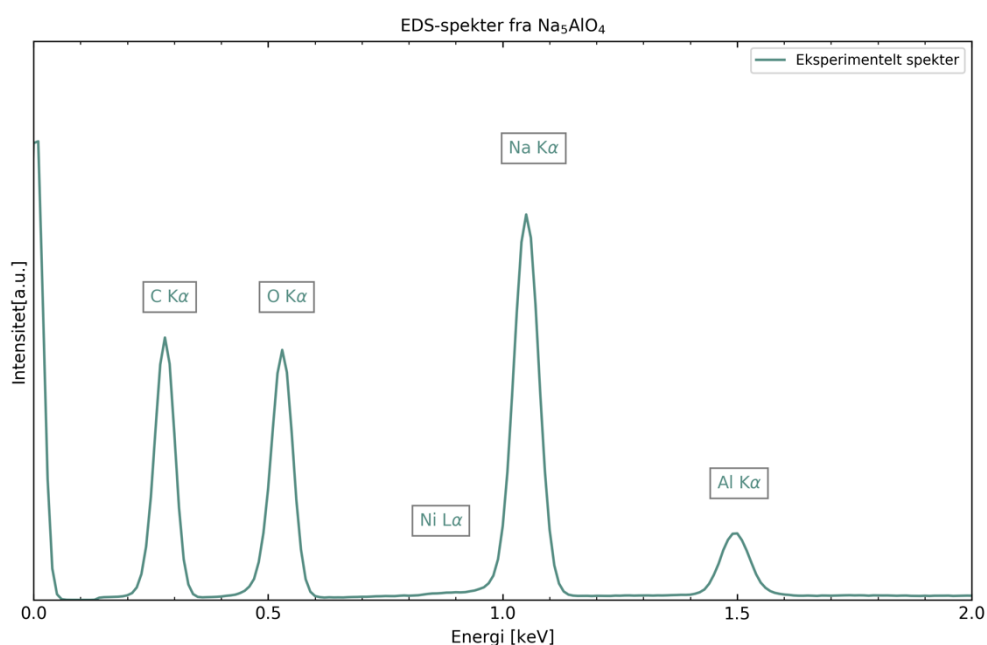


**Figur 4.2.5.** SEM-bilder av NAO av ulik forstørrelse. 1kV akselerasjonsspenning er benyttet. Forstørrelsesskala er oppgitt i figuren. Prøven er preparert i hanskeboks.



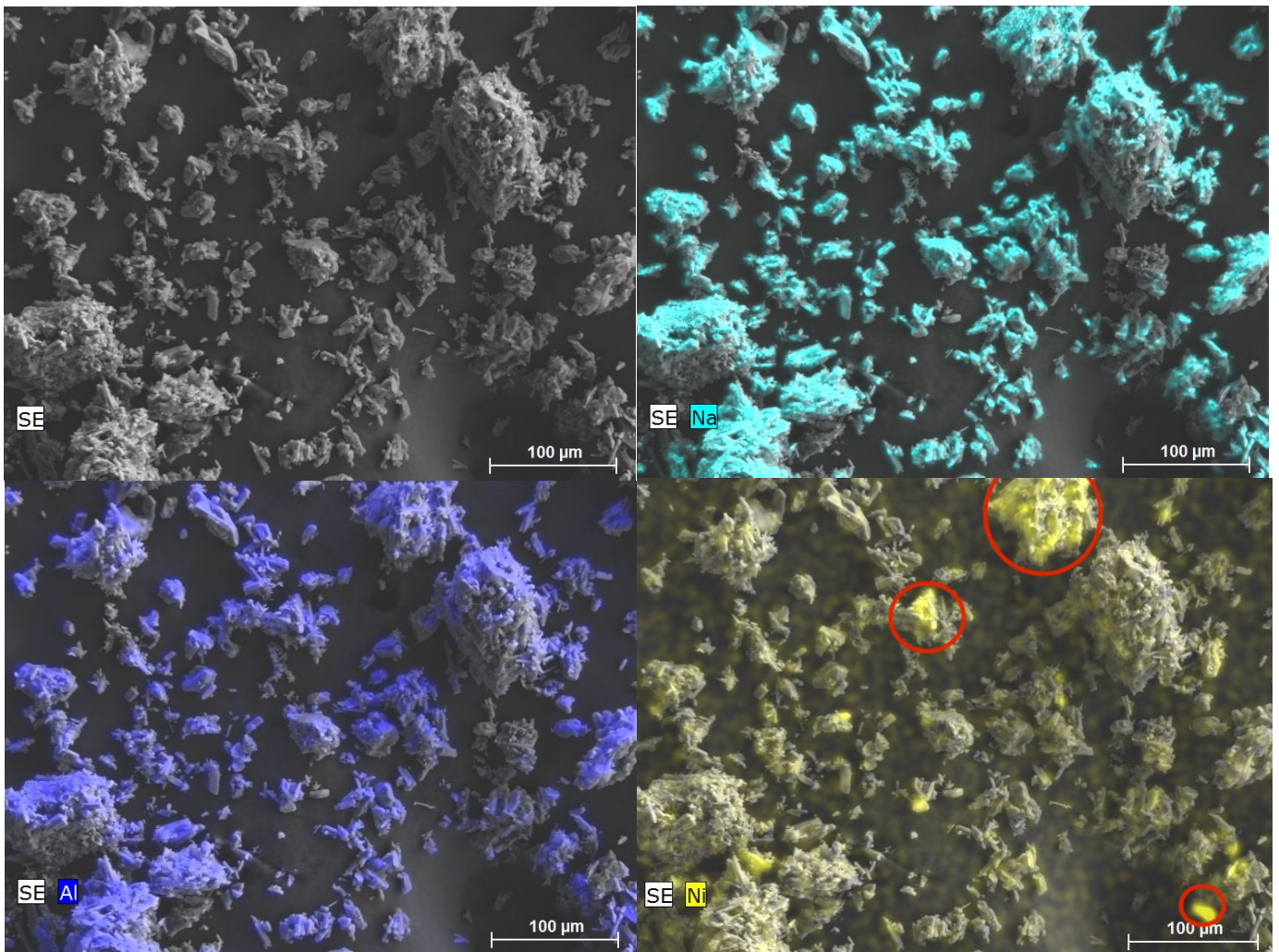
**Figur 4.2.6.** SEM-bilder av NAO. 1kV akselerasjonsspenning er benyttet. Forstørrelsesskala er oppgitt i figuren. Prøven er preparert i luft.

EDS-spekteret tilhørende et utvalgt område i NAO er presentert i figur 4.2.7. I spekteret eksisterer det et synlig, men svært lite signal fra nikkell. Det kjemiske kartet for nikkell, aluminium og natrium tilhørende spektret presenteres i figur 4.2.8. På grunn av den lave intensiteten til signalet relativt til de andre grunnstoffene viser plottingen av det kjemiske kartet for nikkell et signal også fra bakgrunnen, som vanskeliggjør tolkningen av hvor det faktiske signalet kommer fra. Nikkell-signalet ser ut å være sentrert i noen partikler, merket i figuren. Fra disse partiklene kommer også et Al-signal. EDS-analyse gjort i andre områder på samme prøve er vist i appendiks 9.4.



**Figur 4.2.7.** EDS-spekteret tatt fra et område på  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ -prøven. Legg merke til det tilstedeværende nikkell-signalet, til tross for svak intensitet relativt til de andre toppene.

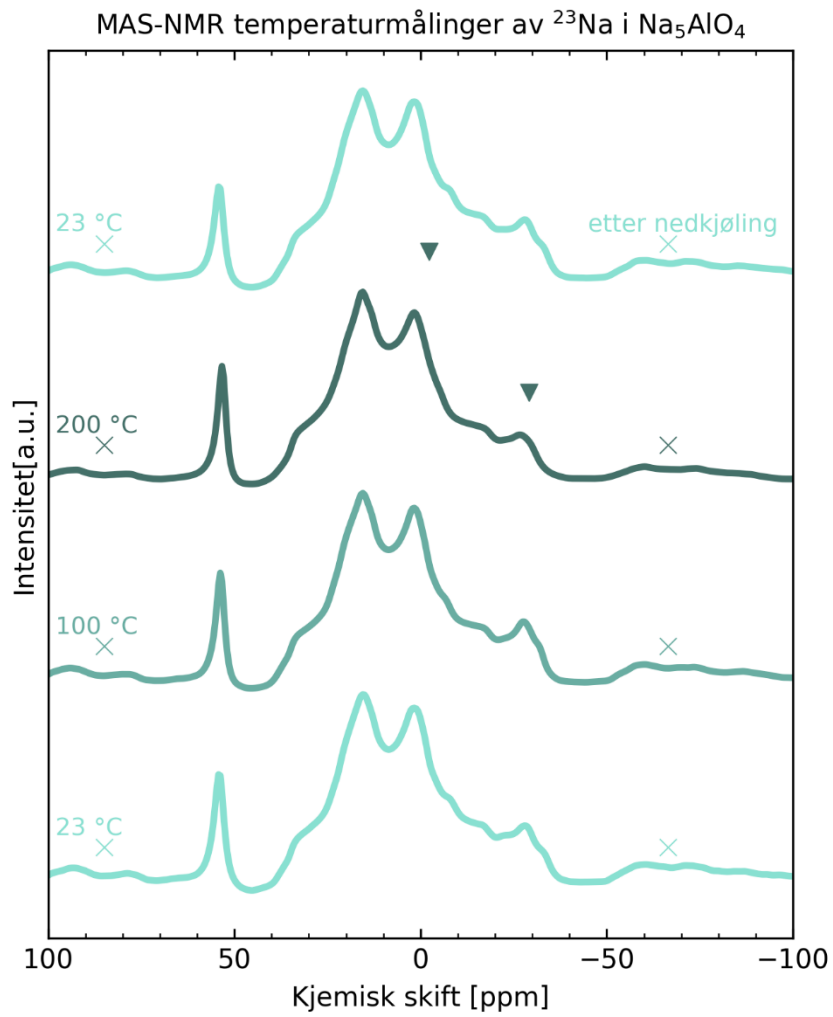




**Figur 4.2.8.** SEM-bilde av et område i  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ -prøven, samt de kjemiske kartene i området fra Na, Al og Ni. Legg merke til at Ni-signalet er sentrert i noen små partikkel-områder, til tross for et lite signal fra hele prøven, inkludert bakgrunn.

#### 4.2.3 Dynamikk-karakterisering av $^{23}\text{Na}$ i NAO med temperatur-NMR

Resultatene fra temperatur-NMR av  $^{23}\text{Na}$  i NAO er gitt i figur 4.2.9. Spektrene fra 23 °C (romtemperatur), 100 °C, 200 °C og 23 °C etter nedkjøling er plottet. Det er ingen signifikant forskjell mellom de ulike spektrene, utenom en liten intensitetsendring ved -30 ppm og -3 ppm. Disse intensitetsendringene er reversible, og toppene de gjelder er merket i figuren. Noen intensitets-endringer er synlig for forurensningen ved 60 ppm, disse også reversible. Toppene har flere synlige spinn-sidebånd, merket i figuren med kryss.



**Figur 4.2.9.** Temperatur-målinger gjort med MAS-NMR for  $^{23}\text{Na}$  i NAO. Målingene for 23 °C (romtemperatur), 100 °C, 200 °C og 23 °C etter nedkjøling er vist i figuren i stigende rekkefølge. Pilene markerer toppene vi ser forandring ved.

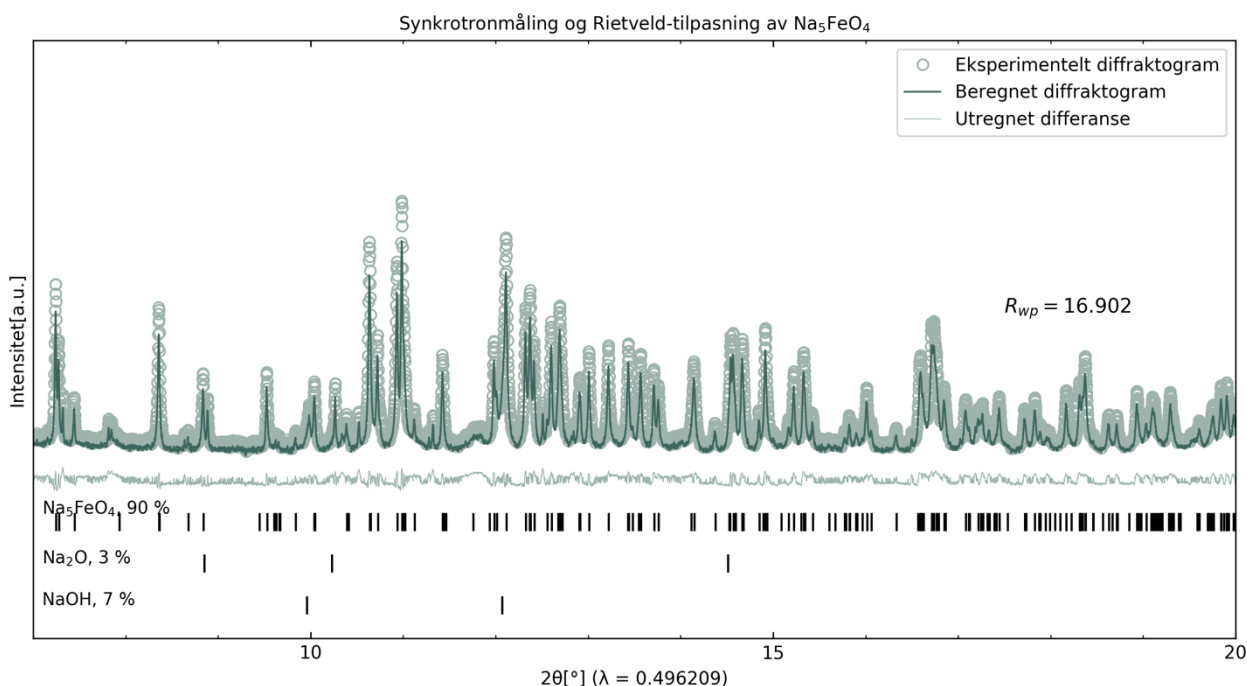


## 4.3 Karakterisering av $\text{Na}_5\text{FeO}_4$

Karakteriseringen av NFO er delt opp i strukturell karakterisering med XRD og NMR, kjemisk og morfologisk karakterisering med SEM og EDS, og til slutt elektrokjemisk karakterisering med GS. Resultatene er presentert i følgende deler.

### 4.3.1 Karakterisering av struktur med XRD og NMR

#### Strukturell karakterisering med synkrotron-målinger



**Figur 4.3.1.** Synkrotron-målinger og Rietveld-tilpasning tilhørende NFO-prøven. Alle refleksjoner tilhørende NFO er merket, refleksjoner tilhørende urenhetene som ikke overlapper med andre er også merket.

I figur 4.3.1 presenteres utvalgte data fra synkrotron-målingen og den tilhørende Rietveld-tilpasningen for NFO-prøven. Data fra denne tilpasningen kommer til å benyttes til videre struktur-analyse. Fra denne, og tabell 4.3.1, er det synlig at den gjennomsnittlige strukturen til den syntetiserte forbindelsen  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  stemmer godt overens med tilgjengelig strukturdata. Sammenlignet med litteratur er den beregnede enhetcellen er noe forkortet alle retninger, og

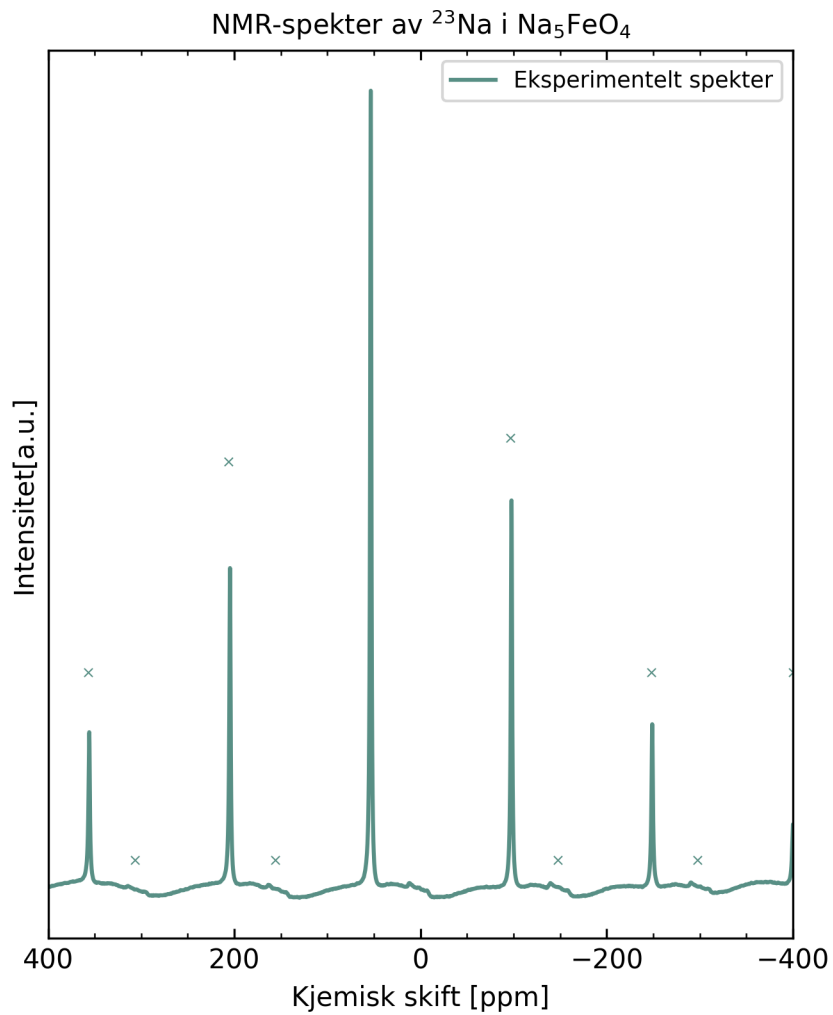
litteraturverdiene ligger utenfor usikkerheten til de beregnede. Tabellen oppgir beregnet verdi for enhetcelleparameter, verdier fra litteratur og differansen mellom disse. Tilsvarende tabeller finnes for Na<sub>2</sub>O og NaOH-urenhetene, henholdsvis tabell 9.2.3 og 9.2.4. Ytterligere strukturdata for NAO er oppgitt i tabell 9.2.7.

**Tabell 4.3.1.** Enhetcelleparametre for NFO beregnet gjennom Rietveld-metoden, parameter fra litteraturen, og differansen mellom dem.

Na <sub>5</sub> FeO <sub>4</sub> ( <i>Pbca</i> )	a/Å	b/Å	c/Å
Tilpasset	5.9714(4)	10.3313(8)	18.078(1)
Litteratur	5.974	10.334	18.082
Differanse	-0.0026	-0.00027	-0.004

### NMR-spektra av <sup>23</sup>Na i NFO

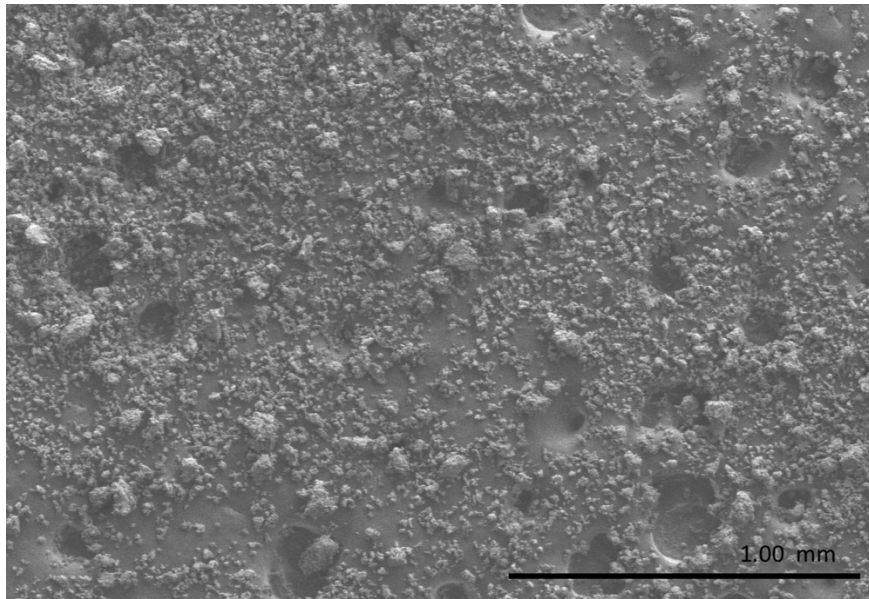
Singel-puls-spekteret av <sup>23</sup>Na i NFO er presentert i figur 4.3.2. Tre komponenter i spekteret er viktige å legge merke til for videre diskusjon; først en gaussisk komponent ved 55 ppm, som også har spinn-sidebånd merket med kryss i figuren; deretter en bred komponent med lav intensitet som strekker seg mellom 12 ppm og -7 ppm, som også har spinn-sidebånd merket med kryss. Disse komponentene er like de spektrene samlet for Na<sub>2</sub>O og NaOH, som ikke har hatt spinn-sidebånd av betydning tidligere. Den siste komponenten er den bølgete baselinjen på spekteret. Spekteret er plottet over et større ppm-intervall for å tydeliggjøre bølgene.



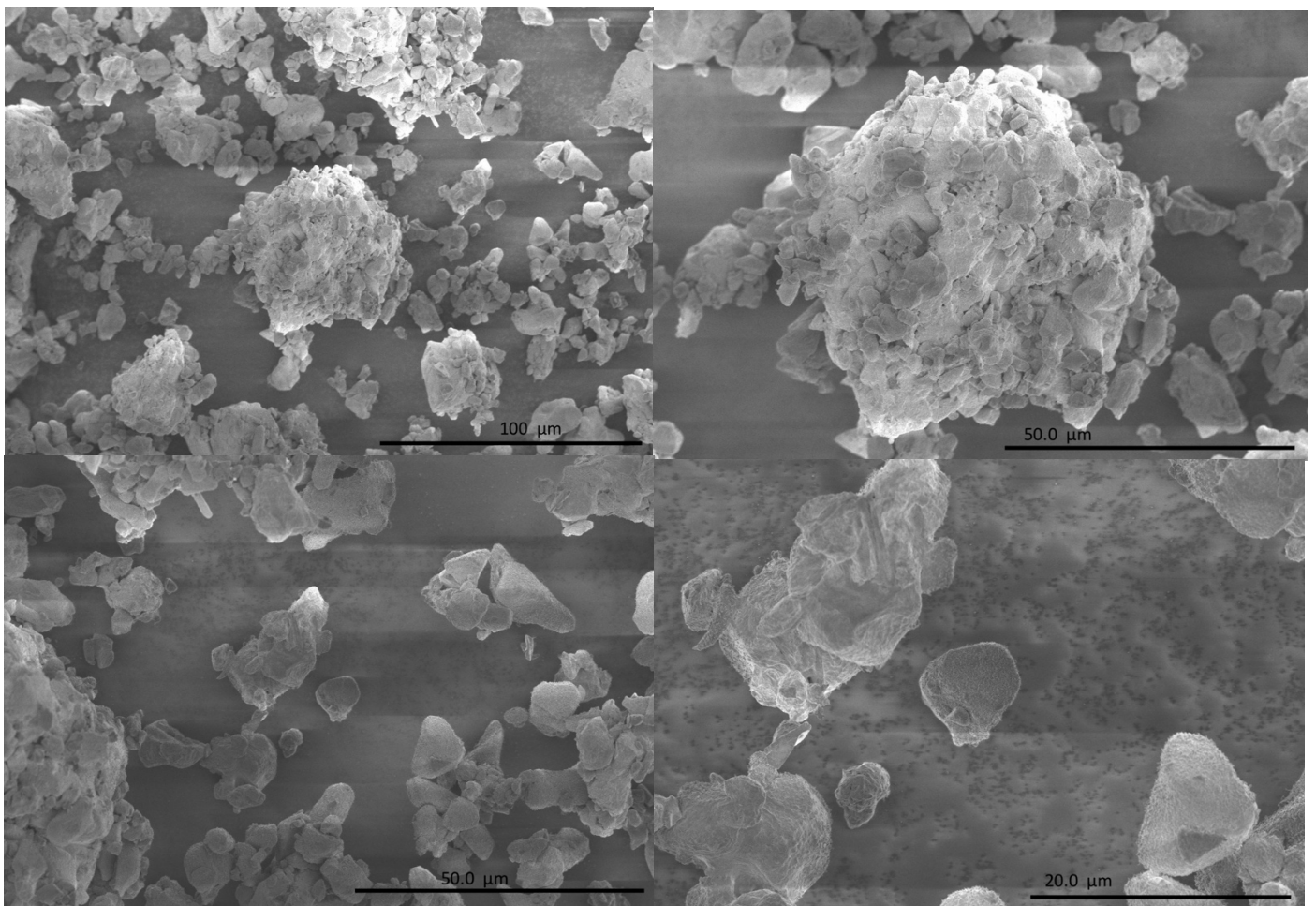
**Figur 4.3.2.** Singel-puls-spekteret av  $^{23}\text{Na}$  i NFO. Toppene merket med kryss i figuren er spinn-sidebånd.

### 4.3.2 Kjemisk og morfologisk karakterisering med EDS og SEM

Figur 4.3.3 er et oversiktsbilde av NFO-prøven, og figur 4.3.4 viser fire bilder tatt med mindre forstørrelsesskala. Skalaen er oppgitt i de individuelle bildene. Bildet viser partikler med stor variasjon i størrelse; fra omtrent  $100\ \mu\text{m}$  til  $2\text{-}3\ \mu\text{m}$ . Det ser ut til at størst andel av partiklene er av mindre størrelse. Hverken partiklene eller de synlige krystallittene har en distinkt fasettering.

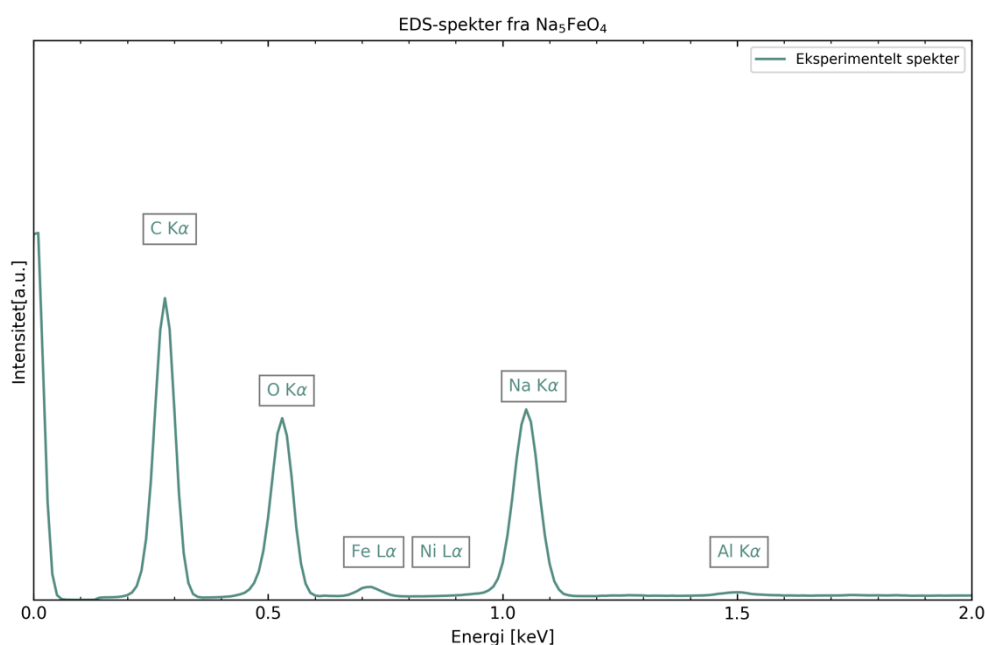


**Figur 4.3.3.** Oversiktsbilde tatt av en NFO-prøve. 1kV akselerasjonsspenning er benyttet. Forstørrelsesskala er oppgitt i figuren. Prøven er preparert i hanskeboks.



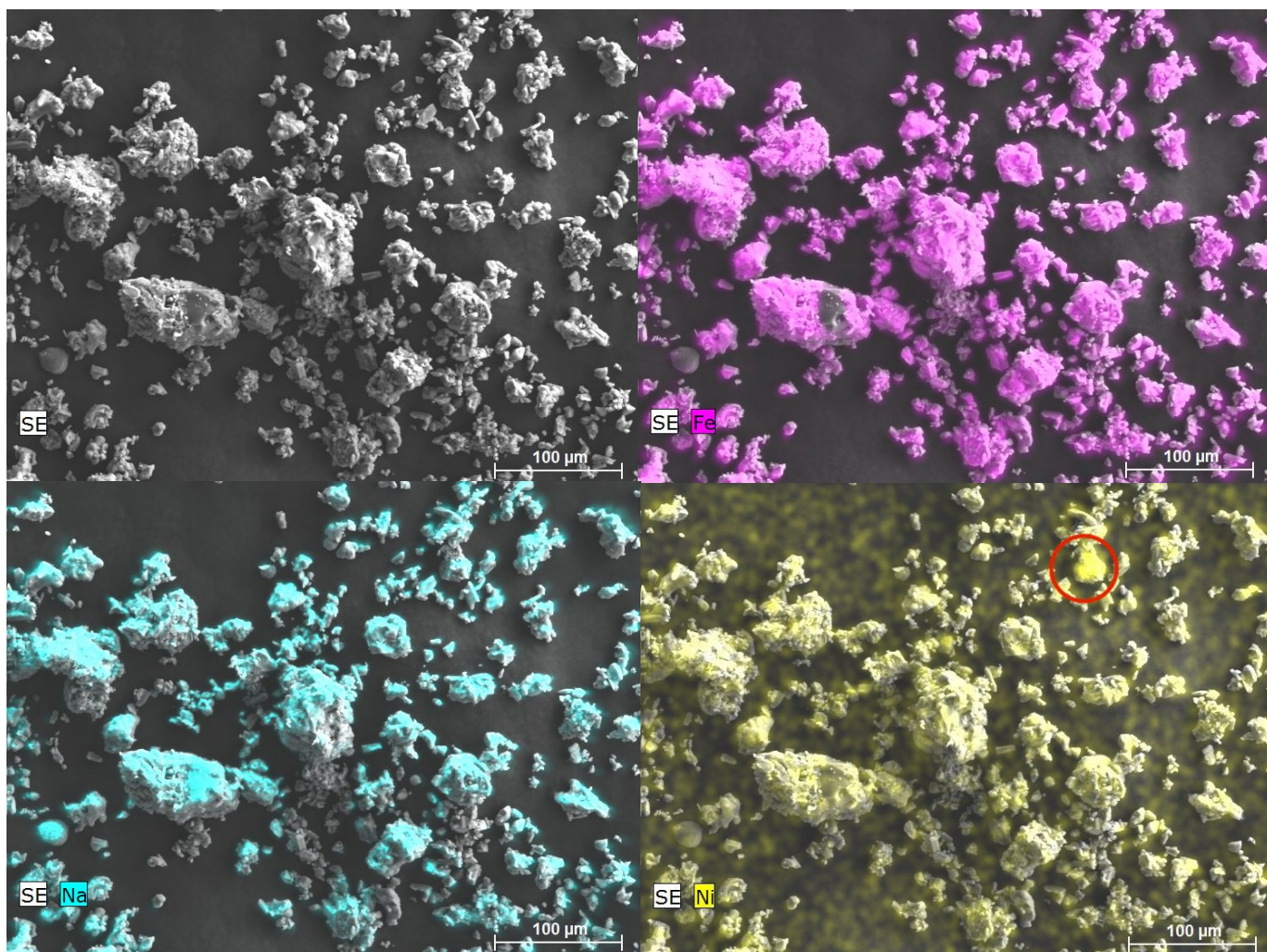
**Figur 4.3.4.** SEM-bilder av NFO. 1kV akselerasjonsspenning er benyttet. Forstørrelsesskala er oppgitt i figuren. Prøven er preparert i hanskeboks.

Det er ikke funnet Ni-signaler i NFO-prøven på EDS-spektrene, men grunnstoffkartene viser en oppsamling av Ni-signaler i noen partikler. I disse er det også signal fra Fe. Spektret tilhørende analysen av et område på en pulverprøve presentert i figur 4.3.5, og spektrene av to andre områder på samme prøver i appendiks 9.4. Området spekteret er tatt opp på, og de tilhørende kjemiske kartene til Fe, Na og Ni er gitt i figur 4.3.6. De ulike toppene er merket med navn på det respektive grunnstoffet de tilhører. Energien til Ni-linjene er også merket i figuren. Det må merkes at spekteret ikke er behandlet etter innsamling av signaler. I NFO ser jern og natrium ut til å være jevnt fordelt i alle partiklene.



**Figur 4.3.5.** EDS-spekter av et område i prøven Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>. Området er avbildet i figur 4.3.6. De ulike toppene er merket med hvilken overgang og hvilket grunnstoff de tilhører.





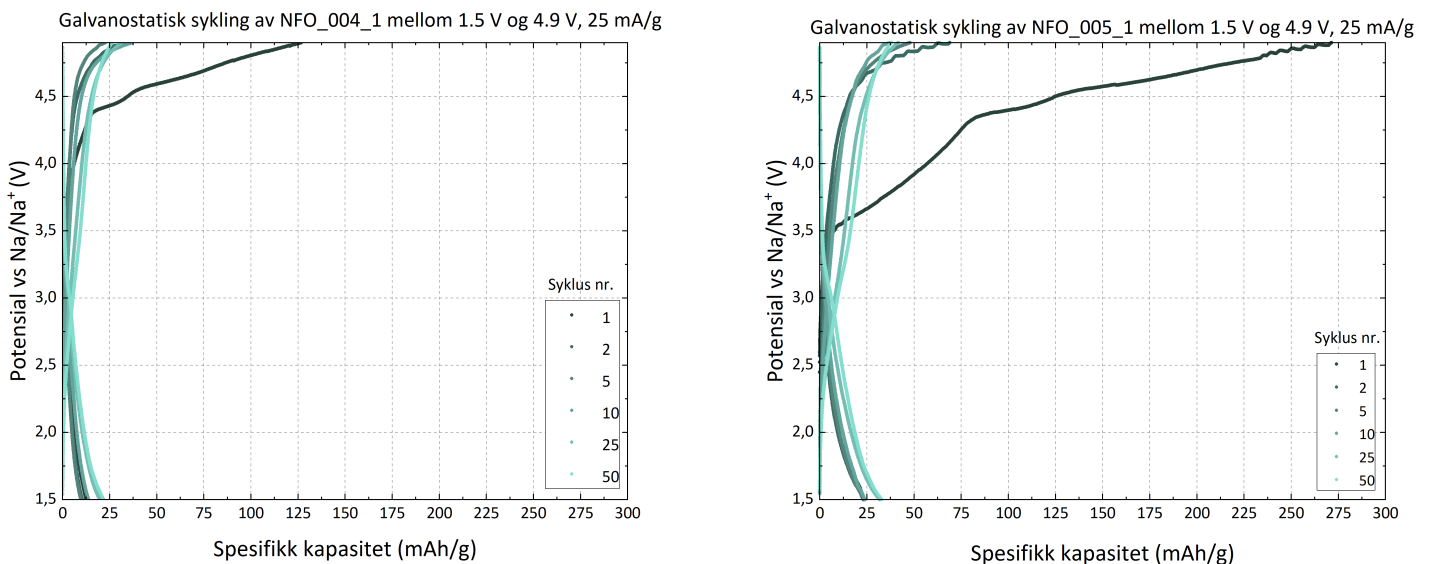
**Figur 4.3.6.** SEM-bilde av et område i  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ -prøven, samt de kjemiske kartene i området fra Na, Fe og Ni. Legg merke til at Ni-signalet er sentrert i noen små partikkel-områder, til tross for et generelt, lite signal fra hele prøven, inkludert bakgrunn.

### 4.3.3 Elektrokjemisk karakterisering med GS

I følgende del presenteres GS-plott fra sykling av ulike elektrokjemiske celler med katoder fra elektrodemark NFO\_004\* og NFO\_005, der hovedforskjellen mellom disse er i hvilken rekkefølge komponenter i oppslemmingen er blandet. De to metodene er beskrevet i delkapittel 3.3.1. Figurer av syklingen tilhørende de resterende elektrokjemiske cellene med data fra elektrodemark NFO\_004\* og NFO\_005 kan finnes i appendiks 9.5.

### 1.5 V – 4.9 V, 25 mA/g

De elektrokjemiske cellene navngitt NFO\_004\*\_1 og NFO\_005\_1 er begge syklet mellom 1.5 V og 4.9 V med en strøm på 25 mA/g, gjennom femti sykluser. Plott av syklingen for begge halvcellene er presentert i figur 4.3.7. Informasjon om oppladnings- og utladningskapasitet for første og femtiende syklus er oppgitt i tabell 4.3.2, sammen med tap av oppladningskapasitet mellom disse i prosent. Legg merke til at kapasiteten ikke faller mellom hver syklus, men også øker mellom syklus 10 og 25 (NFO\_005\_1) og 5 og 10 (NFO\_004\*\_1).



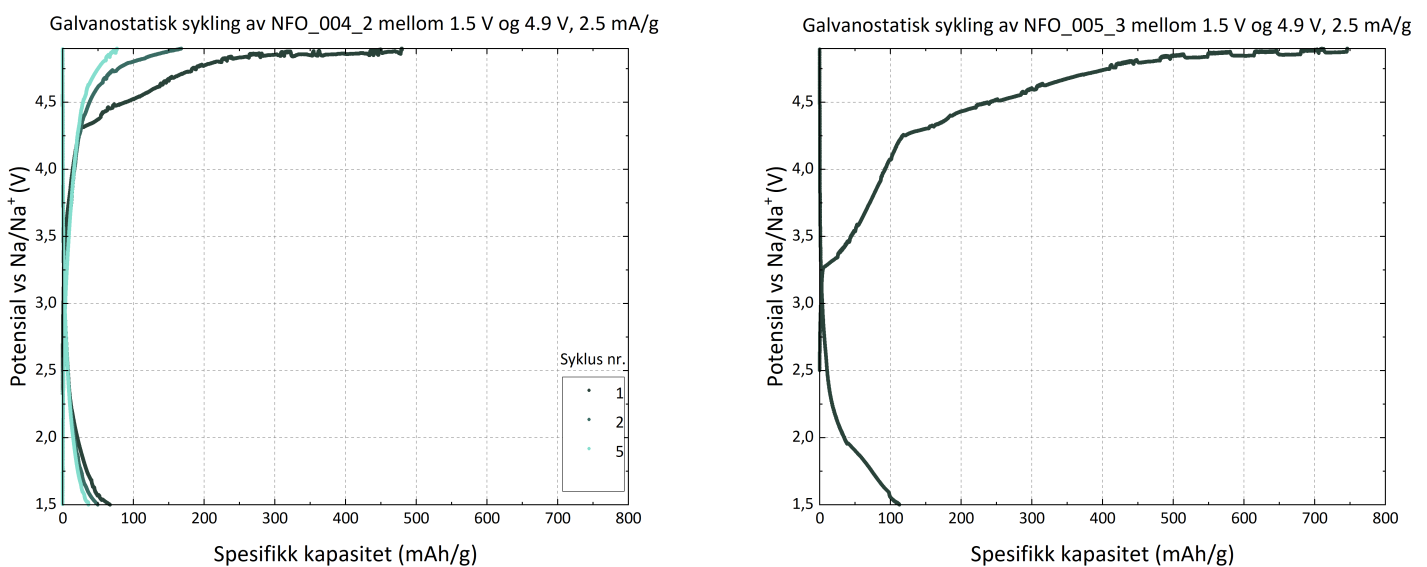
**Figur 4.3.7.** GS-plott av halvcellene NFO\_004\_1 (t.v.) og NFO\_005\_1 (t.h.).

**Tabell 4.3.2.** Oppladnings- og utladningskapasitet for første og siste syklus tilhørende halvcellene NFO\_004\_1 og NFO\_005\_1. Kapasitetstapet utregnet i prosent er mellom oppladningskapasitet for første og siste syklus.

Navn	NFO_004_1	NFO_005_1
Oppladningskapasitet, 1. syklus	125 mAh/g	270 mAh/g
Utladningskapasitet, 1. syklus	13.3 mAh/g	23.1 mAh/g
Oppladningskapasitet, siste syklus	26 mAh/g	37.4 mAh/g
Utladningskapasitet, siste syklus	21.6 mAh/g	32 mAh/g
Kapasitetstap	79.2 %	86.1 %

### 1.5 V – 4.9 V, 2.5 mA/g

De elektrokjemiske cellene navngitt NFO\_004\*\_2 og NFO\_005\_3 er begge syklet mellom 1.5 V og 4.9 V med en strøm på 2.5 mA/g, henholdsvis gjennom fem sykluser, og gjennom en syklus. Plott av syklingen for begge halvcellene er presentert i figur 4.3.8. Informasjon om oppladnings- og utladningskapasitet for første og femtiende syklus er oppgitt i tabell 4.3.3, sammen med tap av oppladningskapasitet mellom disse i prosent. Hakkene i grafen kommer av at strømmen halvcellen sykles på er nær usikkerheten til strømmen.



**Figur 4.3.8.** GS-plot av halvcellene NFO\_004\_2 (t.v.) og NFO\_005\_3 (t.h.).

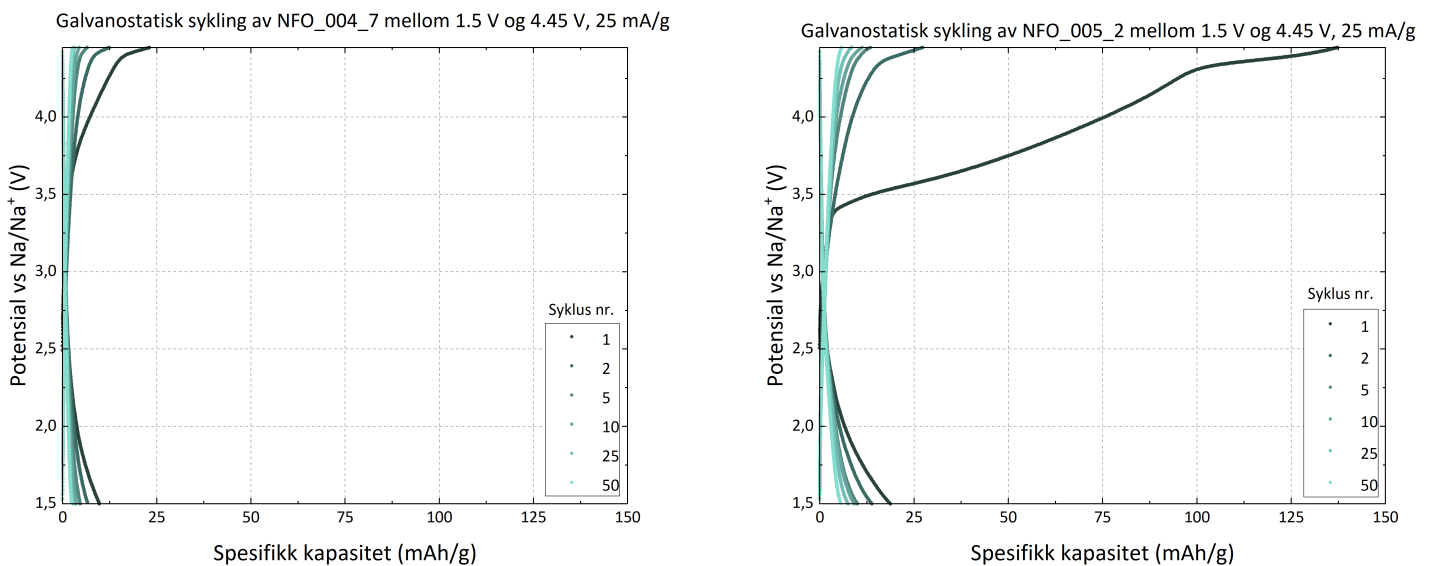
**Tabell 4.3.3.** Oppladnings- og utladningskapasitet for første og siste syklus tilhørende halvcellene NFO\_004\_2 og NFO\_005\_3. Kapasitetstapet utregnet i prosent er mellom oppladningskapasitet for første og siste syklus.

Navn	NFO_004_2	NFO_005_3
Oppladningskapasitet, 1. syklus	480 mAh/g	746 mAh/g
Utladningskapasitet, 1. syklus	66 mAh/g	110 mAh/g
Oppladningskapasitet, siste syklus	76.3 mAh/g	-
Utladningskapasitet, siste syklus	36.4 mAh/g	-
Kapasitetstap	84.1 %	-



### 1.5 V – 4.45 V, 25 mA/g

De elektrokjemiske cellene navngitt NFO\_004\*\_7 og NFO\_005\_2 er begge syklet mellom 1.5 V og 4.45 V med en strøm på 25 mA/g, gjennom femti sykluser. Plott av syklingen for begge halvcellene er presentert i figur 4.3.9. Informasjon om oppladnings- og utladningskapasitet for første og femtiende syklus er oppgitt i tabell 4.3.4, sammen med tap av oppladningskapasitet mellom disse i prosent. Kapasiteten faller mellom hver syklus.



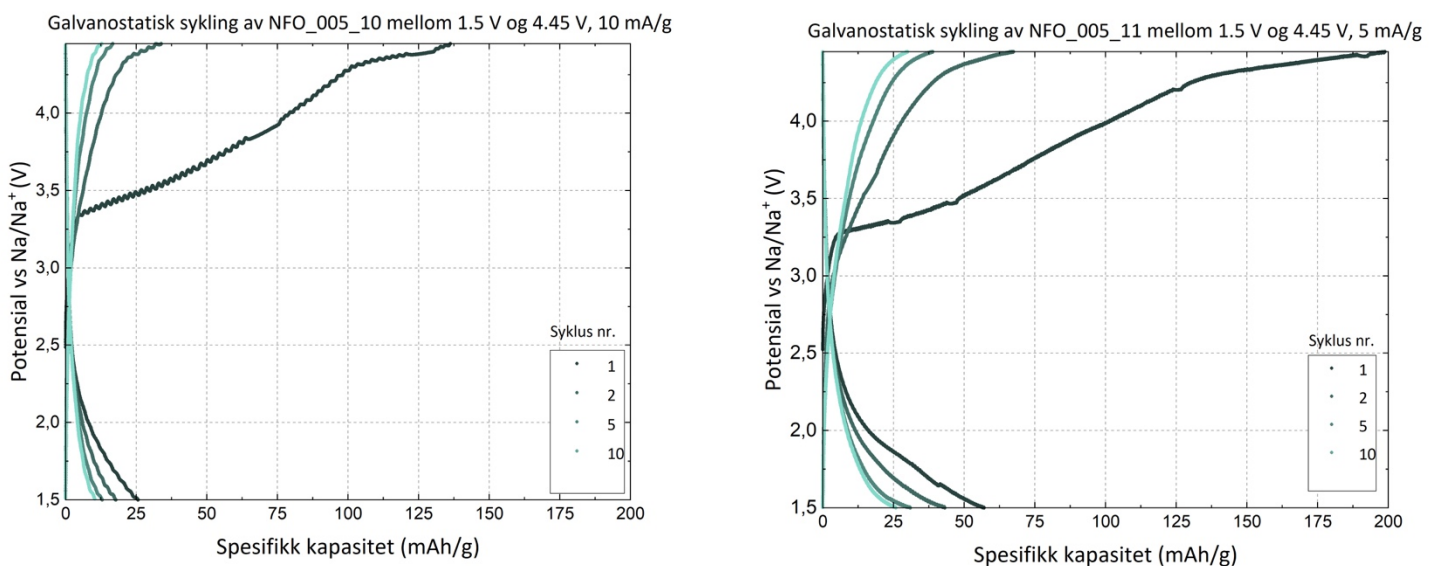
**Figur 4.3.9.** GS-plott av halvcellene NFO\_004\_7 (t.v.) og NFO\_005\_2 (t.h.).

**Tabell 4.3.4.** Oppladnings- og utladningskapasitet for første og siste syklus tilhørende halvcellene NFO\_004\_7 og NFO\_005\_2. Kapasitetstapet utregnet i prosent er mellom oppladningskapasitet for første og siste syklus.

Navn	NFO_004_7	NFO_005_2
Oppladningskapasitet, 1. syklus	22.4 mAh/g	137.1 mAh/g
Utladningskapasitet, 1. syklus	9.5 mAh/g	18.7 mAh/g
Oppladningskapasitet, siste syklus	2.6 mAh/g	5.7 mAh/g
Utladningskapasitet, siste syklus	2.4 mAh/g	5.4 mAh/g
Kapasitetstap	88.2 %	95.8 %

### 1.5 V – 4.45 V, 10 mA/g og 5 mA/g

De elektrokjemiske cellene navngitt NFO\_005\_10 og NFO\_005\_11 er begge syklet mellom 1.5 V og 4.45 V med en strøm på henholdsvis 10 mA/g og 5 mA/g, gjennom femti sykluser. Plott av syklingen for begge halvcellene er presentert i figur 4.3.10. Informasjon om oppladnings- og utladningskapasitet for første og femtiende syklus er oppgitt i tabell 4.3.5, sammen med tap av oppladningskapasitet mellom disse i prosent. Bølgene i grafen er antatt å komme fra at strømmen halvcellen sykles på er nær usikkerheten til strømmen.



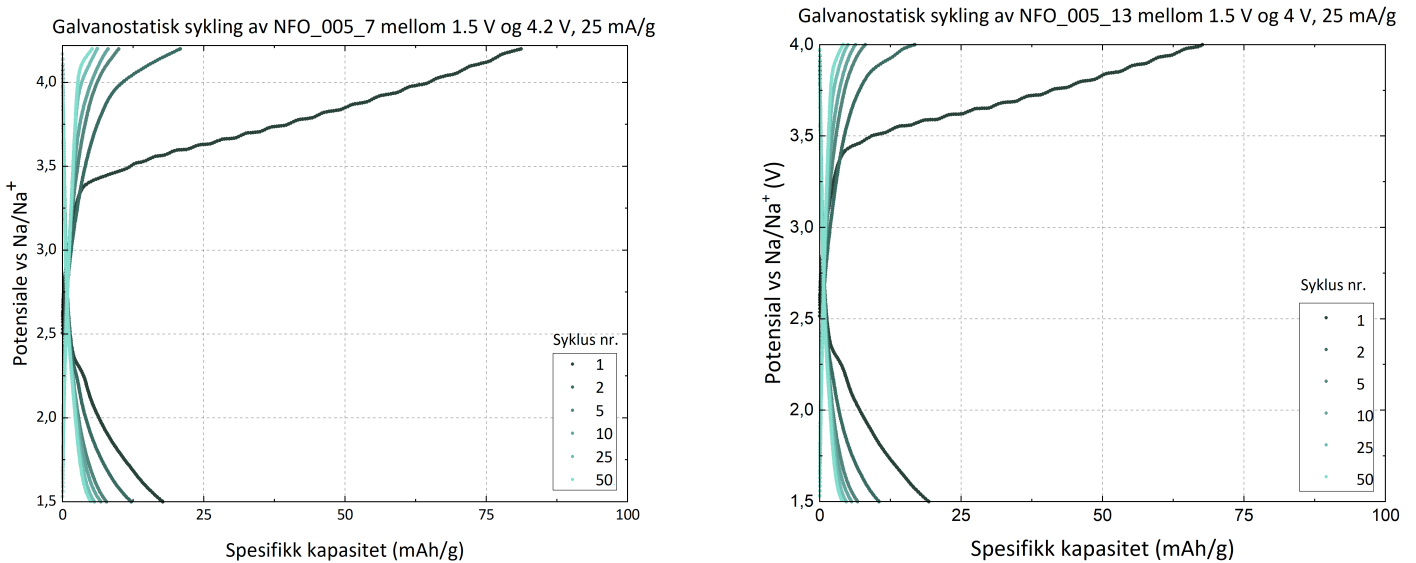
**Figur 4.3.10.** GS-plot av halvcellene NFO\_005\_10 (t.v.) og NFO\_005\_11 (t.h.).

**Tabell 4.3.5.** Oppladnings- og utladningskapasitet for første og siste syklus tilhørende halvcellene NFO\_005\_10 og NFO\_005\_11. Kapasitetstapet utregnet i prosent er mellom oppladningskapasitet for første og siste syklus.

Navn	NFO_005_10	NFO_005_11
Oppladningskapasitet, 1. syklus	136 mAh/g	198 mAh/g
Utladningskapasitet, 1. syklus	25.3 mAh/g	57 mAh/g
Oppladningskapasitet, siste syklus	12.7 mAh/g	38 mAh/g
Utladningskapasitet, siste syklus	10 mAh/g	25 mAh/g
Kapasitetstap	90.7 %	88 %

## 1.5 V – 4.2 V, 25 mA/g

De elektrokjemiske cellene navngitt NFO\_005\_7 og NFO\_005\_13 er begge syklet mellom 1.5 V og 4.2 V med en strøm på 25 mA/g, gjennom femti sykluser. Plott av syklingen for begge halvcellene er presentert i figur 4.3.11. Informasjon om oppladnings- og utladningskapasitet for første og femtiende syklus er oppgitt i tabell 4.3.6, sammen med tap av oppladningskapasitet mellom disse i prosent. Kapasiteten faller mellom hver syklus.



**Figur 4.3.11.** GS-plot av halvcellene NFO\_005\_7 (t.v.) og NFO\_005\_13 (t.h.).

**Tabell 4.3.6.** Oppladnings- og utladningskapasitet for første og siste syklus tilhørende halvcellene NFO\_005\_7 og NFO\_005\_13. Kapasitetstapet utregnet i prosent er mellom oppladningskapasitet for første og siste syklus.

Navn	NFO_005_7	NFO_005_13
Oppladningskapasitet, 1. syklus	81.2 mAh/g	67.7 mAh/g
Utladningskapasitet, 1. syklus	17.8 mAh/g	19.1 mAh/g
Oppladningskapasitet, siste syklus	5.2 mAh/g	4.1 mAh/g
Utladningskapasitet, siste syklus	5 mAh/g	3.9 mAh/g
Kapasitetstap	93.6 %	94 %

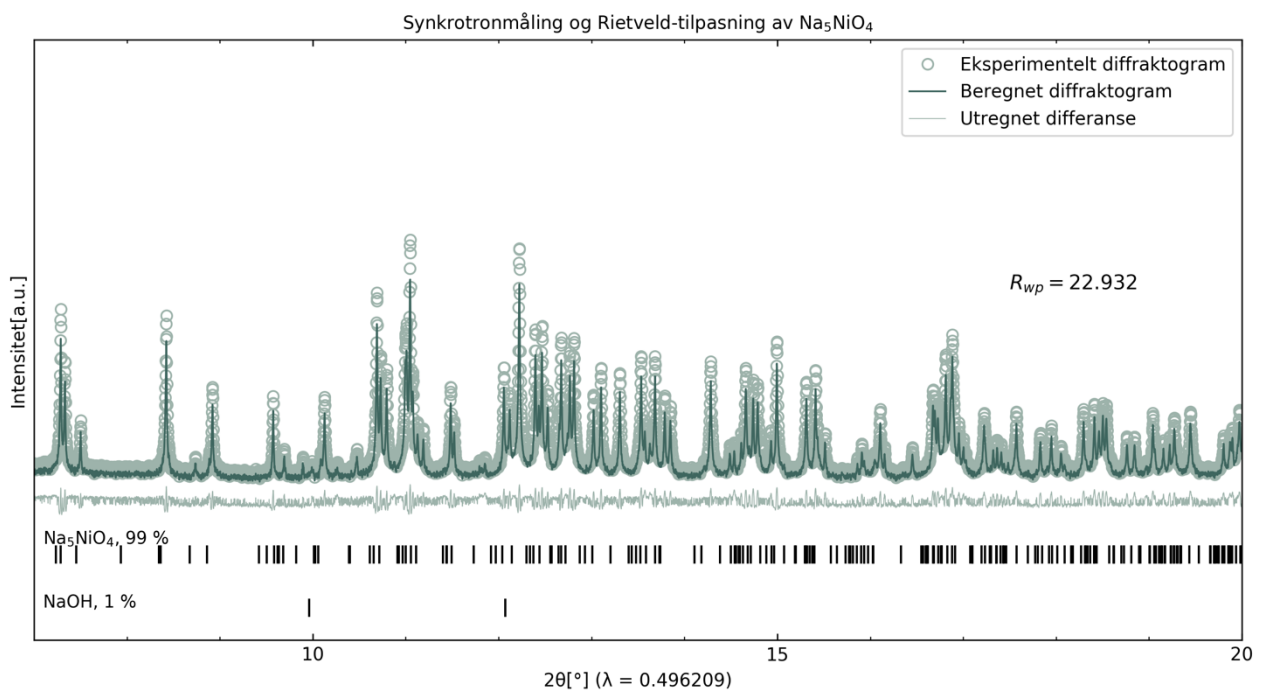
Uavhengig av hvilken oppslemming som ble benyttet, hadde halvcellene i gjennomsnitt en åpen krets spenning på 2.45 V etter å ha hvilt i 12 t. Dette betyr at overpotensialet benyttet både for opp- og utladning var relativt høyt.

## 4.4 Karakterisering av $\text{Na}_5\text{NiO}_4$

Delen om karakteriseringen av NNO inneholder kun strukturell karakterisering med data fra synkrotronkilden.

### 4.4.1 Karakterisering av struktur med XRD

#### Strukturell karakterisering med synkrotron-målinger



**Figur 4.4.1.** Synkrotron-målinger og Rietveld-tilpasning tilhørende NNO-prøven. Alle refleksjoner tilhørende NNO er merket, refleksjoner tilhørende urenhetene som ikke overlapper med andre er også merket.

I figur 4.4.1 presenteres utvalgte data fra synkrotron-målingen og den tilhørende Rietveld-tilpasningen for NNO-prøven. Data fra denne tilpasningen kommer til å benyttes til videre

struktur-analyse. Fra tilpasningen, og fra tabell 4.4.1, er det synlig at den gjennomsnittlige strukturen til den syntetiserte forbindelsen  $\text{Na}_5\text{NiO}_4$  stemmer godt overens med strukturdata som er tilgjengelig. Sammenlignet med litteratur er den beregnede enhetcellen noe mindre i  $b$ - og  $c$ -retning, men noe utvidet i  $a$ -retning. Tabellen oppgir beregnet verdi for enhetcelleparameter, verdier fra litteratur og differansen mellom disse. Tilsvarende tabeller finnes for NaOH-urenheterne i appendiks, tabell 9.2.5. Ytterligere strukturdata for NNO er oppgitt i tabell 9.2.8.

**Tabell 4.4.1.** Enhetcelleparameter for NNO beregnet gjennom Rietveld-metoden, parameterne fra litteraturen, og differansen mellom dem.

$\text{Na}_5\text{NiO}_4$ ( <i>Pbca</i> )	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$
Tilpasset	5.9402(5)	17.968(1)	10.2262(9)
Litteratur	5.940	17.980	10.220
Differanse	0.002	-0.012	-0.0062



## 5 Diskusjon

### 5.1 Dekomponering av $\text{Na}_2\text{O}_2$

$\text{Na}_2\text{O}_2$  har vært ønsket å fjerne fra forløperen ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  fra Sigma-Aldrich) fordi det er antatt at peroksidet påvirker syntesebetingelsene, blant annet gjennom å selv reduseres fra  $\text{O}_2^{2-}$  til  $2\text{O}^{2-}$ . Dette er tidligere undersøkt at kan resultere i oksidasjon av jern fra  $\text{Fe}^{3+}$  til  $\text{Fe}^{4+}$ , med påfølgende krystallisering av  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$ .

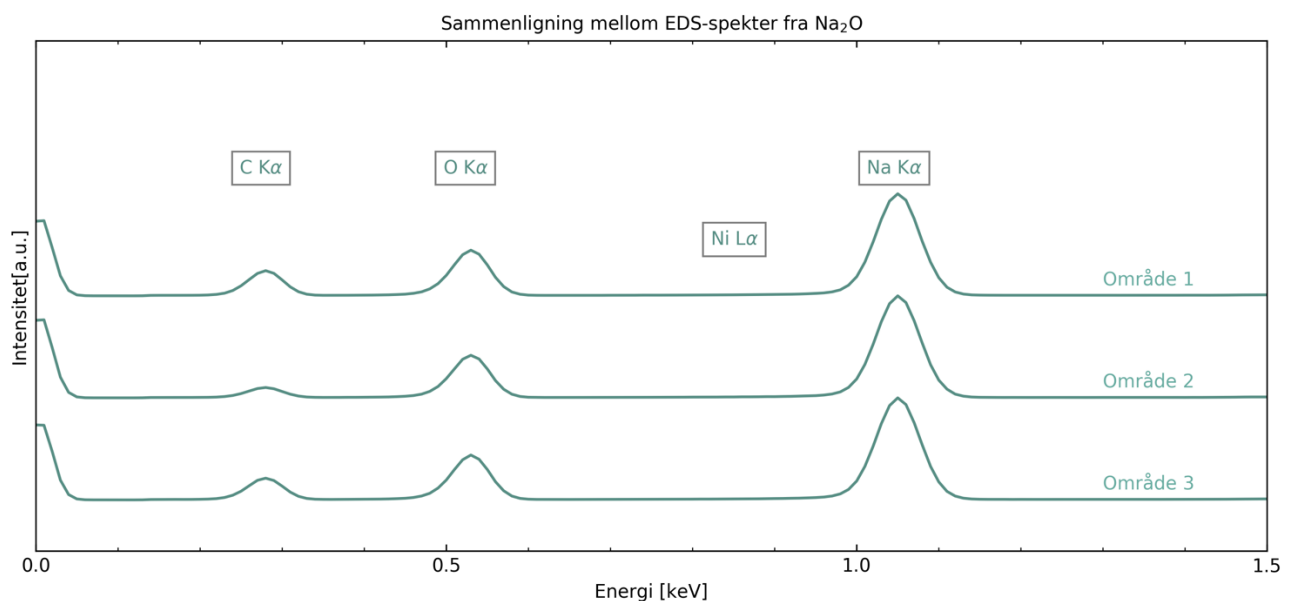
#### Valg av digelmateriale

De initielle forsøkene viste at  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  var svært reaktivt med  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -digelen, og bruk av slike digeler resulterte ikke i en vellykket dekomponering av peroksidet. Forsøk på å mette reaksjonen med digel-materialet før dekomponering, beskrevet i delkapittel 3.1.1, gav ikke et annet resultat. Andre digelmaterialer ble undersøkt på bakgrunn av dette, og i disse resulterte dekomponeringen i dannelselse av uønskede metall-oksider. I Fe- og Cu- digelene hadde pulveret reagert kraftig og fremstod som smeltet fast, og for å få nok pulver til en røntgen-analyse måtte det skrapes ut med kraft. I Fe-digelen ble det ikke funnet et metall-oxid gjennom røntgen-analyse, men det kan være dannet en Na-Fe-O forbindelse som ikke var mulig å skrape løs. Med utgangspunkt i observasjonene gjort for reaksjon i Ni-digel kan det tenkes at NFO er dannet, men ingen analyser støtter denne antakelsen. Fordi en del av metall-oxidene dannet kan tenkes å påvirke videre syntese og karakterisering, ble digel-materialene Pt, Monel, Fe og Cu forkastet. Også ved bruk av Ni-digel ble det observert at  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ -forløperen reagerer med digelen, men analysene viser at dette hadde en akseptabel renhetsgrad og kunne benyttes i videre synteser.

#### Renhet av produkter

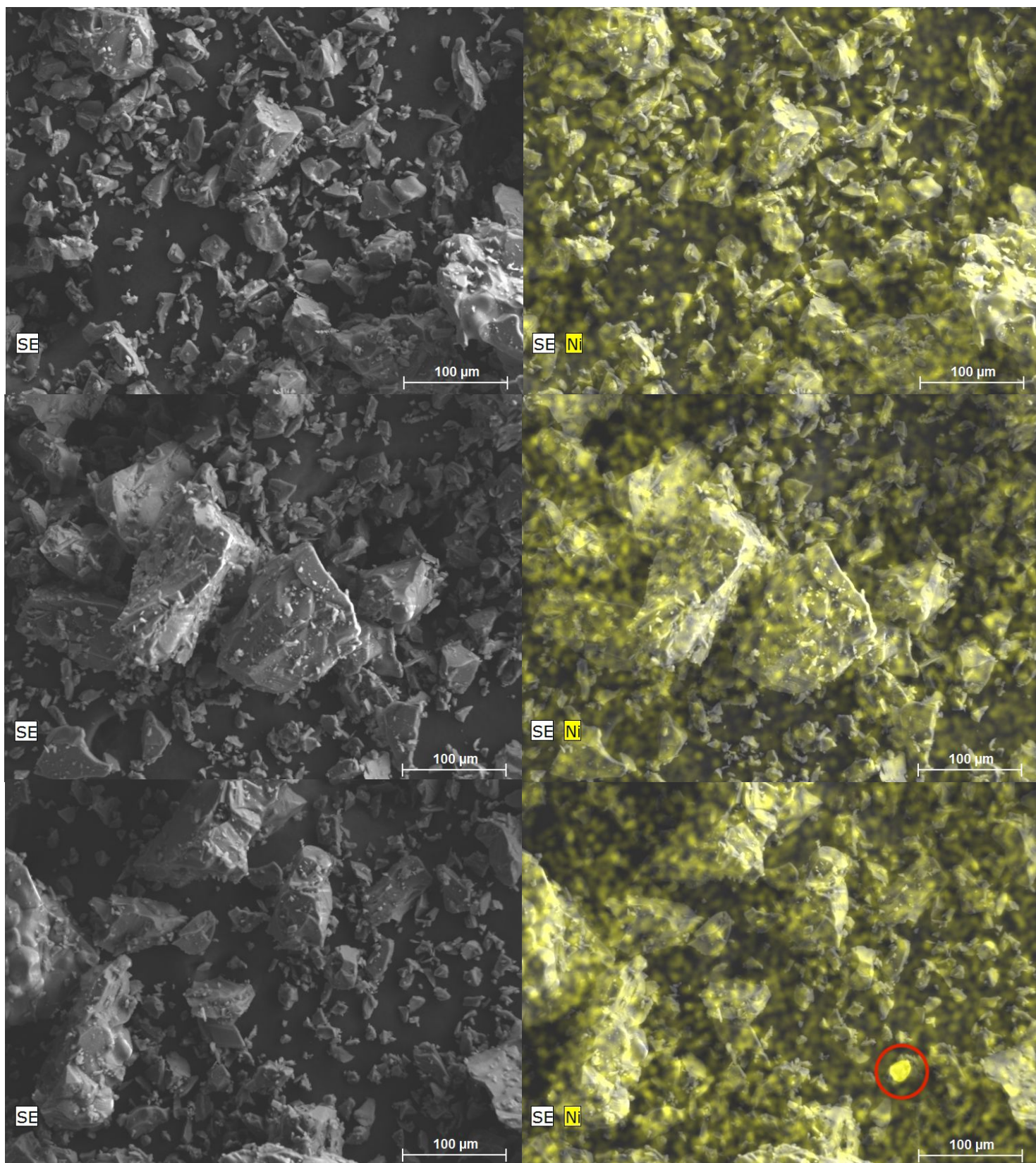
Produktet av dekomponeringen gjort i Ni-digel er kun funnet å inneholde  $\text{Na}_2\text{O}$  (99 %) og  $\text{NaOH}$  (1 %), slik vist i tabell 4.1.1 og figur 4.1.2. Det er observert to Bragg-refleksjoner ved

$2\theta = 16^\circ$  og  $2\theta = 18.6^\circ$ , som tilhører en ikke-identifisert forbindelse. Imidlertid er det sterke indikasjoner på at disse tilhører NNO. Deres posisjon stemmer godt over ens med de to mest intense toppene i diffraktogrammet til NNO, og røntgen-analyse av det reagerte digelmaterialet viser at NNO dannes i digelen under dekomposisjonen. Visuelt kunne man se noen sorte partikler i det ellers lyse produktet. Det har ikke vært mulig å tilpasse de to ukjente toppene til NNO gjennom Rietveld-tilpasning. EDS-spekter fra prøven av vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}$  viser ikke Ni-signal fra noen områder undersøkt, men i de kjemiske kartene er det tegn til Ni-konsentrasjon i noen partikler. De tre EDS-spektrene tatt opp fra prøven er sammenlignet i figur 5.1.1, og de tilhørende kjemiske kartene i figur 5.1.2. En mulig tilstedeværelse av NNO i forløperen til NAO- og NFO-syntesen er ikke sett på som problematisk blant annet fordi de tre forbindelsene har lik struktur, og NNO kan derfor mulig fungere som et krystalliseringskim for NFO og NAO. Gjennom optimalisering av prosesser for å fremstille egne Na-O reaktanter, har dette arbeidet resultert i vellykket syntese av NAO, NFO, NCO og NNO, slik diskutert i detalj i delkapittel 5.2.



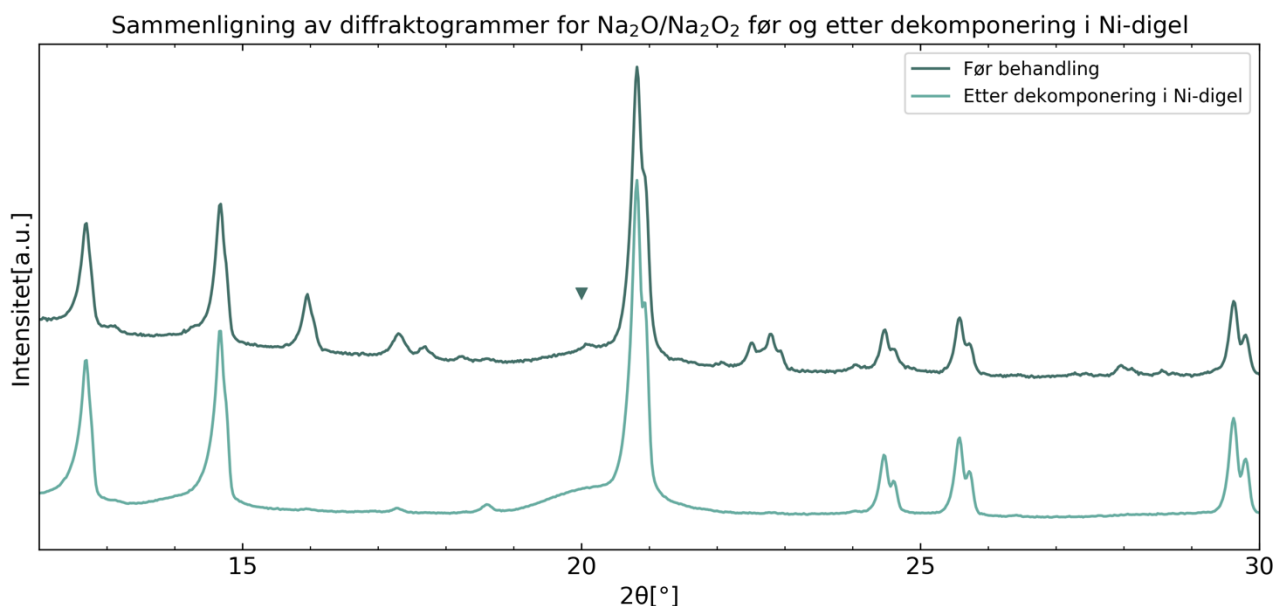
**Figur 5.1.1.** Tre EDS-spekter samlet i ulike områder på en prøve vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}$ .





**Figur 5.1.2.** SEM-bilder og kjemiske kart av tre områder (fra topp til bunn: område 1, område 2, område 3) tilsvarende EDS-spektrene i figur 5.1.1. I område 3 er en ring satt rundt en partikkel der Ni-signalet ser ut til å være sentrert. Bildene og spektrene er tatt med en akselerasjonsspenning på 20 kV.

Produktet som dannes ved  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -dekomponering i Ni-digel fremviser en tydelig skulder i diffraktogrammet ved  $2\theta = 20^\circ$ . Denne er også synlig i diffraktogrammet til  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$ -forløperen fra Sigma-Aldrich før noe varmebehandling er gjennomført. En sammenligning av et utklipp av de to diffraktogrammene er vist i figur 5.1.3. For forløperen er en refleksjon synlig på den brede skulderen, og kan tentativt angis som (113)-refleksjonen til NaOH. Denne er ikke synlig etter vakuumbehandlingen, noe som kan skyldes at intensiteten på skulderen øker relativt til de andre toppene i diffraktogrammet. Slike brede bidrag kommer typisk fra amorfe komponenter. Fordi plan-avstanden for det antatte amorf bidraget stemmer over ens med interatomære avstander i NaOH, er det antatt at den amorf forbindelsen også er NaOH. Det er kjent at NaOH smelter ved  $318^\circ\text{C}$ , og reduksjonen i mengden funnet kvantitativt gjennom Rietveld-analyse etter varmebehandling i Ni-digel kan muligens skyldes at det smelter under dekomponeringen, og ikke rekrystalliserer under betingelsene brukt for forsøket. Fordi NaOH smelter før det dekomponerer er det ikke mulig å fjerne gjennom oppvarming nær en  $\text{H}_2\text{O}$ -getter, men det kan være tenkes at vasking i et løsemiddel som ikke løser opp  $\text{Na}_2\text{O}$  kan gi en mer faseren forløper.



**Figur 5.1.3.** Sammenligning av to pulverrøntgendiffraktogrammer ( $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$ ), tatt av  $\text{Na}_2\text{O}$ -forløper før og etter dekomponeringsforsøk i Ni-digel. Pilen merker området under diskusjon.

## 5.2 Syntese av $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ og $\text{Na}_5\text{AlO}_4$

Med bakgrunn i arbeidets motivasjon var det ikke ønsket å jobbe videre med NNO og NCO, da innskudds-metallene både er dyre og kommer med miljømessige og menneskerettsrelaterte utfordringer. Syntesen av disse forbindelsene viser dog at metoden benyttet er en robust syntesemetode for forbindelsene i  $\text{Na}_5\text{MO}_4$ -systemet.

### Urenheter av nikkel-forbindelser i synteseproduktet

Det er mulig at syntesene av NAO og NFO ved bruk av Ni-digel har medført små forurensninger av NNO, siden et svart overflatebelegg ble observert i digelene etter syntese. Dette kan mulig forklare fargen på NAO, som i tidligere publikasjoner er beskrevet som hvitt [27]. Visuell tilstedeværelse av NNO kan være vanskeligere å finne i NFO, da forbindelsen i pulverform er beskrevet som brun i fargen [41]. Ettersom NNO har samme krystallstruktur som NAO og NFO, vil det være en utfordring å identifisere NNO i produktene gjennom røntgen-analyse, selv om dette kan være mulig ved høy-oppløsning synkrotron pulverdiffraksjon. Dersom det hadde blitt dannet en annen nikkel-urenhet med ulik krystallstruktur, er det forventet at den er enklere å identifisere fra røntgen-data.

Gjennom EDS-analyse av NAO er det funnet et lite signal fra nikkel, et resultat som støtter antakelsen om tilstedeværelse av NNO i produktet. Alternativt kan det tenkes at ørsmå mengder nikkel har inngått i en fast oppløsningsfase, NAO-NNO. De kjemiske kartene fra EDS viser større nikkel-signal fra noen partikler enn fra andre, som kan styrke antakelsen om at NNO har fulgt med ut fra digelen. På EDS-spektrene tatt av NFO-prøven er det ikke noe tilsvarende synlig nikkel-signal, men de kjemiske kartene viser nikkel-signaler fra hele området undersøkt. Dette er antatt å være fordi det eksisterer et bakgrunn-signal med samme energi som nikkel  $L\alpha$ -linjen. På de kjemiske kartene av NFO er det mulig å se en større tetthet av Ni-signaler fra noen partikler, men det er vanskelig å gjøre en god kvantitativ analyse fra dette.

## Overskudd av forløper i synteseproduktet

Synteseproduktene av NAO og NFO fra forsøk med støkiometrisk forhold mellom Na:M viser seg under analyse å inneholde noe ureagert Na-forløper. Dette kan skyldes at metall-forløperne begge er nanopartikler, som gir et 'fluffy' pulver som klitrer seg lett til utstyr benyttet, som morter, veieskip og spatel. Det kan derfor tenkes at når forløperne er utveid støkiometrisk mistes noe metall-forløper før varmebehandling, slik at det eksisterer et ikke-intensjonelt overskudd av Na. Denne antakelsen støttes av analysen av syntetisert NNO og NCO, der det ikke er funnet et Na<sub>2</sub>O-innhold. Disse metall-forløperne er ikke nanopartikler, og enklere å håndtere. Det er antatt at metall-forløperne (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) har reagert ferdig, da de ikke er funnet i produktene gjennom røntgen-analyse eller gjennom NMR. Her må det understrekes at det kun er tatt referanse-spekter av γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i NMR, da Fe ikke er en NMR-aktiv kjerne.

## Urenheter av NaOH i synteseproduktet

Det amorge bidraget som er observert i røntgendataene av Na-forløperen før og etter dekomponering er ikke synlig etter syntese av NAO eller NFO. Innholdet av krystallinsk NaOH funnet gjennom Rietveld-analyse øker også betraktelig over syntesen fra 1 % i forløperen (RECX-data), til mellom 4 % og 8 % i NAO og NFO (synkrotron-data). Dette indikerer at NaOH klarer å re-krystallisere under betingelsene brukt under syntesene, men det er også mulig at ytterligere NaOH dannes om det eksisterer H<sub>2</sub>O-urenheter i Ar-gassen brukt under syntesen. Det er en mulighet for at det amorge bidraget ikke synes i RECX-diffraksjonsdata på grunn av mange overlappende refleksjoner i området  $2\theta = 5^\circ - 35^\circ$ . Imidlertid viser heller ikke synkrotron-data noen andre amorge bidrag enn det fra kapillæren brukt under målingen.

## Partikkel-morfologi

Det er observert store morfologiske ulikheten mellom NFO og NAO. Noe av dette skyldes ulik mekanisk behandling; NFO er mortret i ti minutter etter syntese, før det er brukt i oppslemming og til SEM-analyse, mens NAO er kun mortret raskt og tilstrekkelig til å fylles i

kapillærer. Både farge-endringen av NFO og NCO etter kort tid utenfor hanskeboks, og den synlige morfologiske endringen av NAO etter preparering i luft til SEM-eksperimenter bekrefter tidligere studier som beskriver forbindelsene som svært luft sensitive. Den observerte agglomereringen av NAO til sfæriske partikler kommer med stor sannsynlighet av et energetisk driv mot å minimere overflateareal, som kan være en ytterligere bekræftelse på at forbindelsene er hygroskopiske.

### 5.3 Gjennomsnittlig krystallstruktur hos $\text{Na}_5\text{MO}_4$ ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )

Rietveld-tilpasning av synkrotrondata fra prøvene av NAO, NFO og NNO viser at deres gjennomsnittlige krystallstruktur stemmer godt over ens med  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen beskrevet i litteraturen. Enhetscelledimensjonene for de tre ulike forbindelsene syntetisert i arbeidet er sammenlignet i tabell 5.3.1.

**Tabell 5.3.1.** Enhetscelleparameter for syntetisert NAO, NFO og NNO, bestemt gjennom Rietveld-analyse av synkrotrondata; romgruppe 61, *Pbca*. Beregnet standardavvik er gitt i parentes.

	a/Å	b/Å	c/Å
$\text{Na}_5\text{AlO}_4$	5.9045(4)	17.899(1)	10.1079(7)
$\text{Na}_5\text{FeO}_4$	5.9714(4)	18.078(1)	10.3313(8)
$\text{Na}_5\text{NiO}_4$	5.9402(5)	17.968(1)	10.2262(9)

Beregnet enhetscellevolum er henholdsvis 1068, 1115 og 1091 Å<sup>3</sup> for NAO, NFO og NNO. Dette antas i hovedsak å skyldes ulik ioneradius for ionene  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  og  $\text{Ni}^{3+}$ . Det kreves ytterligere arbeid med Rietveld-tilpasningene for å kunne ha tilfredsstillende resultater med hensyn på atomkoordinater og okkupasjonstall, som kan gi eksperimentelle verdier for *M-O* bindingsavstander og -vinkler. Shannon 'crystal radius' og 'ionic radius' er listet som 0.59 Å og 0.39 Å for  $\text{Al}^{3+}$  (koordinasjonstall = 4), som 0.63 Å og 0.49 Å for  $\text{Fe}^{3+}$  (koordinasjonstall = 4), mens for  $\text{Ni}^{3+}$  med koordinasjonstall lik 4 er de ikke angitt [42].  $\text{Ni}^{3+}$  er relativt uvanlig og opptrer kun sammen med de mest elektropositive kationene, som i dette tilfellet med  $\text{Na}^+$ . Dette er interessant både relatert til strukturkemi og til eventuelle magnetiske egenskaper,



sistnevnte fordi både  $\text{Ni}^{3+}$  og  $\text{Fe}^{3+}$  har uparede elektroner som henholdsvis et  $d^7$ -ion og et  $d^5$ -ion. NAO er diamagnetisk siden aluminium er et gruppe-13 grunnstoff.

Som tidligere diskutert, har dette studiet også vist at NCO (kobolt) eksisterer med samme type krystallstruktur som NAO, NFO og NNO, men prøven ble ikke ansett som tilstrekkelig ren for gjennomføring av et synkrotronbasert studium. Dette innebærer potensial for videre arbeid. Det har lyktes med å fremstille en serie av isostrukturelle forbindelser med tetraedriske kationer av treverdige aluminium, jern, kobolt og nikkel.

## 5.4 $\text{Na}_5\text{AlO}_4$

### 5.4.1 Karakterisering av lokal struktur

For å kunne ha en god diskusjon av strukturen til NAO, og senere NFO, er det viktig å ha en forståelse for hva som måles med de ulike karakteriseringsmetodene inkludert i arbeidet. Dette er beskrevet detaljert i teoridelen, kapittel 2, men skal gjentas her i korte trekk. Når strukturen til en forbindelse undersøkes med XRD, vil analysen gi et bilde av den gjennomsnittlige, periodiske strukturen til forbindelsen. Lette atomer, som for eksempel oksygen og natrium, sprer mindre røntgen-stråler enn tyngre atomer, og små forflytninger i gitteret av disse har liten innvirkning på strukturen som måles – spesielt om de små forflytningene ikke er periodiske. I NMR måles presesjons-bevegelsen til hver enkelt kjerne. Frekvensen på bevegelsen til en kjerne varierer med lokale magnetfelter og elektriske feltgradienter, som gjør at metoden er svært følsom for posisjonen til atomkjerner og elektroner relativt til kjernen som måles. Små forflytninger, selv av lette atomer, kan dermed ha stor effekt på et NMR-spekter. Dette betyr at det som kan tilsynelatende virke som uoverensstemmelser mellom data fra XRD og NMR, kun er informasjon fra ulik skala.

#### Lokal struktur for $^{23}\text{Na}$ i NAO

Eventuelle små forurensninger av NNO forventes ikke å påvirke NMR-spekteret til  $^{23}\text{Na}$  i NAO. Dette kommer av at  $\text{Ni}^{3+}$  er et paramagnetisk ion, og sannsynligvis relakserer Na-kjernene i

NNO så raskt at vi ikke måler noe signal fra disse, en mekanisme beskrevet i delkapittel 2.4.3, også sett i NFO-prøven.

$\gamma$ - $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  strukturen (*Pbca*, romgruppe 61) har fem ulike krystallografiske Na-plasser i gitteret. Det forventes derfor et  $^{23}\text{Na}$  NMR-spekter med fem topper. Siden de fem posisjonene er fullt okkupert og har samme multiplisitet, skal like mange  $^{23}\text{Na}$ -kjerner bidra til signalet for hver av toppene. Målingene avslører et mer komplekst mønster enn forventet. I dekomposisjonen er det funnet seks ulike topper, der fem er hentet direkte fra MQMAS. De to største er integrert til henholdsvis 26 % (MAS quad 2) og 23 % (MAS quad 5), og den minste til 6 % (MAS quad 3). Det opptrer dermed en rekke avvik fra strukturdata for gjennomsnittstrukturen; vi observerer seks krystallografiske plasser for  $^{23}\text{Na}$  i NAO, og det er stor ulikhet i okkupans (signalstyrke) for de ulike plassene.

Vurdering av lokal struktur rundt  $^{23}\text{Na}$  i NAO starter med en diskusjon av MQMAS-spekteret, som er brukt som en guide for dekomposisjonen. Her er det trukket ned fem topper i den indirekte dimensjonen. Vi ser tydelig to ulike former på dem – horisontale, og skrå. De horisontale toppene kommer fra en kjerne på en veldefinert, krystallografisk plass med en type kvadrupol-kobling. Diagonale topper har det vi kaller for en distribusjon av kjemisk skift, og tilpasses ofte med en Czjzek-fordeling. I slike fasonger har kjernene en variasjon i kvadrupol-kobling, og det er mulig at et slikt signal kommer fra en amorf komponent.

Dersom man ser på MQMAS spektret og singel-puls-spekteret side om side, er det tydelig at komponenten ved -30 ppm i singel-puls-spekteret ikke er trukket ned i den indirekte dimensjonen i MQMAS spektret. I dekomposisjonen, figur 4.2.3, betegnes denne toppen som MAS quad 5, og er toppen med størst  $C_Q$ . MQMAS med z-filter, som er metoden brukt i dette arbeidet, kan ha lav sensitivitet for høy  $C_Q$ , som kan være en forklaring på hvorfor MAS quad 5 ikke synes her.

Czjzek-fordelingen er spesielt interessant å diskutere. Som nevnt kan en slik fordeling brukes der det måles en fordeling av kjemiske skift, som typisk gjøres for amorfe komponenter. I delkapittel 5.1 er et amorf innhold av NaOH diskutert med data fra røntgen-analyse. Det ble konkludert med at sannsynligheten for amorf NaOH i NAO-prøven er lav, da det ikke

observeres et slikt komponent i diffraktogrammene, og fordi den kvantitative mengden av krystallinsk NaOH stemmer overens med hva som er forventet. Dermed står man igjen med en mulighet; at signalet til Czjzek-fordelingen kommer fra Na-kjerner i NAO. To mulige årsaker til dette diskuteres videre:

- 1) **Deformasjon av strukturen.** NAO kan ha lokale deformasjoner i strukturen, for eksempel gjennom avvik fra den tidligere beskrivelsen av oksygen-strukturen gjort i delkapittel 2.2. Et slikt avvik vil kunne føre til en ikke-uniform forskyvning av Na fra forventet plass i tetraedre. Det er også mulig at dette deler signalet fra en krystallografisk plass til to topper, der den ene får en fordeling av kvadrupol-koblinger.
- 2) **Defekter.** Dersom beregningene for defekt-dannelse i LFO presentert i delkapittel 1.2 er representative for situasjonen i NAO, er det mulig å anta at en liten andel Na-kjerner sitter på Al-plass. Siden  $\text{Na}^+$  er større enn  $\text{Al}^{3+}$ , kan dette deformerer tetraederet, og avhengig av okkupansen av plassene rundt, blir det en fordeling av kvadrupol-koblinger for Na-kjerner på Al-plass.

Sannsynligheten for en høy konsentrasjon av slike defekter er lav. Det er heller ikke visst om dette er en energetisk gunstig å danne defekt i NAO, også fordi  $\text{Na}^+$  er større enn  $\text{Al}^{3+}$ . Dette peker mot at 1) kan være en god forklaring på Czjzek-fordelingen.

I dekomposisjonen er det verdt å legge merke til at integrasjonen av de ulike toppene varierer stort. Integrasjonen sier noe om hvor mange Na som bidrar med signal til hver topp, og et mindre signal fra en gitt krystallografisk posisjon enn hva som er forventet er kjent å kunne være relatert til ufullstendig eksitasjon av kjernene på den bestemte plassen. Graden av ufullstendig eksitasjon kan være relatert til puls-lengde, og størrelsen på kvadrupol-koblingen i posisjonen. Det at  $^{23}\text{Na}$ -plassene er relativt like, som vist i figur 2.2.3, er et godt argument for at ufullstendig eksitasjon ikke alene har forårsaket dette. Det er også mulig at den store variasjonen kommer av ikke-instrumentelle årsaker, og fire muligheter relatert til struktur presenteres følgende:

- 1) **Likhet mellom tetraedre.** Noen av Na-tetraedrene kan være så like at Na-kjernene på disse plassene bidrar til signal til samme topp. Om dette stemmer, vil vi totalt ha flere enn seks krystallografiske miljøer for  $^{23}\text{Na}$  i NAO.
- 2) **Deformasjon av oksygen-strukturen.** Om deformasjonen er systematisk kan det tenkes at den vil påvirke noen krystallografiske plasser mer enn andre, og en Na-plass



i gitteret kan deles i to NMR-signaler på grunn av ulike elektriske feltgradienter. Dette kan skje i kombinasjon med 1), og er også diskutert i relasjon til Czjzek-fordelingen.

- 3) **Vakansdannelse.** Dannelsesentalpien for vakanser på Na-plass kan være svært ulik mellom de ulike krystallografiske plassene, slik at det eksisterer en betydelig større grad av vakanser på en gitt krystallografisk plass.
- 4) **Interstitielle plasser.** Sammenlignet med den ideelle antiferromagnet-strukturen har  $\gamma$ - $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen to ledige tetraederplasser i hver enhetcelleoktant. Det er ikke gjort noen beregninger på om disse er energetisk gunstige å delvis fylle, men det utgjør en mulighet for å ha flere ikke-ekvivalente Na-plasser tilgjengelig. Dette kan også gi en mulig forklaring på hvorfor NAO har flere Al-plasser enn forventet, diskutert i følgende del, om Na på interstitiell plass modifierer O- subgitteret..

### Lokal struktur om $^{27}\text{Al}$ i NAO

I overensstemmelse med at strukturen til NAO kun har en krystallografisk Al-plass i gitteret, så forventes et NMR-spekter med en topp. Symmetrien til toppen, og hvilken form den kan modelleres med, avhenger av ladningsfordelingen om  $^{27}\text{Al}$  i oksygen-tetraederet. Siden  $^{27}\text{Al}$  er en kvadrupolkjerne, forventes det at toppen har en typisk kvadrupol-form. Etter analyse viser det seg at spekteret ikke kan dekomponeres til en topp, med at det kreves tre for en god tilpasning; to topper med kvadrupolform, og en Czjzek-fordeling. For å verifisere denne dekomposisjonen, bør det gjøres MQMAS-forsøk på  $^{27}\text{Al}$  i NAO.

Det er allerede gjort en detaljert diskusjon av en Czjzek-fordeling i relasjon til NMR-spekteret til  $^{23}\text{Na}$  i NAO. En slik fordeling er også brukt i dekomposisjonen av spekteret til  $^{27}\text{Al}$ , og følgende gis en noe kortere diskusjon rundt hva som kan være dens opprinnelse. Det poengteres også at den skrå toppen som Czjzek-fordelingen tilpasses til i  $^{23}\text{Na}$ -spekteret er hentet fra MQMAS, mens Czjzek-fordelingen i  $^{27}\text{Al}$ -dekomposisjonen ikke er hentet fra en slik kilde.

- 1) **Anti-site defekter.** Disse er tidligere diskutert for  $^{23}\text{Na}$  i NAO. Fordi  $\text{Al}^{3+}$  er mindre enn  $\text{Na}^+$  er det mulig at ionet ikke har en veldefinert posisjon sentrert i Na-tetraederet,

men at det kan forskyves statisk eller dynamisk i ulike retninger. Dette kan tenkes å kunne gi en fordeling av kvadrupol-koblinger.

- 2) **Frenkel-defekter.** Det kan også være mulig at det dannes frenkel-defekter på  $^{27}\text{Al}$ -plass, slik at  $^{27}\text{Al}$  flytter seg til en interstitiell plass og etterlater en vakanse.
- 3) **Deformasjon av oksygen-strukturen.** Det kan tenkes at en liten andel av  $^{27}\text{Al}$ -plassene i NAO opplever en påvirkning fra oksygenavvik som gir de en kjemisk-skift fordeling.

De øvrige toppene i spekteret skyldes definitivt to ulike krystallografiske posisjoner for  $^{27}\text{Al}$  i NAO, hvilket betyr at den ene forventede  $^{27}\text{Al}$ -posisjonen er splittet i ulike kjemiske miljø. De to ulike krystallografiske plassene kan styrke antakelsen gjort tidligere om et systematisk avvik fra den forventede oksygen-strukturen i forbindelsen, fordi de begge har en bestemt kvadrupol-kobling.

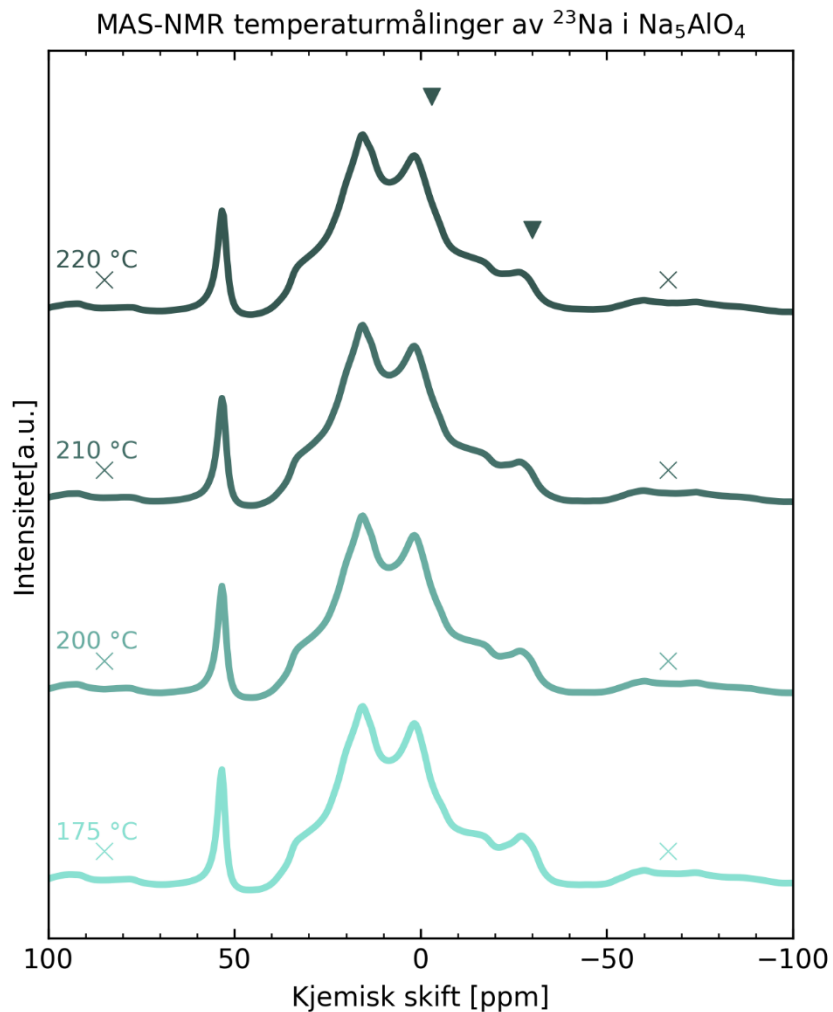
Det er dessverre ikke mulig å gi et definitivt svar på hvorfor det lokale strukturbildet rundt kationene i NAO avviker fra hva som forventes for strukturen bestemt med diffraksjon – men det er mulig å si med sikkerhet at den lokale strukturen for både  $^{23}\text{Na}$  og  $^{27}\text{Al}$  i NAO er mer kompleks enn hva som er beskrevet tidligere. Gjennom diskusjonen av NMR-data for  $^{27}\text{Al}$  og  $^{23}\text{Na}$  i NAO er det antatt at det eksisterer et ukjent bilde av defekter i strukturen, eller et avvik på oksygenstrukturen fra det som tidligere er beskrevet, og beregninger gjort på dannelse av defekter i NAO kan tenkes å styrke eller svekke en av disse vurderingene.

#### 5.4.2 Karakterisering av dynamikk

Basert på beregningene gjennomført av Federico Bianchini, presentert i delkapittel 1.2, forventes lav aktiveringsenergi for bevegelse av  $\text{Na}^+$ -ioner i NAO, mellom 0.03 eV og 0.08 eV. De beregnede verdiene er funnet gjennom NEB-metoden, og er på bakgrunn av dette antatt å være underestimerte. Ioneledning vil ikke bare avhenge av energibarrierer mellom plasser i gitteret, men også av sannsynligheten for at ionet hopper tilbake dit det kom fra, at andre ioner hopper inn og fyller plasser i diffusjons-veien, og andre korrelasjonseffekter. Beregningsmetoden tar ikke høyde for slike effekter, men finner den minst krevende diffusjonsveien ved å se på hvert hopp isolert, for deretter å sette de sammen. Den lave aktiveringsenergien som er funnet betyr ikke nødvendigvis at man vil se diffusjon av  $\text{Na}^+$  i NAO,

men at forbindelsen er en potensiell kandidat for ioneledning. Beregningene fra Bianchini sier ikke noe om Na kan bevege seg til interstitielle plasser i gitteret, men fordi modellen for diffusjon i  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$  ikke lar seg beskrive uten å ta hensyn til interstitielle plasser, kan man gå ut ifra at disse er tilgjengelige for  $\text{Na}^+$  i NAO.

Målingene gjort med variabel temperatur for  $^{23}\text{Na}$  i NAO viser at det ikke observeres noen endring i Na-dynamikk i det relevante frekvensområdet for NMR-eksperimentet. Det er dog noen synlige endringer i spektret, først og fremst ved  $-30$  ppm, og ved  $-5$  ppm. Figur 5.4.1 viser et plott av temperaturmålingene ved  $175$  °C,  $200$  °C,  $210$  °C og  $220$  °C. De to områdene man ser forandringer i er merket i figuren. Fordi spekteret består av så mange overlappende topper, er det vanskelig å si hvilke som opplever en intensitetsendring med temperatur. Endringene man ser er ikke kontinuerlig med økende temperatur, slik at man med trygghet kan si at dette er en strukturell endring. Hadde intensitetsforandringen kommet fra dynamikk, ville den ikke blitt dempet mellom  $210$  °C og  $220$  °C.



**Figur 5.4.1.** MAS-NMR temperaturmålinger av  $^{23}\text{Na}$  i NAO, plottet fra 175 °C til 220 °C. Pilene merker toppene det synes endringer ved.

Siden det ikke observeres klare kjennetegn på dynamiske endringer i  $^{23}\text{Na}$ -spekteret kan det bety at det ikke er noe bevegelse av  $^{23}\text{Na}$ -ionene i strukturen. Det kan skyldes at dannelsesentalpien for defekter (vakanser) på Na-posisjoner er så høy at det ikke er tilstrekkelig med plasser å bevege seg mellom, som vil si at de fleste Na er låst i sine respektive posisjoner. Dette kan også forklare hvorfor man ikke ser dynamikk ved høyere temperaturer, der atomene har høy nok energi til å overkomme eventuelle migrasjonsbarrierer. Det kan også tenkes at beregningene av dynamikk i NAO ikke er riktige, ved at det er gjort gale antakelser eller fordi strukturen til NAO ikke er godt nok beskrevet gjennom tidligere arbeid.

Det finnes minst to andre mulige forklaringer på resultatene av dynamikk-undersøkelsen. Det kan argumenteres for at dynamikken skjer ved en annen frekvens enn den som undersøkes under et NMR-eksperiment. Under singel-puls-eksperimenter måles presesjon som skjer i frekvensområdet kHz (sammenlignet med spekter-bredden), og dynamikk, om synlig, er rask nok til å midle denne frekvensen mellom to eller flere plasser. Dette kan bety at diffusjon eller hopping av  $^{23}\text{Na}$  i NAO er for treg til at en midling av toppene finner sted. Det kan også hende at det eksisterer dynamikk på undersøkt frekvens, men at det allerede er mye bevegelse av  $^{23}\text{Na}$  ved romtemperatur. Dette skal være mulig å bekrefte eller avkrefte ved å gjøre lignende målinger mens prøven kjøles ned, slik at dynamiske topper eventuelt fryses ut til statiske topper.

## 5.5 $\text{Na}_5\text{FeO}_4$

### 5.5.1 Karakterisering av lokal struktur

Det er flere interessante observasjoner knyttet til NMR-spekteret til  $^{23}\text{Na}$  i NFO. Imidlertid er det ikke mulig å få detaljert informasjon om det lokale miljøet rundt  $^{23}\text{Na}$ -atomene i forbindelsen, fordi  $^{23}\text{Na}$  relakserer svært raskt i romlig nærheten av  $\text{Fe}^{3+}$ . Rask relaksasjon gir en kort FID, og når den blir svært kort, vil Fourier-transformasjonen av den bli svært bred. Dermed får man ikke distinkte topper fra signalet, slik som tidligere observert for NAO. Siden Fe og  $^{16}\text{O}$  ikke er NMR-aktive kjerner, er det heller ikke mulig å få supplerende strukturell informasjon fra disse.

Det observeres et betydelig antall med spinn-sidebånd tilhørende både  $\text{Na}_2\text{O}$  og  $\text{NaOH}$ , som ikke er til stede i NAO-spekteret. Ettersom dataene er tatt opp med samme MAS-frekvens, må spinn-sidebåndene være en effekt induert av  $\text{Fe}^{3+}$  i prøven. For at  $\text{Fe}^{3+}$  skal kunne ha en påvirkning på Na-ionene i  $\text{NaOH}$  og  $\text{Na}_2\text{O}$ , må de ha en romlig nærhet til hverandre. Her er det ikke mulig å fastslå en spesifikk distanse, men det er mulig å gjøre en antakelse om at det gjelder for avstander  $< 2$  nm.

Teori-delkapittel 2.4.3 beskriver ulike vekselvirkninger fra paramagnetiske ioner som påvirker et NMR-spekter. En dipol-dipol vekselvirkning er tidligere beskrevet som en vekselvirkning mellom lokale magnetfelter, som kan dannes både av kjerner og av elektroner. Slike vekselvirkninger mellom  $\text{Fe}^{3+}$  sine elektroner, og Na i  $\text{Na}_2\text{O}$  eller NaOH vil føre til en endelig linjebredde, som kan midles ut av MAS og dermed gi spinn-sidebånd. Et Fermi-kontakt-skift forventes føre til et kjemisk skift av toppene, men siden topp-posisjonene sammenfaller med de funnet i referanse-spektrene av NaOH og  $\text{Na}_2\text{O}$ , er sannsynligheten for Fermi-kontakt-skift liten.

På bakgrunn av typen vekselvirkninger som er observert mellom  $^{23}\text{Na}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$  og NaOH, og  $\text{Fe}^{3+}$  i NFO, kan man med trygghet si at ionene ligger i romlig nærhet av hverandre. Det er derfor en overbærende sannsynlighet for at de ulike forbindelsene er del av samme partikkel, for eksempel ved at NFO-partiklene er dekket av urenheter av  $\text{Na}_2\text{O}$  og NaOH på overflaten.

## 5.5.2 Karakterisering av elektrokjemiske egenskaper

### Ulike oppslemmingers innvirkning på oppladningskapasitet

Gjennom sammenligninger av halvceller med katode fra elektrodeark NFO\_004\* og NFO\_005 ble det svært tydelig at den spesifikke kapasiteten er signifikant høyere for de fra elektrodeark NFO\_005. Dette viser at metoden oppslemmingen lages med har stor betydning for nyttiggjørelse av det aktive materialet. Halvcellene med lavest kapasitet kommer fra oppslemmingen som er laget ved å mikse Super P, NMP og PVDF i første steg. Her kan det tenkes at Super P, som har svært stort overflateareal, trekker til seg for mye NMP under miksing, slik at PVDF ikke løses fullstendig opp. Dette fører til, når det tilsettes katodemateriale og mer løsemiddel, at det ikke dannes et godt nettverk som kobler sammen alle NFO-partiklene. På den måten overestimeres mengden tilgjengelig aktivt materiale, som fører til en mye lavere spesifikk kapasitet enn forventet. I mange forsøk endte denne blandingsmetoden med en klump av gelé-lignende materiale i stedet for en homogen og flytende oppslemming, som ikke kunne brukes til å dekke strøm-samleren. Metoden gav generelt svært varierte sluttprodukter. Det virker å være essensielt å sørge for god oppløsning av PVDF i NMP før noe annet tilsettes, for å få dannet et tilfredsstillende nettverk. Siden halvcellene fra

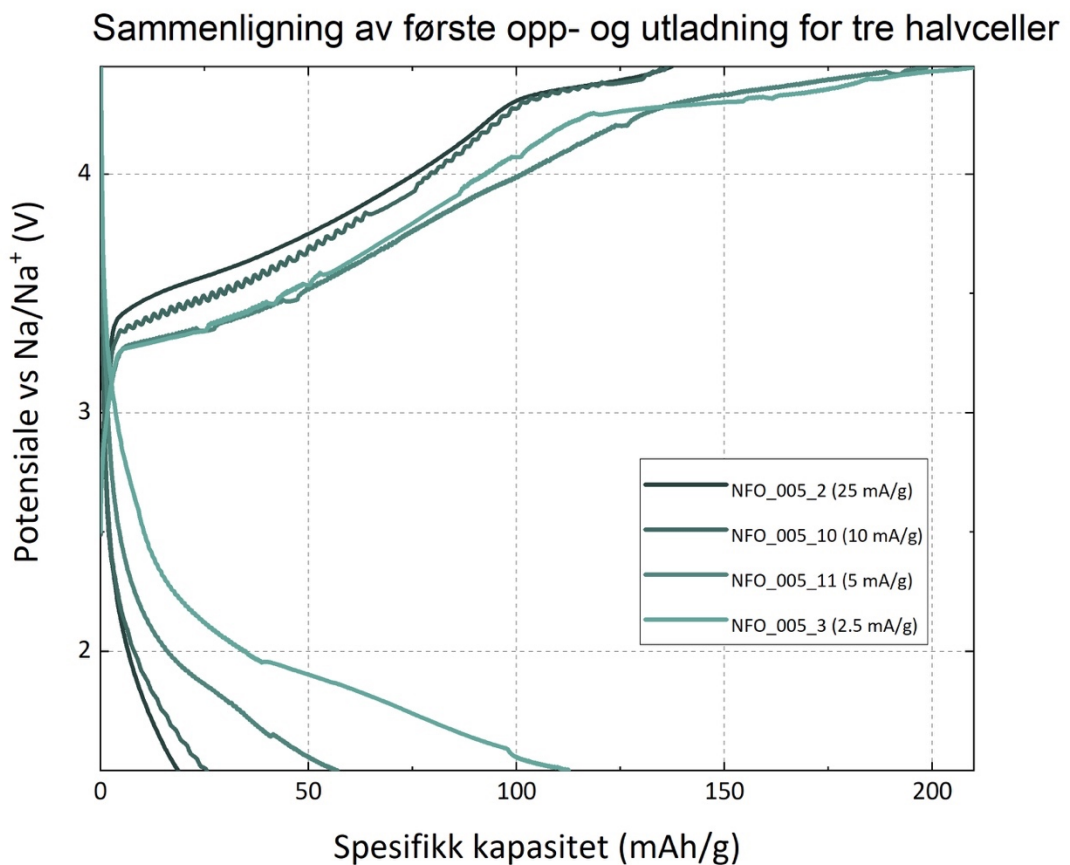
elektrodeark NFO\_005 utviser svært mye høyere oppladningskapasitet på første oppladning vil kun disse diskuteres videre.

### **Variasjon i spesifikk kapasitet med strøm**

Hvor mye spesifikk kapasitet som ble målt på første oppladning varierte i stor grad med strømmen halvcellene ble syklet med. Forskjellen i spesifikk kapasitet var liten mellom halvcellene syklet til 4.45 V på 25 og 10 mA/g (henholdsvis 137 mAh/g for NFO\_005\_2, og 136 mAh/g for NFO\_005\_10), men betydelig mellom disse og halvcellene syklet på 5 mA/g (198 mAh/g for NFO\_005\_11) og 2.5 mA/g (210 mAh/g for NFO\_005\_3). Figur 5.5.1 sammenligner første oppladningskurve for disse fire halvcellene. Fra sammenligningen er det tydelig at kurve-formene er svært like, og sannsynligheten for at samme mekanismer desodierer NFO i de ulike halvcellene er stor. Det er også synlig at de syklet på lave strømmen (5 og 2.5 mA/g) generelt holder lavere spenning på samme kapasitet.

På så lave strømmen som 5 og 2.5 mA/g vil bevegelsen av ioner og elektroner være svært treg, og det kan tenkes at systemet vil være nær likevekt – hvor nært likevekt det er, kan undersøkes gjennom Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)-målinger, som foregår ved at en valgt mengde strøm pulser gjennom halvcellen, før den las komme i likevekt. Dette gjentas gjennom opp- og utladning. Når strømmen øker må både ioner og elektroner bevege seg raskere, og dette ser ut til å føre til et tap av oppladningskapasitet. Det kan bety at ledningsevnen, enten den ioniske eller den elektroniske, er en begrensende faktor for kapasiteten. Fra beregninger utført på NFO av Thøgersen og kolleger, er det kjent at båndgapet til forbindelsen er 2 eV, men at det er få ledige tilstander før 3.5 V over ferminivået [31]. Det er derfor sannsynlig at den elektroniske ledningsevnen legger en begrensning på kapasiteten. Fra SEM-bildene synes det tydelig at partikkelstørrelsen i NFO-prøven er svært inhomogen, og det kan tenkes at deler av de største partiklene ikke er tilgjengelige for sykling på høy strøm på grunn av lang diffusjonsvei for  $\text{Na}^+$ . En mulig måte å optimalisere den elektrokjemiske aktiviteten på er ved å sørge for NFO-partikler av mer uniform og gjennomsnittlig mindre størrelse, for eksempel gjennom ytterligere mortring og siling, eller ved bruk av en kulemølle. Kontroll av partikkelstørrelse har tidligere vist seg å ha effekt om

ionisk ledningsevne er lav hos et katodemateriale, eksempelvis hos  $\text{LiFePO}_4$  [43], som i dag brukes i kommersielle batterier.



**Figur 5.5.1.** Sammenligning av første syklus fra GS-forsøk på de tre halvcellene NFO\_005\_2, NFO\_005\_10, NFO\_005\_11, og NFO\_005\_3, som er syklet med en strøm på henholdsvis 25 mA/g, 10 mA/g, 5 mA/g og 2.5 mA/g.

### Reversibelt syklingsplatå

Et mål med syklingen har vært å finne et reversibelt syklingplatå for NFO, slik det som er vist å eksistere for LFO. LFO har to platåer i sin GS-kurve, diskutert i delkapittel 1.2, der strukturen gjennomgår irreversible strukturelle endringer. Den strukturelle endringen på det første platået gir en elektrokjemisk aktiv struktur, og sykling i dette området er reversibelt.

I NFO er det beregnet at  $1.5 \text{ Na}^+$  per formelenhet kan sykles reversibelt. Dette tilsvarer en spesifikk kapasitet på 171.23 mAh/g, og er predikert å innebære en irreversibel strukturell



overgang fra  $\gamma$ - $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen, til annen elektrokjemisk aktiv struktur. Det er også beregnet at dannelsesentalpien for oksygenvakanser er negativ først ved støkiometri lik  $\text{Na}_{3.5}\text{FeO}_4$ , slik at det ikke forventes noe tap av oksygen fra strukturen før den desodieres forbi  $1.5 \text{ Na}^+$ . I arbeidet er ikke et slikt reversibelt platå vist å eksistere for NFO, og sykling til 4.9 V, 4.45 V, og 4 V har gitt store tap (typisk over 80 %) i oppladningskapasitet etter femti sykluser. Det er vanskelig å peke på en definitiv mekanisme bak dette, men det er mulig å gjøre noen vurderinger basert på data publisert for LFO.

Det er mulig at den strukturelle overgangen som finner sted i NFO ikke resulterer i en elektrokjemisk aktiv struktur – for eksempel ved at strukturen til enten  $\text{Na}_4\text{FeO}_4$  (*P-1*, romgruppe 2) eller  $\text{Na}_{3.5}\text{FeO}_4$  (*P2<sub>1</sub>*, romgruppe 4) ikke har elektrokjemisk aktivitet. Det kan også hende at den strukturelle overgangen ender i en annen krystallstruktur enn de predikert. Dette kan eksempelvis være en slags uordnet NaCl-struktur, som foreslås fordi det er funnet en overgang til en tilsvarende struktur for LFO. Dette kan tenkes å komme av et oksygentap for desodiering av mindre enn  $1.5 \text{ Na}^+$  per formelenhet, ved at primær oksidasjonen skjer på  $\text{O}^{2-}$  i stedet for på  $\text{Fe}^{3+}$ . Ulike *operando*-målinger, som gjøres når halvcellene sykles, kan benyttes til å bekrefte eller avkrefte noen av disse antakelsene; gassutvikling ved sykling er mulig å undersøke gjennom *operando* massespektrometri (MS)-målinger, og *operando* XRD kan belyse faseovergangene som eventuelt finner sted under sodiering og desodiering. Det er også mulig å gjøre *post-mortem* undersøkelser av halvceller syklet til ulike spenninger, der man åpner halvcellen og tar ut materiale for røntgen-analyse. Til slutt kan det tenkes at *operando* 'x-ray absorption near edge structure' (XANES)-målinger vil kunne belyse om det er noe endring på energinivåene til  $\text{Fe}^{3+}$  under sykling, som indirekte kan si noe om eventuell oksidasjon skjer på oksygen-ionene. En kombinasjon av flere slike målinger vil i større grad kunne kaste lys over mekanismene som finner sted under syking av halvceller med NFO som katode.

En nøyaktig vurdering bør gjøres angående hvorvidt et kapasitetsbidrag kommer fra andre komponenter i halvcellen. Spesielt ved sykling til høye spenninger, eksempelvis 4.9 V, kan potensialet tenkes å drive andre reaksjoner enn de elektrokjemiske i NFO. Det er vurdert tre kilder som kan bidra til den totale spesifikke kapasiteten; det er kjent at separatoren (glassfiber fra Whatman) er elektrokjemisk aktiv ved høye spenninger, at knappcelle-delene

vil korrodere ved høye spenninger, og til slutt er også antatt at elektrolytten kan dekomponere. Det kan tenkes at det første syklings-platået, opp til 4.45 V, er elektrokjemisk aktivitet fra NFO, og at økningen i kapasitet forbi dette i all hovedsak kommer fra de andre komponentene i cellen. Dette bidraget kan være mulig å kvantisere ved sykling av celler uten katode.

## 6 Konklusjon

Gjennom arbeidet er en robust metode for å syntetisere  $\text{Na}_5\text{MO}_4$  ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ ) utviklet. Disse har krystallstruktur tilsvarende  $\gamma\text{-Na}_5\text{FeO}_4$ -strukturen. Generelt lite data har vært tilgjengelig for forbindelsene, trolig på grunn av utfordringer relatert til syntese. Syntesemetoden har vist seg å være reproducerbar, og har vært forutsatt tillaging av egnede forløpere og reaksjoner under kontrollerte betingelser. Studiene av gjennomsnittlig og av lokal struktur gir sammen med elektrokjemisk karakterisering av NFO et godt grunnlag for videre arbeid og publikasjoner. Under det eksperimentelle arbeidet er kun en polymorf observert, mens teoretiske beregninger indikerer mulig eksistens av metastabile varianter.

Elektrokjemisk karakterisering har vist redoks-aktivitet for NFO, men flere eksperimentelle metoder må benyttes for å kartlegge prosessene som finner sted i forbindelsen under sykling. Eksperimentelt har det ikke vært mulig å verifisere teoretiske beregninger gjort på NFO relatert til sykling og reversibilitet. En solid spesifikk kapasitet er mulig å oppnå i første oppladning, men denne avhenger i stor grad av oppslemmingen benyttet for å lage elektroden, og av strømmen brukt under syklingsforsøket. Det er diskutert hvorvidt en del av kapasiteten kommer fra dekomponering av elektrolytten eller reaksjoner hos andre cellekomponenter, og om tapet av oppladningskapasitet kan være relatert til ikke-reversible strukturelle overganger til strukturer uten elektrokjemisk aktivitet.

Arbeidet har gitt ny innsikt i lokal og gjennomsnittlig struktur. Ut ifra høy-oppløsning synkrotron pulverdiffraksjonsdata for NAO, NFO og NNO er det bestemt at den gjennomsnittlige krystallstrukturen stemmer over ens med tidligere publiserte studier. Fra MAS-NMR data er det vist at den lokale strukturen til NAO avviker fra hva som er beskrevet og forventet. Det observeres signaler fra seks ikke-ekvivalente kjemiske miljø rundt  $^{23}\text{Na}$ . Det observeres videre signaler fra ulike kjemiske miljø rundt  $^{27}\text{Al}$  modellert med kvadrupol-topper, som holder ulike fraksjoner av Al-atomene i prøven, og fra en fordeling av  $^{27}\text{Al}$ -kjerne modellert med en Czjzek-funksjon. Det er uvisst om denne skyldes defekter i NAO eller deformasjon på oksygen-strukturen. NMR-målingene strider mot beregninger gjort på lav aktiveringsenergi for hopp mellom Na-plasser i NAO.



## 7 Fremtidig arbeid

I dette arbeidet er det blitt presentert en reproduserbar syntesevei for  $\text{Na}_5\text{MO}_4$  ( $M = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co}$ ), som gir et godt utgangspunkt for videre studier av materialsystemet. Det krever mer arbeid for å se om de teoretiske predikasjonene kan verifiseres.

### Syntese

Det bør legges inn ytterligere innsats for å fjerne urenheter fra syntese-produktene. For å fjerne overflødig  $\text{Na}_2\text{O}$  bør det gjøres synteseforsøk der det veies ut små overskudd av metallforløpere. Fjerning av  $\text{NaOH}$  fra  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  forløperen er også mulig å se nærmere på. Vasking av pulveret i et løsemiddel som kjent løser  $\text{NaOH}$  kan være en løsning, såfremt det ikke også løser  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### Beregninger på defektformasjon

Det kan være av stor interesse å utføre beregninger på defektformasjon i NAO, ekvivalent med de beskrevet for LFO, for å gi bedre forståelse for resultatene fra NMR-eksperimentene på lokal struktur rundt  $^{23}\text{Na}$  og  $^{27}\text{Al}$ . Simulasjon av NMR-spektre for den perfekte strukturen kan også styrke kunnskapen rundt den som er eksperimentelt oppnådd.

### Studier på ioneledning

Videre studier på NAO sin ioneledningsevne kan gjøres på ulike måter. Det er mulig å gjøre simulasjoner basert på molekylær dynamikk. Disse beregningene krever mer tid enn NEB-beregningene, men kan til gjengjeld gi mer informasjon om den faktiske ioneledningsevnen til forbindelsen. Eksperiment finnes det også flere veier å gå. Fordi resultatene fra temperaturvariabel NMR på NAO kunne ikke konkludere med at det ikke er noe bevegelse av  $^{23}\text{Na}$  i gitteret, kan et godt første steg være å gjøre flere NMR-eksperimenter der prøven kjøles ned. Eksisterer dynamikk på frekvenser som undersøkes med NMR, vil signaler fra prøven kunne fryses ut til statiske topper. Om dette ikke gir ønskede resultater, kan andre metoder for

karakterisering av ionisk ledningsevne benyttes, for eksempel impedansmålinger. Det er også diskutert om mangel på Na-dynamikk i NAO kan komme av at det ikke er nok ledige plasser i strukturen å bevege seg mellom. Det kan derfor være av interesse å gjøre aliovalent doping av NAO, der Al-substitusjonen kompenseres av vakanser på Na-plass.

### **Elektrokjemisk arbeid**

For videre karakterisering av NFO kan det være av stor interesse å undersøke hva som skjer under sykling av halvcellene. En halvcelle uten katode bør sykles, for å kvantisere hvor mye kapasitet som kan tilskrives dekomponering av elektrolytt og reaksjoner som involverer andre celle-komponenter. Som nevnt i diskusjons-delen kan også ulike *operando*-studier på NFO-halvceller kaste lys over hvilke elektrokjemiske reaksjoner og strukturelle endringer som finner sted under sykling; *operando* XRD kan gi informasjon om strukturelle overganger under sodiering og desodiering, og XANES-målinger vil belyse om oksidasjon under opplading skjer på jern. MS-målinger kan gi et bilde av potensiell gassutviklingen under sykling, også i kombinasjon av målinger på trykkendringer. Disse målingene vil mulig kunne gi svar på om det er betydelig elektrokjemisk aktivitet i NFO, og mer kunnskap om de strukturelle endringene NFO eventuelt gjennomgår.

Arbeidet har vist at metoden bak oppslemmingen har stor innvirkning på elektrokjemiske egenskaper, og optimalisering av denne kan være et viktig steg videre. Kontroll av partikkelstørrelse på NFO-partiklene gjennom kulemølling eller mortring og siling er et enkelt steg å implementere, og videre kan tiltak gjennomføres for å undersøke og forbedre homogeniteten i oppslemmingen, og optimalisere forholdet mellom de ulike komponentene.

## 8 Referanser

1. Hannah Ritchie, M.R.a.P.R., *CO<sub>2</sub> and Greenhouse Gas Emissions*, in *Published online at OurWorldInData.org*. 2020.
2. BloombergNEF, *New Energy Outlook*. 2021.
3. Agency, I.E., *World Energy Outlook 2021*: Paris.
4. Trade, U.N.C.o. and Development, *Commodities at a Glance*. 2020: United Nations.
5. Liu, T., et al., *Exploring competitive features of stationary sodium ion batteries for electrochemical energy storage*. *Energy & Environmental Science*, 2019. **12**(5): p. 1512-1533.
6. Palomares, V., et al., *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*. *Energy & environmental science*, 2012. **5**(3): p. 5884-591.
7. Ltd, A.I., *"This is what we die for" Human right abuses in the Democratic Republic of The Congo power the global trade in cobalt*. 2016.
8. Jin, H., *Analysis: Ukraine invasion sets back Musk's dream for cheaper EVs, for now*. Reuters, 2022.
9. BloombergNEF, *Battery Pack Prices Fall to an Average of \$132/kWh, But Rising Commodity Prices Start to Bite*. BloombergNEF, 2021.
10. Delmas, C., *Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research*. *Advanced energy materials*, 2018. **8**(17): p. 1703137-n/a.
11. Kim, J.J., et al., *Progress in the development of sodium-ion solid electrolytes*. *Small Methods*, 2017. **1**(10): p. 1700219.
12. Zhao, C., et al., *Solid-state sodium batteries*. *Advanced Energy Materials*, 2018. **8**(17): p. 1703012.
13. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data*. *Journal of Applied Crystallography*, 2011. **44**(6): p. 1272-1276.
14. Li, W.J., et al., *Commercial Prospects of Existing Cathode Materials for Sodium Ion Storage*. *Advanced energy materials*, 2017. **7**(24): p. 1700274-n/a.

15. Wang, W., et al., *Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries*. Nature Communications, 2020. **11**(1): p. 980.
16. Narukawa, S., et al., *Anti-fluorite type  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$ ,  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$ , and  $\text{Li}_6\text{MnO}_4$  as the cathode for lithium secondary batteries*. Solid state ionics, 1999. **122**(1-4): p. 59-64.
17. Demoisson, G., et al., *Antifluorite  $\text{Li}_5\text{FeO}_8$* . CR Acad. Sci. Paris, 1971. **272**: p. 458-460.
18. Liang, L., et al., *Synthesis and characterization of novel cathode material  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$  for Li-ion batteries*. International journal of electrochemical science, 2013. **8**(5): p. 6393-6398.
19. Imanishi, N., et al., *Antifluorite compounds,  $\text{Li}_{5+x}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ , as a lithium intercalation host*. Journal of power sources, 2005. **146**(1-2): p. 21-26.
20. Hirano, A., et al., *Electrochemical properties and Mössbauer effect of anti-fluorite type compound,  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$* . Solid state ionics, 2005. **176**(37-38): p. 2777-2782.
21. Zhan, C., et al., *Enabling the high capacity of lithium-rich anti-fluorite lithium iron oxide by simultaneous anionic and cationic redox*. Nature Energy, 2017. **2**(12): p. 963-971.
22. Kuganathan, N., P. Iyngaran, and A. Chroneos, *Lithium diffusion in  $\text{Li}_5\text{FeO}_4$* . Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-7.
23. Brachtel, G. and R. Hoppe, *Neue Oxoferrate(III). Zur Kenntnis von  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie (1950), 1978. **446**(1): p. 77-86.
24. Zentgraf, H. and R. Hoppe,  *$\text{Na}_5\text{NiO}_4$ , das erste Oxonickolat(III) mit Inselstruktur*. Z. anorg. allg. Chem, 1980. **462**(1): p. 61-70.
25. Fink, D. and R. Hoppe, *Ein neues Oxogallat:  $\text{Na}_5\text{GaO}_4$* . Z. anorg. allg. Chem, 1975. **414**(3): p. 193-202.
26. Barker, M.G., P.G. Gadd, and M.J. Begley, *Identification and characterisation of three novel compounds in the sodium–aluminium–oxygen system*. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1984(6): p. 1139-1146.
27. Barker, M.G., P.G. Gadd, and M.J. Begley, *Preparation and crystal structures of the first alkali-rich sodium aluminates  $\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$  and  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$* . Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1981(8): p. 379-381.
28. Zhang, B., et al., *Potential Solid-State Electrolytes with Good Balance between Ionic Conductivity and Electrochemical Stability:  $\text{Li}_{5-x}\text{M}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Al}$  and  $\text{Ga}$  and  $\text{M}' = \text{Si}$  and  $\text{Ge}$ )*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021.



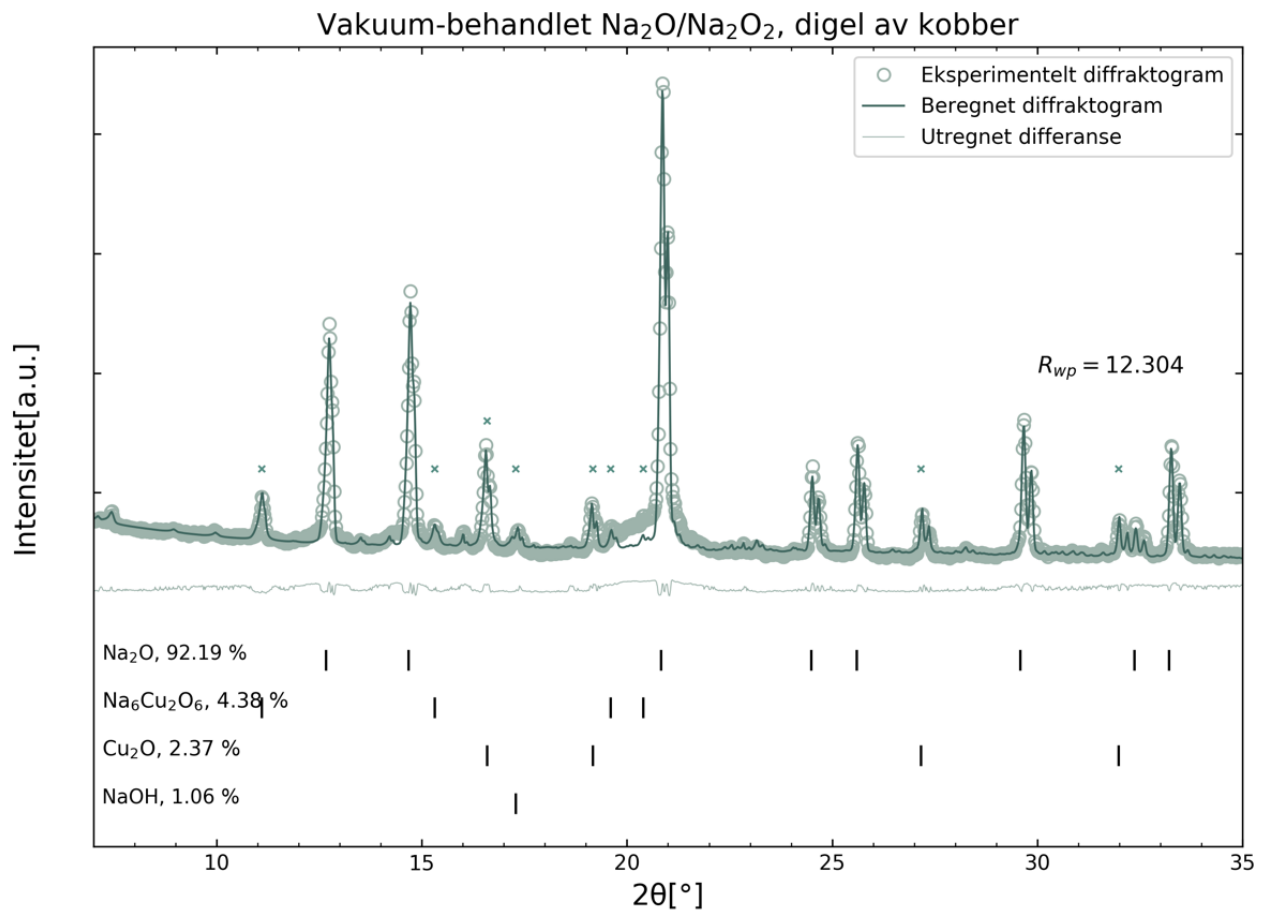
29. Okuda, D., H. Kobayashi, and M. Ishikawa, *Electrochemical characteristics and charge-discharge mechanisms of Co-substituted Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub> as a novel positive electrode material*. Solid State Ionics, 2020. **353**: p. 115374.
30. Guan, Q., et al., *First-principles study of the structural, electronic, dynamical, and thermodynamic properties of Li<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>*. Journal of Nuclear Materials, 2015. **465**: p. 170-176.
31. Thøgersen, R.V., et al., *Antifluorite-type Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub> as a low-cost, environment-friendly cathode with combined cationic/anionic redox activity for sodium ion batteries: a first-principles investigation*. RSC Advances, 2022. **12**(27): p. 17410-17421.
32. Rietveld, H., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 1969. **2**(2): p. 65-71.
33. Bräuniger, T. and M. Jansen, *Solid-state NMR Spectroscopy of Quadrupolar Nuclei in Inorganic Chemistry*. Z. anorg. allg. Chem, 2013. **639**(6): p. 857-879.
34. Majumdar, R.D., *A NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF THE MOLECULAR STRUCTURE AND AGGREGATION BEHAVIOR OF ASPHALTENES*. 2015.
35. JEOL, *MQMAS of RbNO<sub>3</sub>*. JEOL: <https://www.jeol.co.jp/en/applications/detail/1370.html>.
36. Grey, C.P. and N. Dupré, *NMR Studies of Cathode Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries*. Chem. Rev, 2004. **104**(10): p. 4493-4512.
37. Bertmer, M., *Paramagnetic solid-state NMR of materials*. Solid State Nucl Magn Reson, 2017. **81**: p. 1-7.
38. Carlier, D., M. Ménétrier, and C. Delmas, *<sup>7</sup>Li MAS NMR study of electrochemically deintercalated Li<sub>x</sub>Ni<sub>0.30</sub>Co<sub>0.70</sub>O<sub>2</sub> phases: Evidence of electronic and ionic mobility, and redox processes*. Journal of materials chemistry, 2001. **11**(2): p. 594-603.
39. Levitt, M.H., *Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance*. 2013: John Wiley & Sons.
40. Brennhagen, A., *Synthesis and electrochemical characterization of thin film iron phosphates as cathode material for Li-ion batteries*. 2019.
41. Fruchart, D., et al., *Structure magnétique de Na<sub>5</sub>FeO<sub>4</sub>*. Journal of solid state chemistry, 1985. **57**(2): p. 191-196.

42. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
43. Gaberscek, M., R. Dominko, and J. Jamnik, *Is small particle size more important than carbon coating? An example study on LiFePO<sub>4</sub> cathodes*. Electrochemistry Communications, 2007. **9**(12): p. 2778-2783.

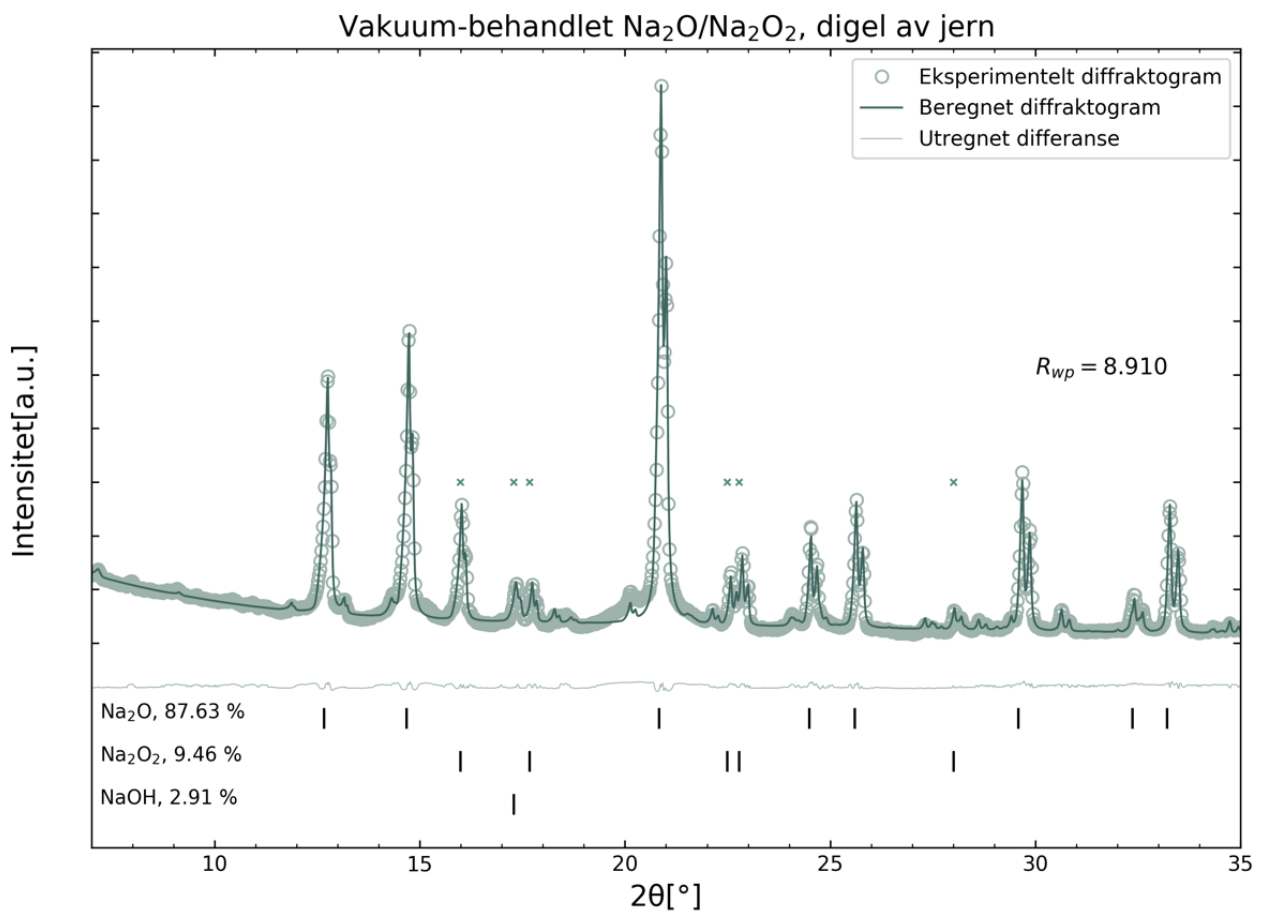
## 9 Appendiks

### 9.1 Rietveld-tilpasninger, vakuum-behandling av $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$

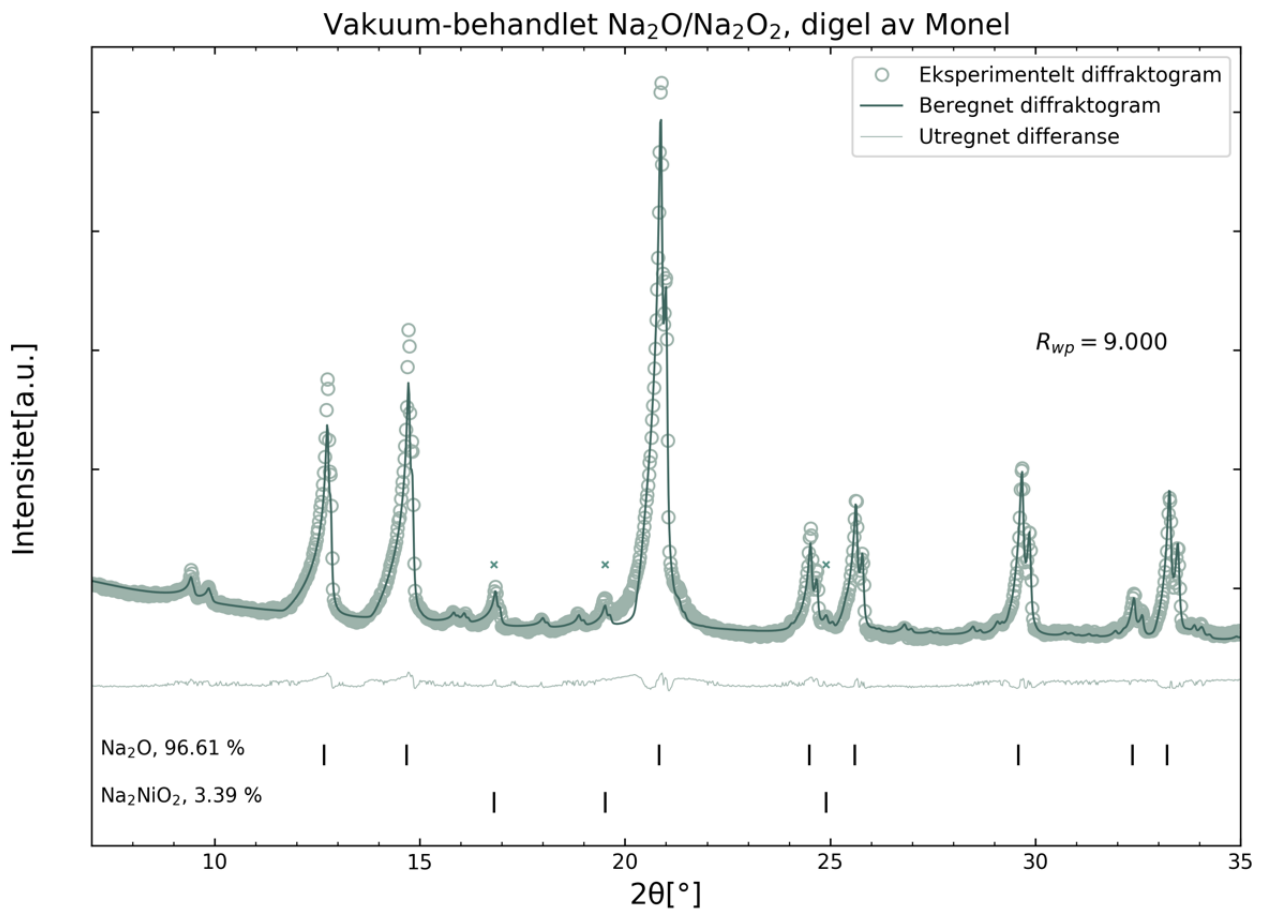
I delkapittel 9.1 inkluderes Rietveld-tilpasninger av vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  i digel av kobber (figur 9.1.1), digel av jern (figur 9.1.2), digel av Monel (figur 9.1.3), digel av alumina (figur 9.1.4), og digel av platina (figur 9.1.5).



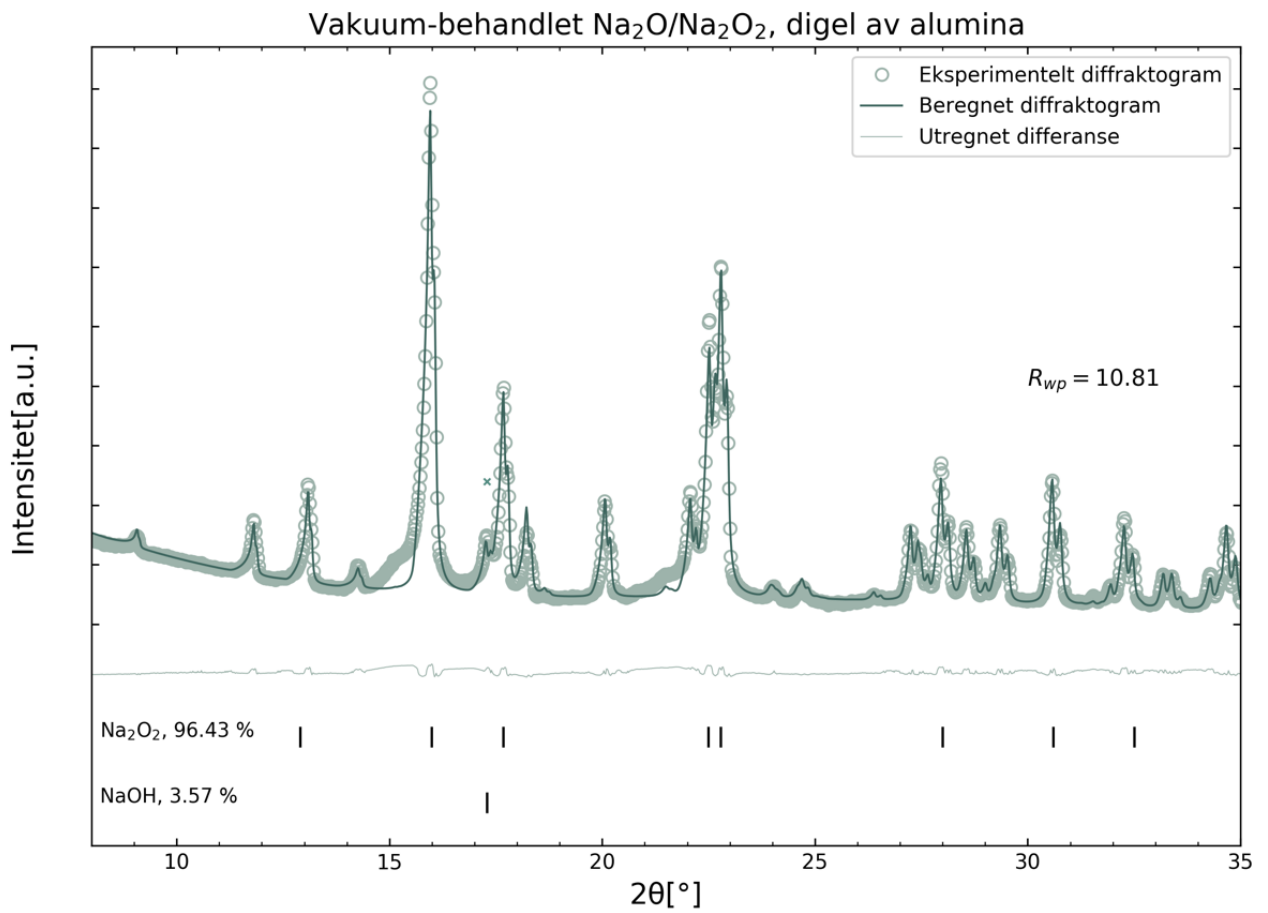
**Figur 9.1.1** Diffraktogram og Rietveld-tilpasning av vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  i digel av kobber. Urenheter er merket i figuren med kryss, og alle forbindelsene funnet i prøven er merket på sine respektive refleksjoner, og med deres kvantitet funnet gjennom analysen.  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$



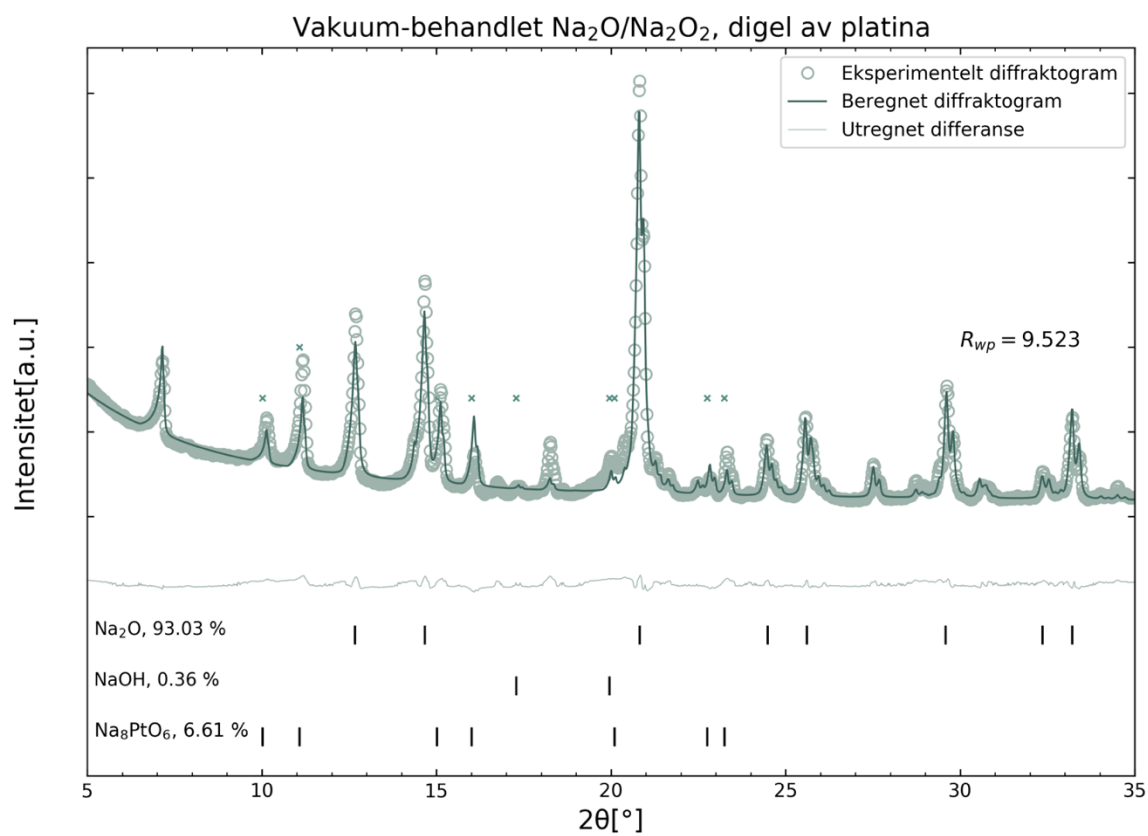
**Figur 9.1.2** Diffraktogram og Rietveld-tilpasning av vakuumbehandlet Na<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i digel av jern. Urenheter er merket i figuren med kryss, og alle forbindelsene funnet i prøven er merket på sine respektive refleksjoner, og med deres kvantitet funnet gjennom analysen.  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}, 0.7136 \text{ \AA}$



**Figur 9.1.3** Diffraktogram og Rietveld-tilpasning av vakuumbehandlet  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  i digel av Monel. Urenheter er merket i figuren med kryss, og alle forbindelsene funnet i prøven er merket på sine respektive refleksjoner, og med deres kvantitet funnet gjennom analysen.  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$



**Figur 9.1.4** Diffraktogram og Rietveld-tilpasning av vakuum-behandlet  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  i digel av alumina. Urenheter er merket i figuren med kryss, og alle forbindelsene funnet i prøven er merket på sine respektive refleksjoner, og med deres kvantitet funnet gjennom analysen.  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}, 0.7136 \text{ \AA}$



**Figur 9.1.5** Diffraktogram og Rietveld-tilpasning av vakuumbehandlet  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}_2$  i digel av platina. Urenheter er merket i figuren med kryss, og alle forbindelsene funnet i prøven er merket på sine respektive refleksjoner, og med deres kvantitet funnet gjennom analysen.  $\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$ ,  $0.7136 \text{ \AA}$

## 9.2 Strukturdata

I delkapittel 9.2 presenteres relevant strukturdata for forbindelsene NAO, NFO, NaOH (som urenheter i synteseprodukt) og Na<sub>2</sub>O (som urenheter i synteseprodukt).

### Enhetscelleparametre for urenheter i synteseprodukter

Tabell 9.2.1. Enhetscelleparameter for Na<sub>2</sub>O-urenheter i NAO, beregnet gjennom Rietveld-metoden, parametrene fra litteraturen, og differansen mellom dem.

Na <sub>2</sub> O (Fm-3m)	a/Å
Tilpasset	5.542
Litteratur	5.560
Differanse	- 0.018

Tabell 9.2.2. Enhetscelleparameter for NaOH-urenheter i NAO, beregnet gjennom Rietveld-metoden, parametrene fra litteraturen, og differansen mellom dem.

NaOH (Bmmb)	a/Å	b/Å	c/Å
Tilpasset	3.403	3.405	11.393
Litteratur	3.401	3.401	11.382
Differanse	0.002	0.004	0.011

Tabell 9.2.3. Enhetscelleparameter for Na<sub>2</sub>O-urenheter i NFO, beregnet gjennom Rietveld-metoden, parametrene fra litteraturen, og differansen mellom dem.

Na <sub>2</sub> O (Fm-3m)	a/Å
Tilpasset	5.543
Litteratur	5.560
Differanse	-0.017



Tabell 9.2.4. Enhetscelleparameter for NaOH-urenhetene i NFO, beregnet gjennom Rietveld-metoden, parametrene fra litteraturen, og differansen mellom dem.

NaOH (Bmmb)	a/Å	b/Å	c/Å
Tilpasset	3.410	3.402	11.401
Litteratur	3.401	3.401	11.382
Differanse	0.009	0.001	0.019

Tabell 9.2.5. Enhetscelleparameter for NaOH-urenhetene i NNO, beregnet gjennom Rietveld-metoden, parametrene fra litteraturen, og differansen mellom dem.

NaOH (Bmmb)	a/Å	b/Å	c/Å
Tilpasset	3.378	3.360	11.303
Litteratur	3.401	3.401	11.382
Differanse	-0.023	-0.041	-0.079

## Wyckoff-tabeller

Tabell 9.2.6. Strukturell informasjon om Na<sub>5</sub>AlO<sub>4</sub>.

Fase	Plass-etikett	Wyckoff-posisjon	x	y	z
Na <sub>5</sub> AlO <sub>4</sub> <i>Pbca</i>	Na1	8c	0.89400	0.17340	0.67320
	Na2	8c	1.08970	0.06430	0.93830
	Na3	8c	0.91210	0.00110	1.33970
	Na4	8c	0.89500	0.25030	0.91660
	Na5	8c	0.08360	0.13720	0.19869
	Al1	8c	0.67870	0.12417	1.03910
	O1	8c	0.76520	0.12660	0.86970
	O2	8c	0.80370	0.04870	1.12580
	O3	8c	0.76420	0.20790	1.12230
	O4	8c	0.38050	0.11920	0.04580

Tabell 9.2.7 Strukturell informasjon om  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ .

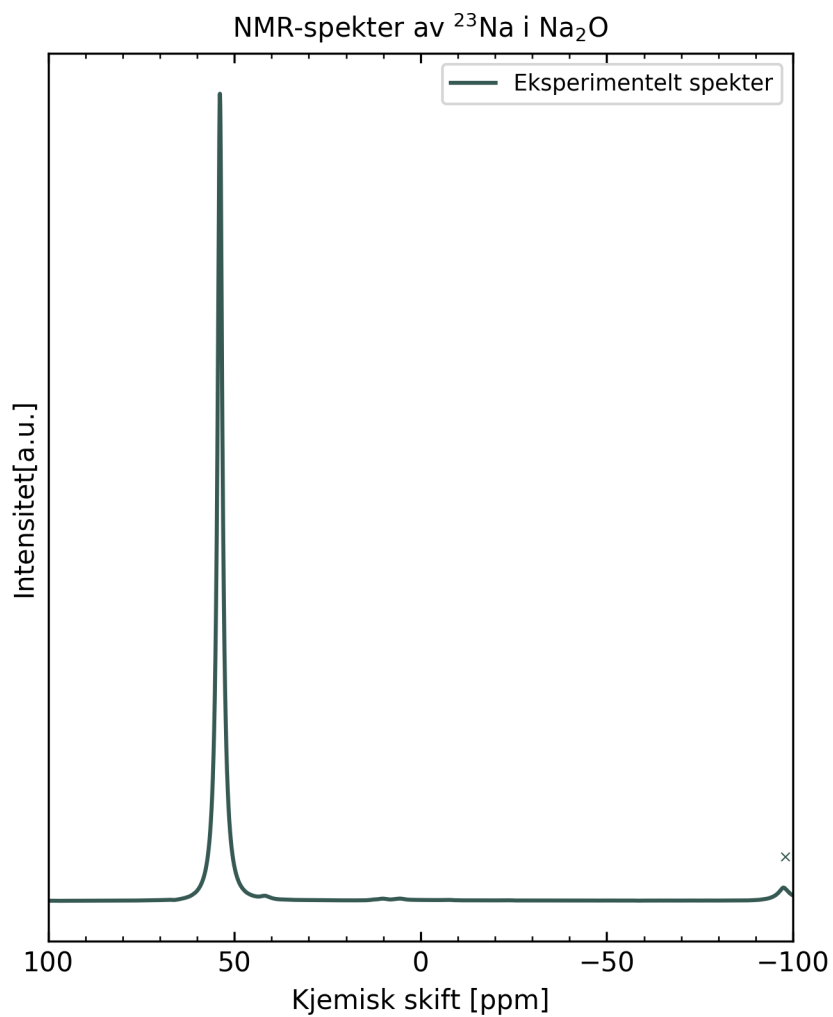
Fase	Plass-etikett	Wyckoff-posisjon	x	y	z
$\text{Na}_5\text{FeO}_4$	Na1	8c	0.10380	0.82770	0.17280
<i>Pbca</i>	Na2	8c	0.08420	0.43480	0.0640
	Na3	8c	0.10540	0.75080	0.41770
	Na4	8c	0.09240	0.50120	0.33890
	Na5	8c	0.07510	0.13860	0.30050
	Fe1	8c	0.17390	0.12360	0.03980
	O1	8c	0.26390	0.37450	0.36300
	O2	8c	0.26400	0.21140	0.12650
	O3	8c	0.19870	0.54540	0.13260
	O4	8c	0.14090	0.62090	0.45210

Tabell 9.2.8. Strukturell informasjon om  $\text{Na}_5\text{NiO}_4$ .

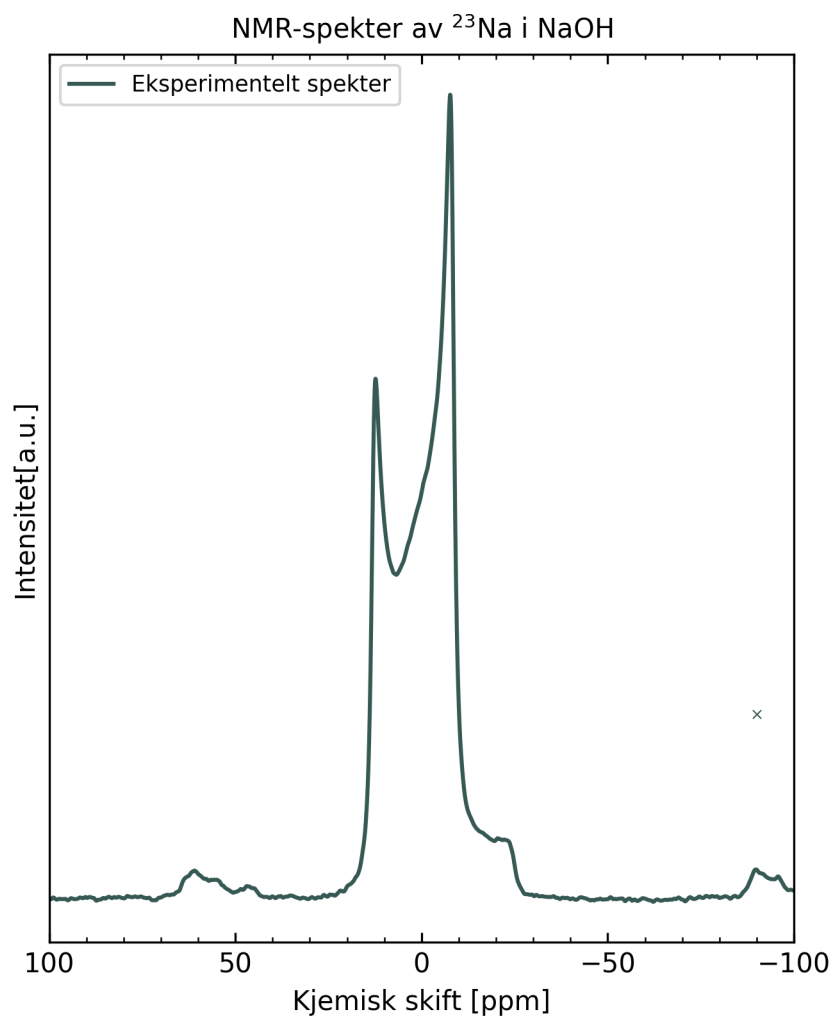
Fase	Plass-etikett	Wyckoff-posisjon	x	y	z
$\text{Na}_5\text{NiO}_4$	Na1	8c	0.10110	0.82790	0.17140
<i>Pbca</i>	Na2	8c	0.08120	0.43440	0.06240
	Na3	8c	0.10570	0.75050	0.41760
	Na4	8c	0.08760	0.50100	0.34310
	Na5	8c	0.07360	0.13760	0.29720
	Ni1	8c	0.17620	0.12410	0.03930
	O1	8c	0.26420	0.37450	0.36290
	O2	8c	0.26450	0.21160	0.12770
	O3	8c	0.19780	0.54580	0.13080
	O4	8c	0.13530	0.62010	0.45280

## 9.3 NMR-spekter av referanser

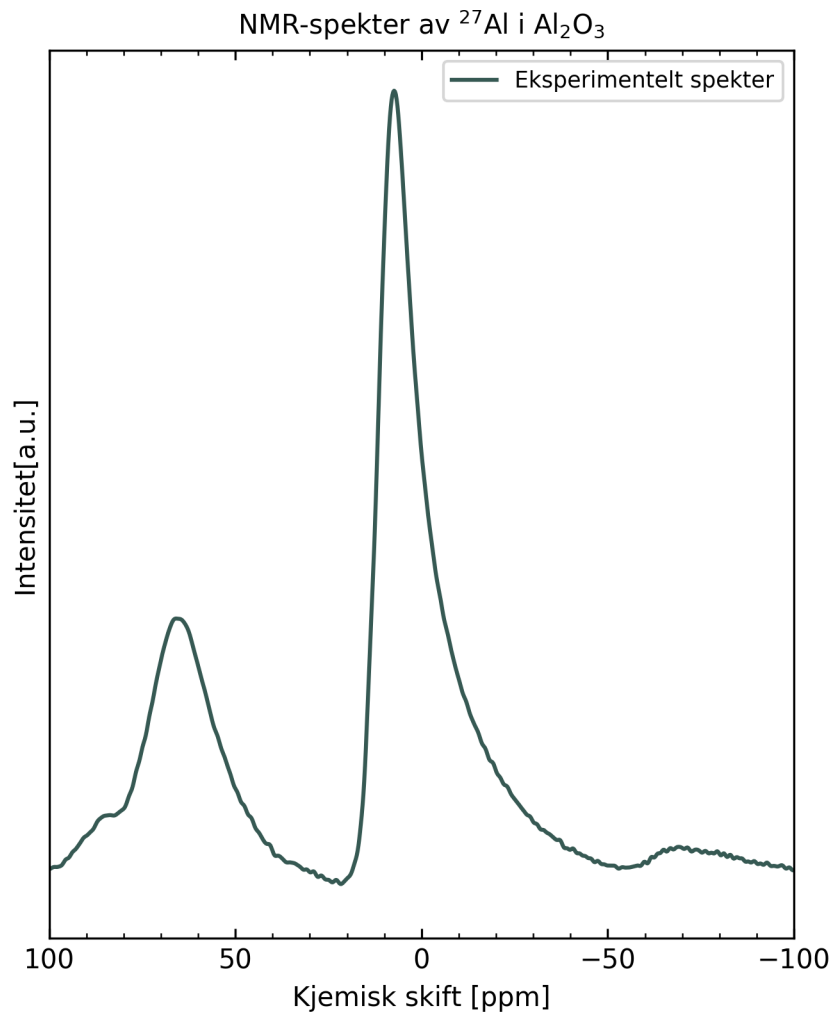
I delkapittel 9.3 presenteres referansespektre av  $\text{Na}_2\text{O}$  (figur 9.3.1),  $\text{NaOH}$  (figur 9.3.2) og  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (figur 9.3.3).



**Figur 9.3.1.** MAS NMR singel-puls-spekter av  $^{23}\text{Na}$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ . Spinn-sidebånd er merket med kryss.



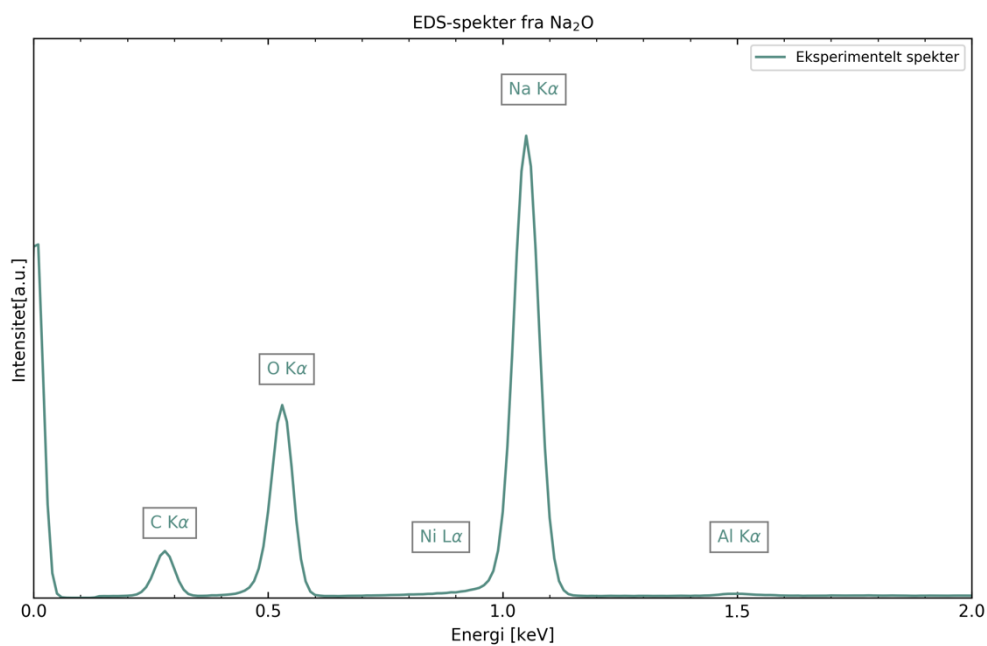
**Figur 9.3.2.** MAS NMR singel-puls-spekter av  $^{23}\text{Na}$  i NaOH. Spinn-sidebånd er merket med kryss.



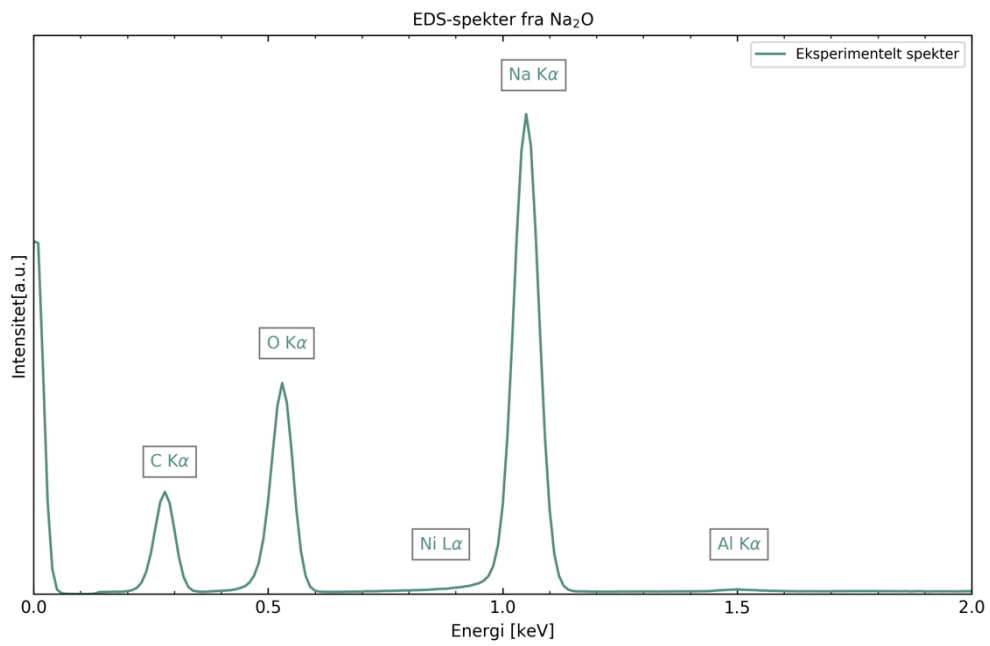
**Figur 9.3.3.** MAS NMR singel-puls-spekter av  $^{27}\text{Al}$  i  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 9.4 EDS-spektre fra vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O, NAO og NFO

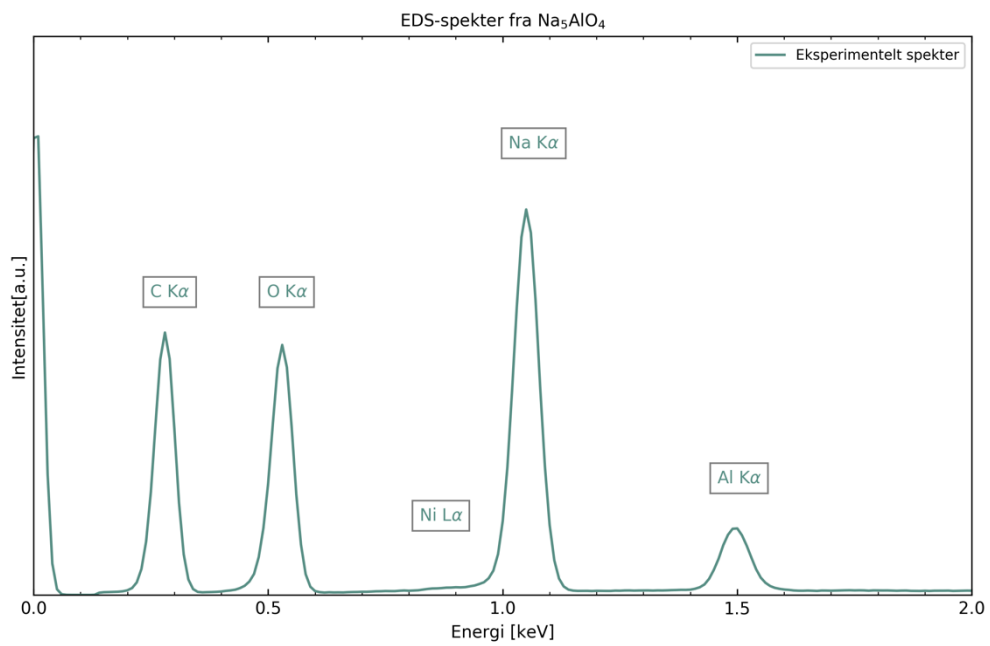
I delkapittel 9.4 presenteres EDS-spektra fra ulike områder i prøver av vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O, NAO og NFO. Nikkel sin L $\alpha$ -linje er merket i alle figurene, selv der signal ikke er oppdaget. Fra Na<sub>2</sub>O-prøven undersøkt er EDS-resultatene presentert i figur 9.4.1 og 9.4.2, fra NAO-prøven undersøkt er EDS-resultatene presentert i figur 9.4.3 og 9.4.4, og fra NFO-prøven undersøkt er EDS-resultatene presentert i figur 9.4.5 og 9.4.6.



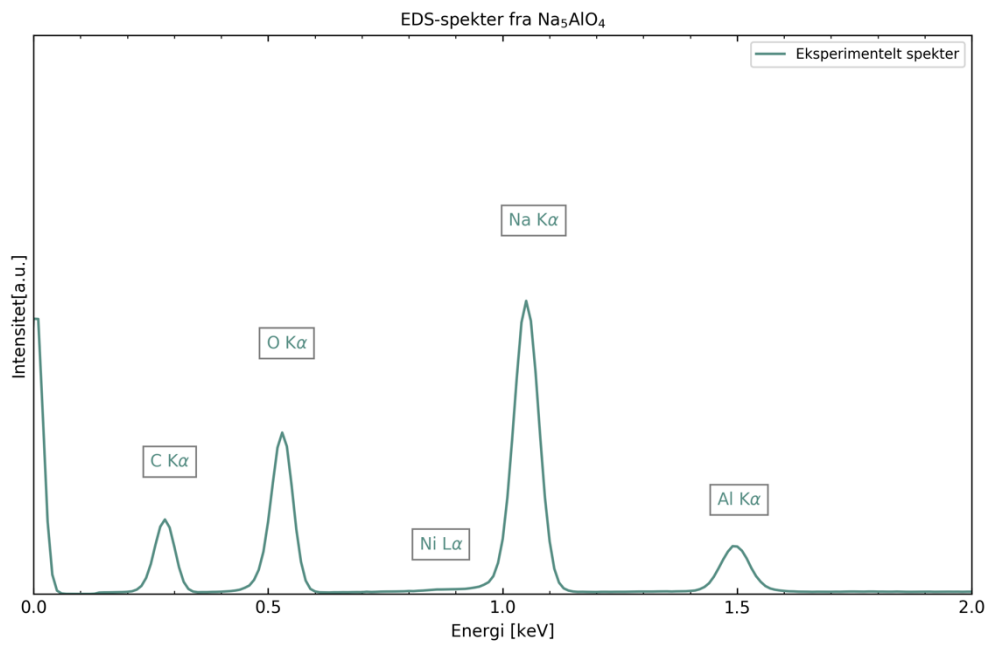
**Figur 9.4.1.** EDS-spekter av et område i prøven vakuum-behandlet Na<sub>2</sub>O.



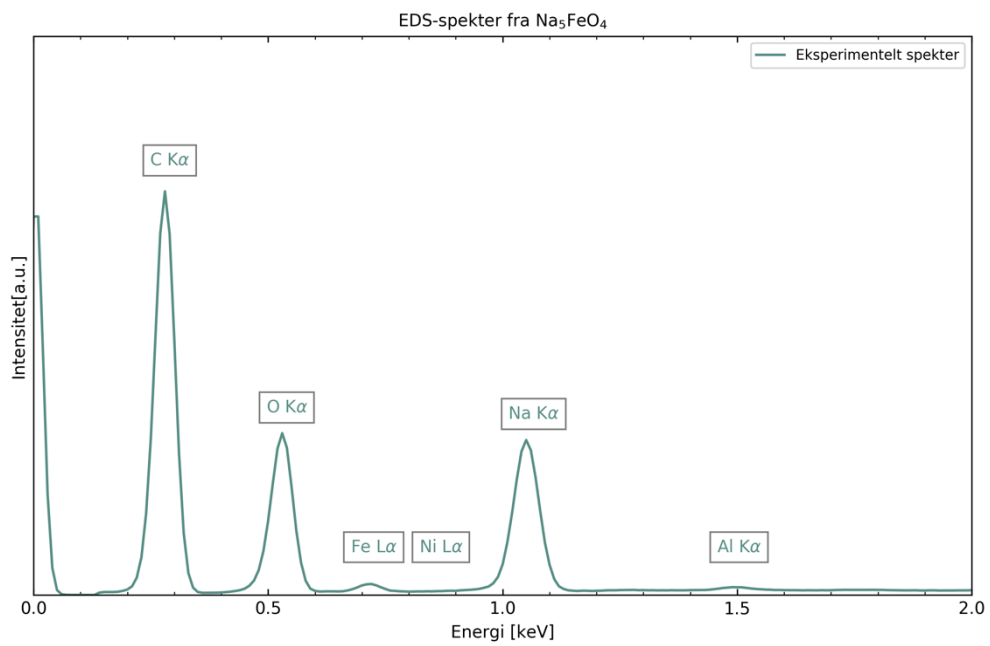
**Figur 9.4.2.** EDS-spekter av et område i prøven vakuumbehandlet  $\text{Na}_2\text{O}$



**Figur 9.4.3.** EDS-spekter av et område i prøven med  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$ .

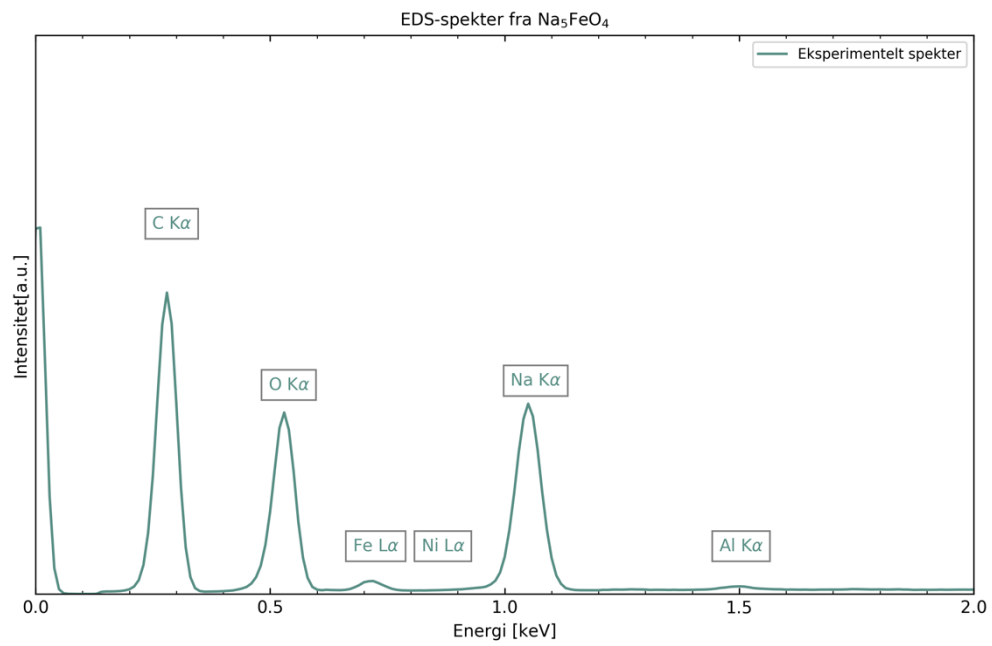


**Figur 9.4.4.** EDS-spekter av et område i prøven med  $\text{Na}_5\text{AlO}_4$



**Figur 9.4.5.** EDS-spekter av et område i prøven med  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$





**Figur 9.4.6.** EDS-spekter av et område i prøven med  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$

## 9.5 Syklings-data

Kapittel 9.5 presenterer syklings-data fra halvceller med elektrode fra elektrodemark NFO\_004\* og NFO\_005. I tabell 9.5.1 og 9.5.2 gis en oversikt over aktivt materiale beregnet for katoden i de ulike halvcellene fra henholdsvis NFO\_004\* og NFO\_005. I tabell 9.5.3 og tabell 9.5.4 finnes informasjon om syklingsprogrammer brukt på de ulike halvcellene, fra henholdsvis NFO\_004\* og NFO\_005.

**Tabell 9.5.1.** Aktivt materiale beregnet for alle halvceller syklet med katode fra katodemark NFO\_004\*

Navn, halvcelle	Aktivt materiale/mg
NFO_004*_1	1.14
NFO_004*_2	1.08
NFO_004*_4	0.96
NFO_004*_5	0.78
NFO_004*_6	1.02
NFO_004*_7	1.14
NFO_004*_8	1.8

**Tabell 9.5.2.** Aktivt materiale beregnet for alle halvceller syklet med katode fra katodeark NFO\_005

Navn, halvcelle	Aktivt materiale/mg
NFO_005_1	1.38
NFO_005_2	1.56
NFO_005_3	1.38
NFO_005_4	1.38
NFO_005_5	1.68
NFO_005_6	1.44
NFO_005_7	1.62
NFO_005_8	1.62
NFO_005_9	1.44
NFO_005_10	1.26
NFO_005_11	0.54
NFO_005_12	1.68
NFO_005_13	1.44
NFO_005_14	1.56

**Tabell 9.5.1.** Oversikt over hvordan de resterende halvcellene fra elektrodeark NFO\_004\* er syklet.

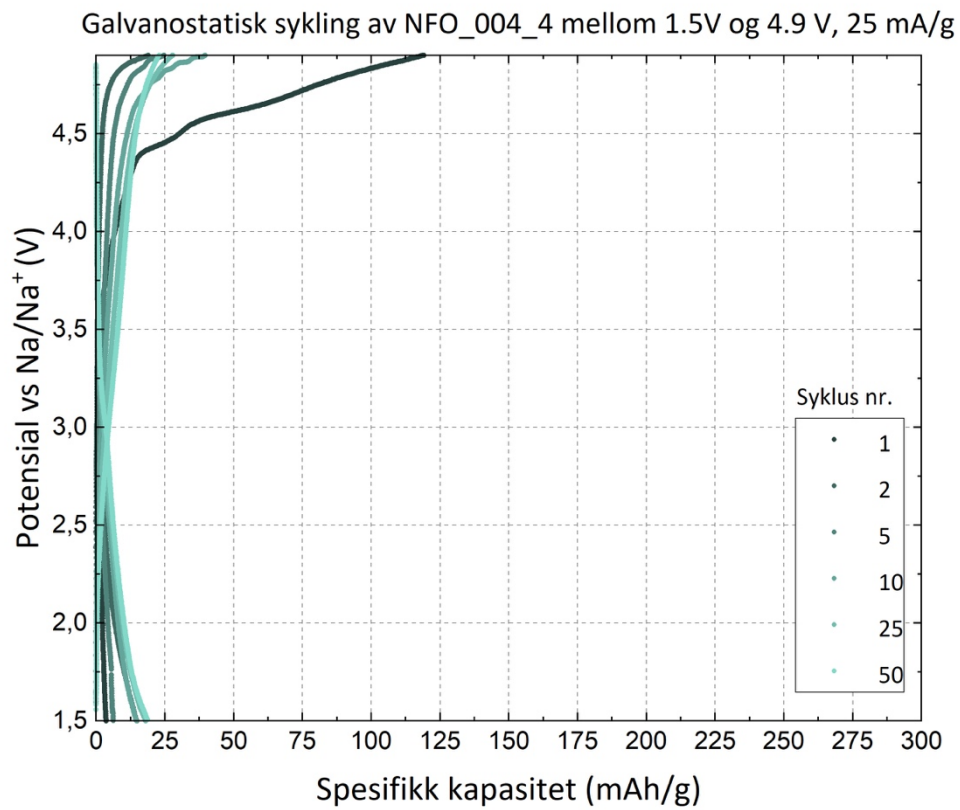
Celle/Navn	Oppladningsspenning / V	Utladningsspenning / V	# sykluser	Strøm / mA $g^{-1}$
NFO_004*_4	4.9	1.5	50	25
NFO_004*_5	4.9	1.5	50	25
NFO_004*_6	4.9	1.5	50	25
NFO_004*_8	4.45	1.5	50	25

**Tabell 9.5.2.** Oversikt over hvordan de resterende halvcellene fra elektrodeark NFO\_005 er syklet.

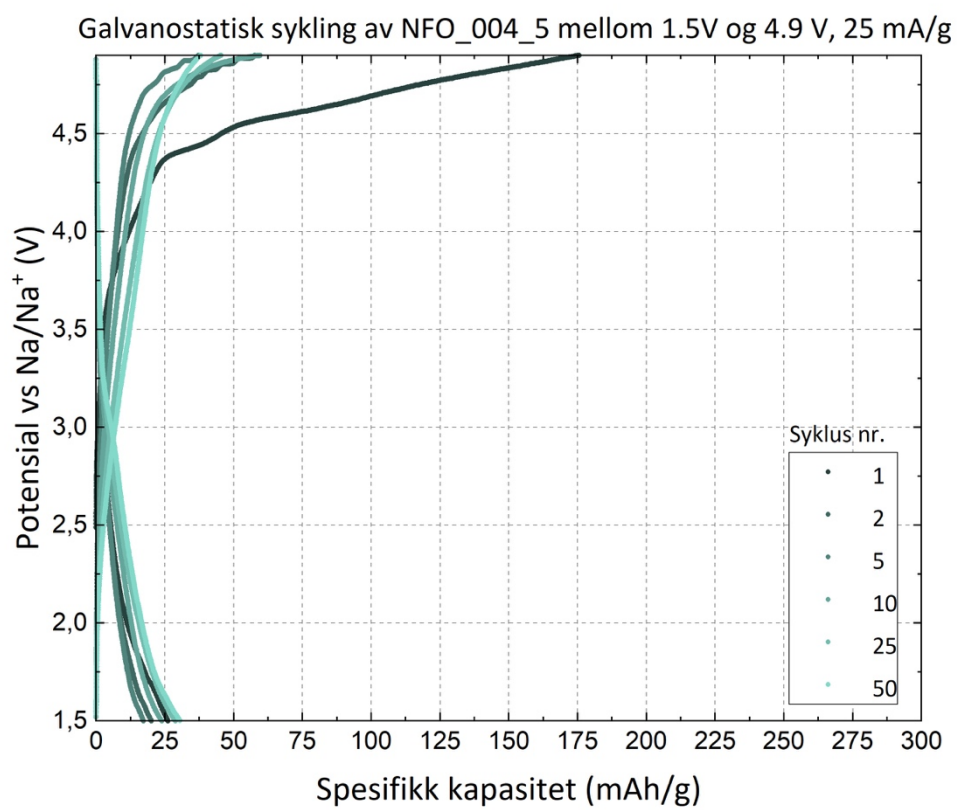
Celle/Navn	Oppladningsspenning	Utladningsspenning	# sykluser	Strøm/ mA $g^{-1}$
NFO_005_4	4.9	1.5	50	25
NFO_005_5	4.45	1.5	50	25
NFO_005_6	4.45	1.5	50	25
NFO_005_8	4.2	1.5	50	25
NFO_005_9	4.45	1.5	50	10
NFO_005_12	4.45	1.5	10	5
NFO_005_14	4	1.5	50	10

## Plot av sykling, NFO\_004\*\_x

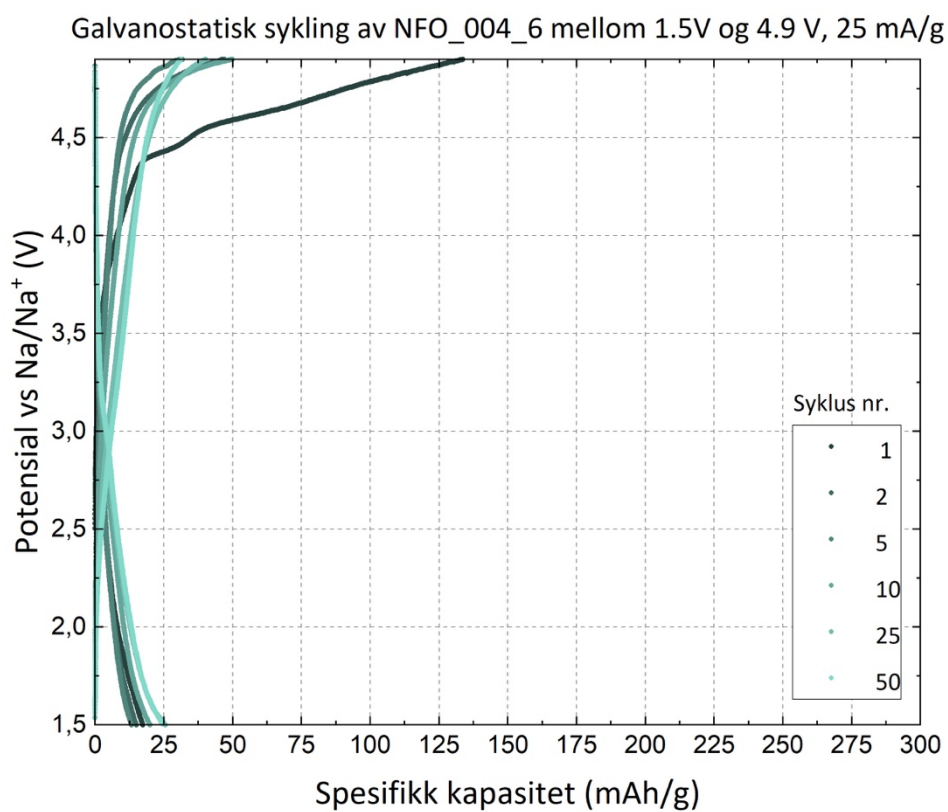
Plot av GS av halvcelle NFO\_004\*\_4 er presentert i figur 9.5.1, GS av NFO\_004\*\_5 i figur 9.5.2, GS av NFO\_004\*\_6 i figur 9.5.3, og GS av NFO\_004\*\_8 i figur 9.5.4.



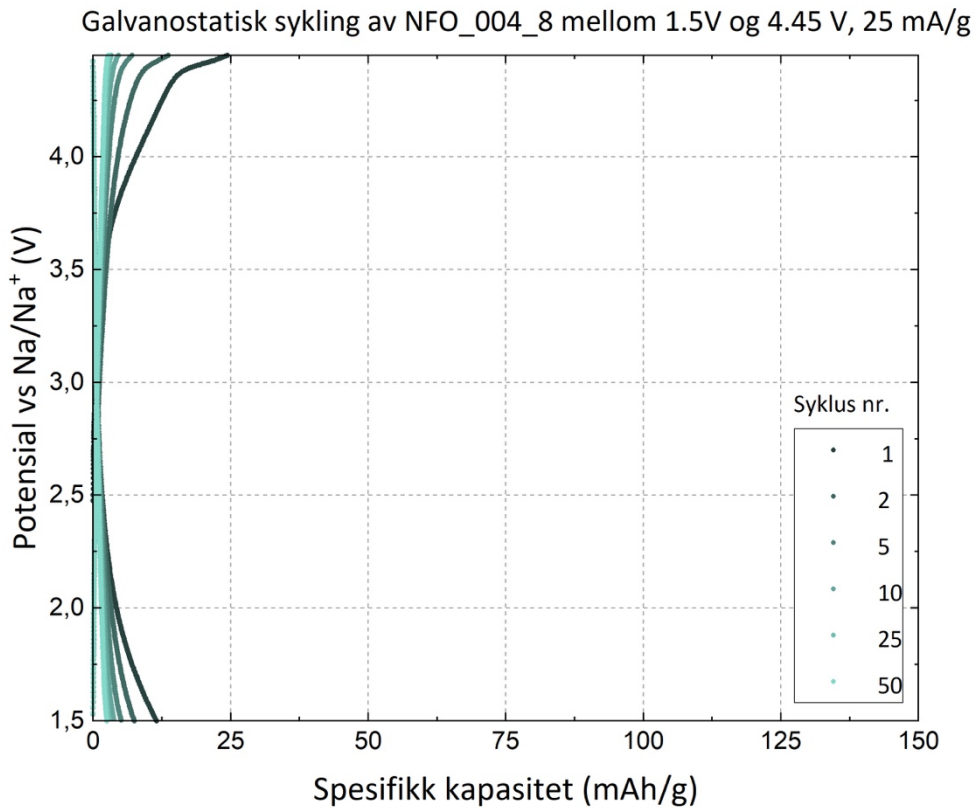
**Figur 9.5.1.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_004\*\_4. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.9 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 118 mAh/g på først syklus.



**Figur 9.5.2.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_004\*\_5. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.9 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 175 mAh/g på først syklus.



**Figur 9.5.3.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_004\*\_6. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.9 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 133 mAh/g på først syklus.

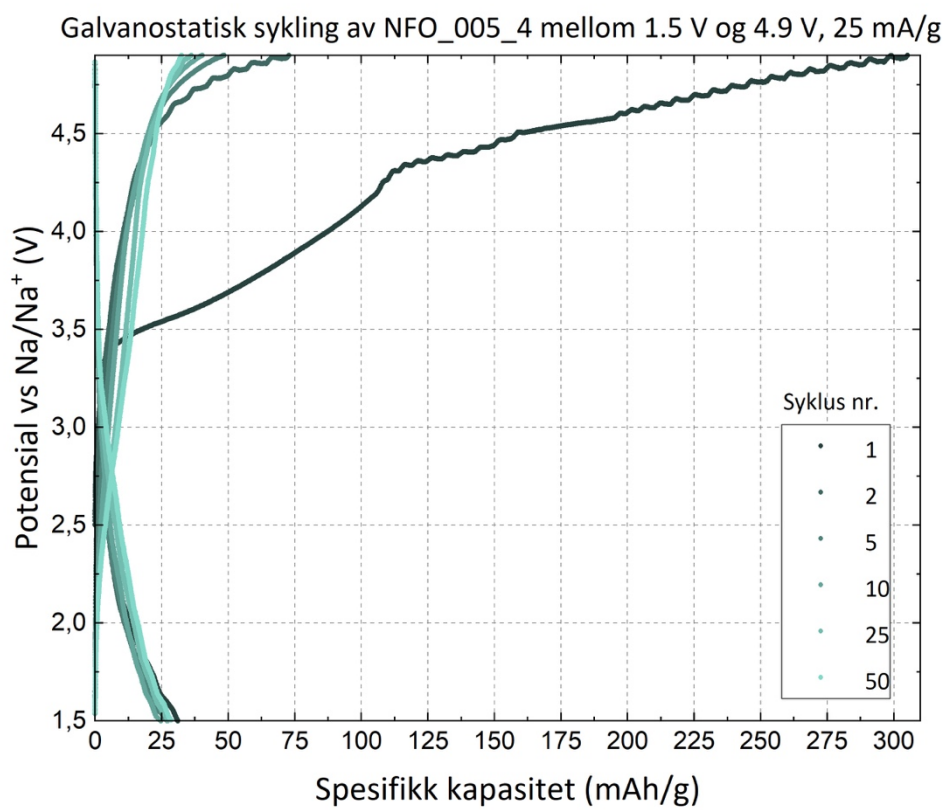


**Figur 9.5.4.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_004\*\_8. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.45 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 25 mAh/g på først syklus.

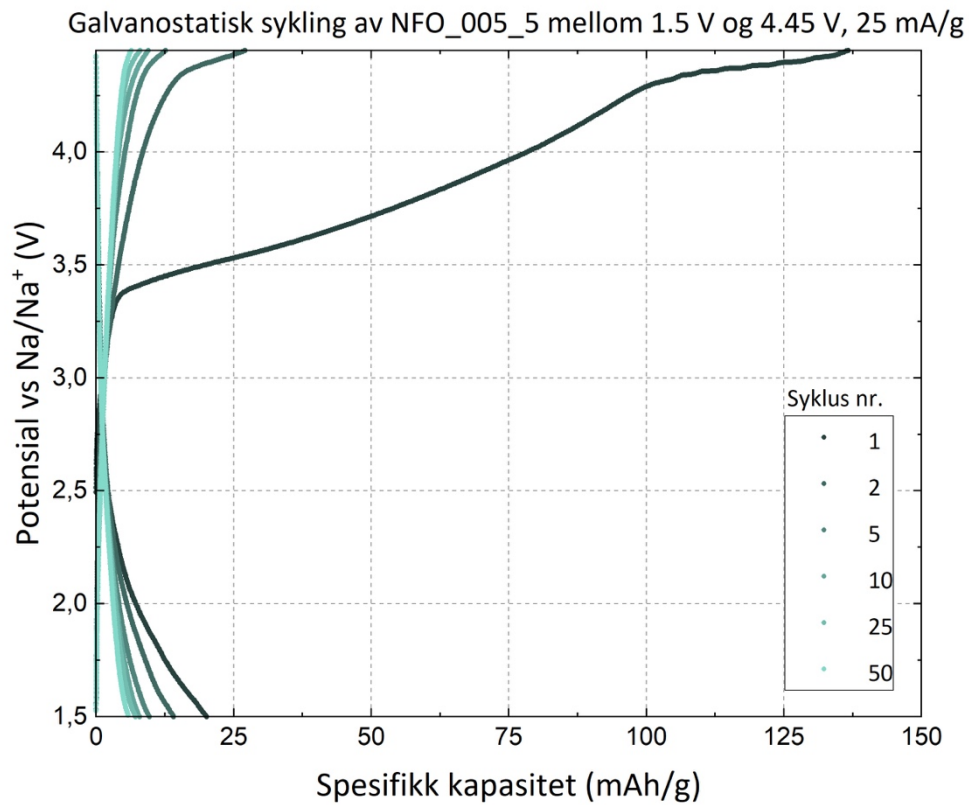
### Plot av sykling, NFO\_005\_x

Plot av GS av halvcelle NFO\_005\_4 er presentert i figur 9.5.5, GS av halvcelle NFO\_005\_5 er presentert i figur 9.5.6, GS av halvcelle NFO\_005\_6 i figur 9.5.7, GS av halvcelle NFO\_005\_8 i figur 9.5.8, GS av halvcelle NFO\_005\_9 i figur 9.5.9, GS av halvcelle NFO\_005\_12 i figur 9.5.10, og GS av halvcelle NFO\_005\_14 i figur 9.5.11.

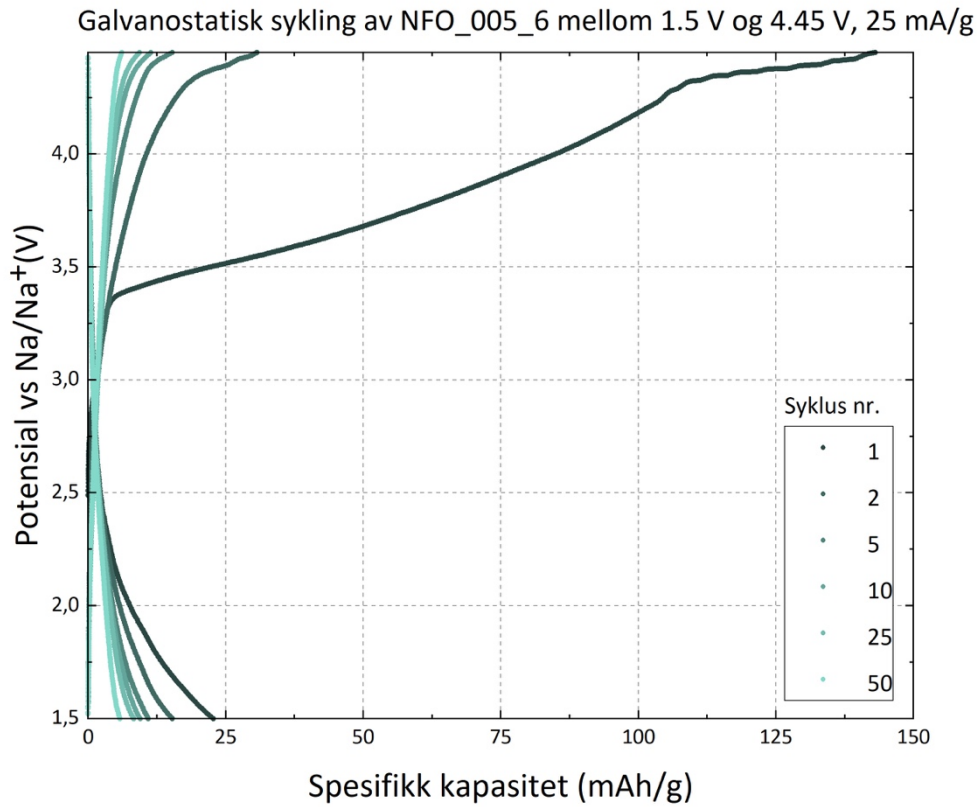




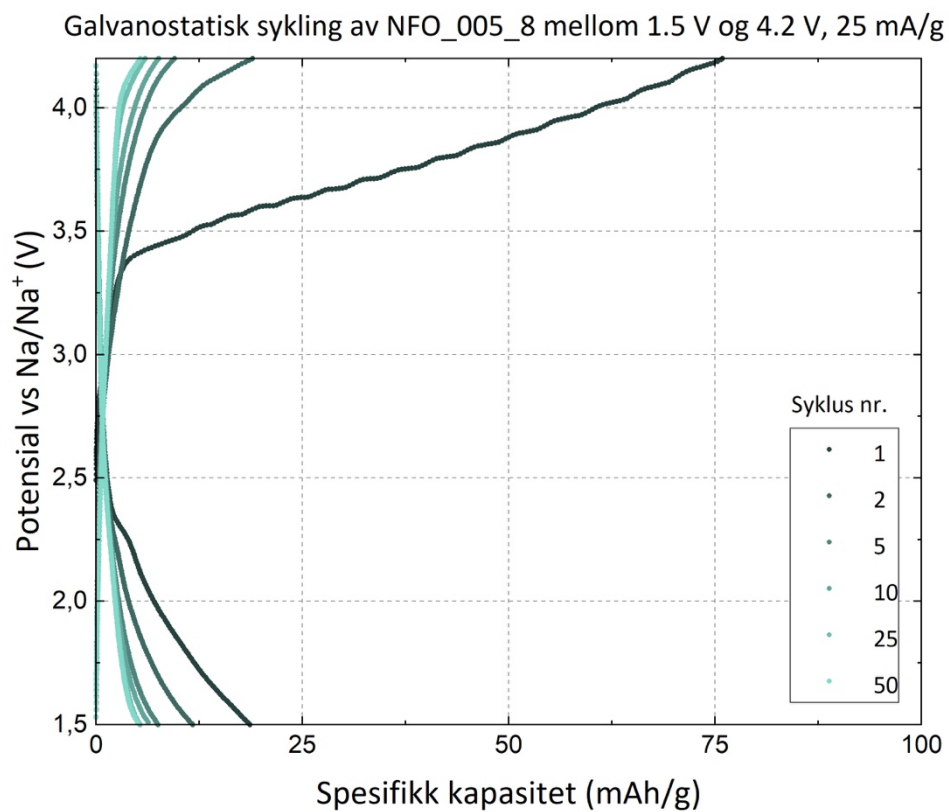
**Figur 9.5.5.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_005\_4. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.9 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 303 mAh/g på først syklus.



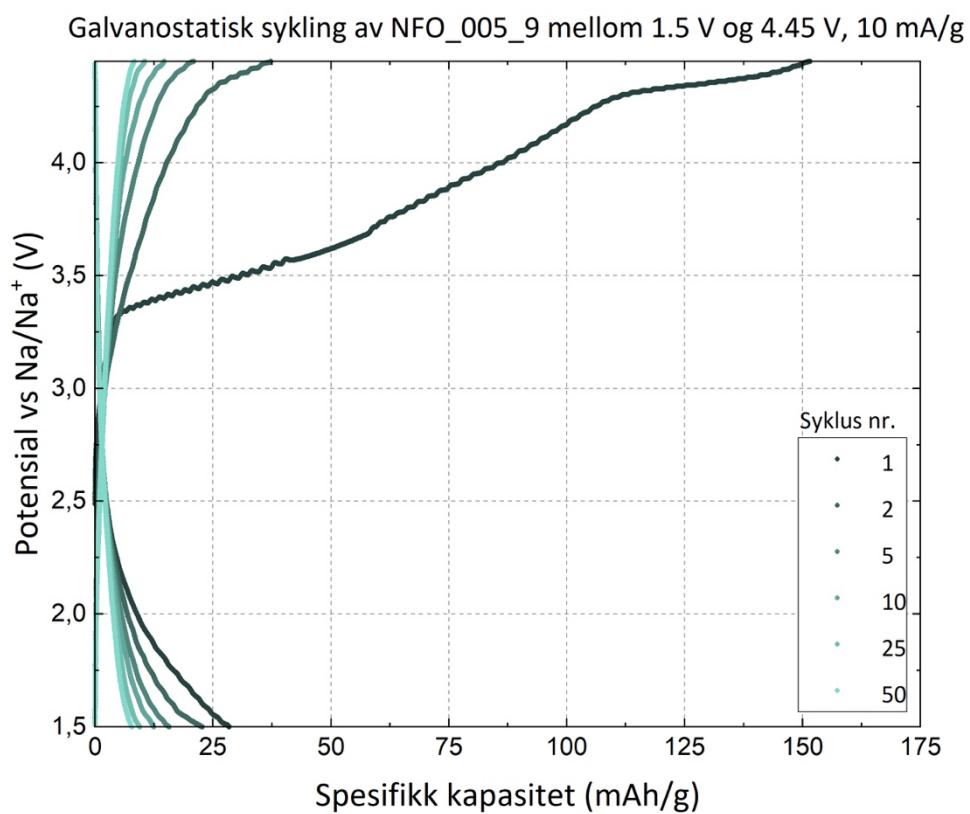
**Figur 9.5.6.** Galvanostatisk syking av halvcelle NFO\_005\_5. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.45 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 135 mAh/g på først syklus.



**Figur 9.5.7.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_005\_6. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.45 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 143 mAh/g på først sykklus.

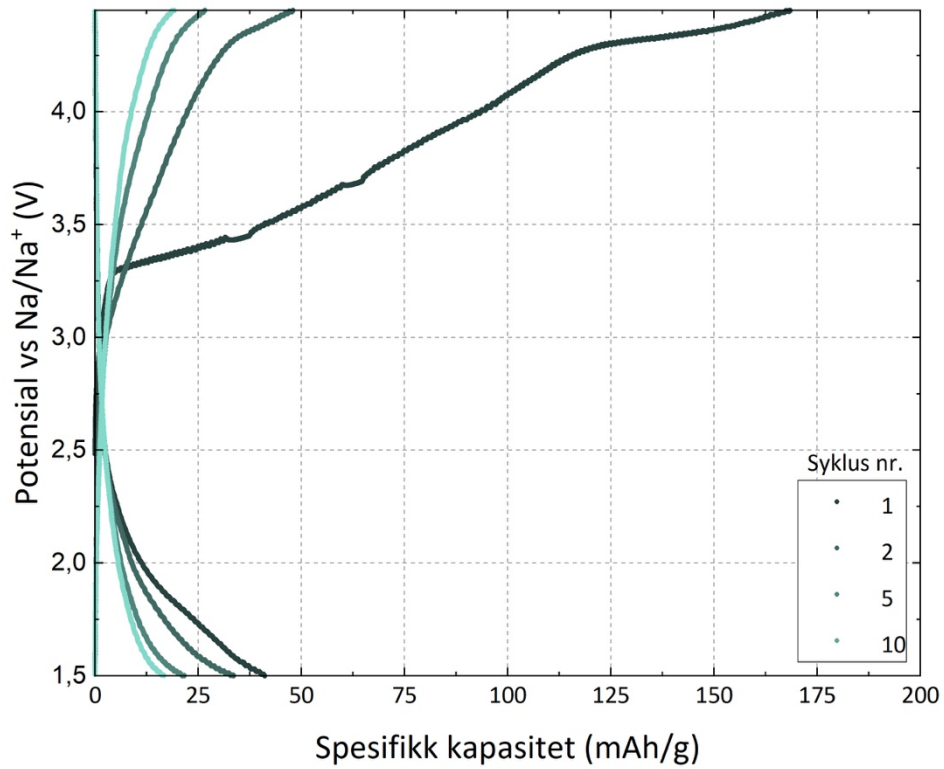


**Figur 9.5.8.** Galvanostatisk syklung av halvcelle NFO\_005\_8. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.2 V på 25 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 76 mAh/g på først syklus.

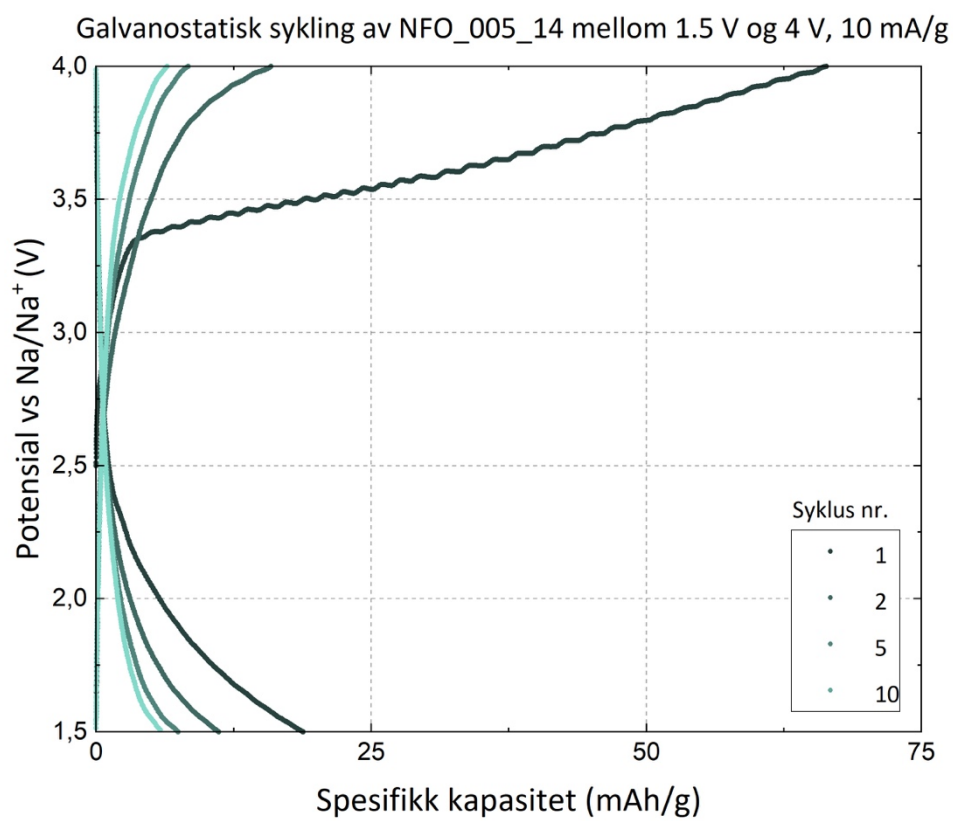


**Figur 9.5.9.** Galvanostatisk syklings av halvcelle NFO\_005\_9. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4.45 V på 10 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 151 mAh/g på først syklus.

Galvanostatisk sykling av NFO\_005\_12 mellom 1.5 V og 4.45 V, 5 mA/g



Figur 9.5.10. Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_005\_12. Batteriet er syklet mellom 1.5 V og 4.45 V på 5 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 168 mAh/g på først syklus.



**Figur 9.5.11.** Galvanostatisk sykling av halvcelle NFO\_005\_14. Halvcellen er syklet mellom 1.5 V og 4 V på 5 mA/g, og fikk en oppladningskapasitet på 66 mAh/g på først syklus.