

Abstract of thesis presented to the Senate of Universiti Malaysia Terengganu in fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy

INVESTIGATION ON THE STRUCTURAL, MORPHOLOGY AND ELECTROCHEMICAL PERFORMANCES OF Mn-BASED OXIDE (Mn₂O₃, Mn₃O₄) WITH HETEROATOM DOPED-REDUCED GRAPHENE OXIDE (rGO) AEROGELS AS AN ANODE FOR SODIUM-ION BATTERIES

NOR FAZILA BINTI MAHAMAD YUSOFF

2023

Main Supervisor : Associate Professor Nurul Hayati Idris, Ph.D

Co-Supervisor : Professor Siti Rohana Majid, Ph.D

Associate Professor Noor Aniza Harun, Ph.D

Associate Professor Muhamad Faiz Md Din, Ph.D

Faculty : Faculty of Ocean Engineering Technology and Informatics

Sodium-ion (Na-ion) batteries are acquiring popularity as an alternative energy storage device due to their low-cost and abundant resources. However, finding electrode materials with better performance and cycle efficiency remains a significant challenge due to the large mass and radius of Na-ions. Mn-based oxides have piqued the fascination of researchers as potential anode materials in Na-ion batteries due to its high theoretical capacity ($>600 \text{ mAh g}^{-1}$), low cost, and environmentally friendly. In this study, Mn₂O₃ and Mn₃O₄ were synthesised using hydrothermal and solvothermal methods with varying reaction parameters such as time and temperature. The resulting phases, morphology, and electrochemical properties of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ were investigated. The initial discharge capacity of Mn₂O₃ as an anode was 544 mAh g^{-1} , and after 200 cycles at 0.1 A g^{-1} , a capacity of 130 mAh g^{-1} was recorded. While, the Mn₃O₄ nanostructure with an average particle size of 21 nm demonstrated a capacity as high as 522 mAh g^{-1} at 0.1 A g^{-1} , and after 200 charge-discharge cycles, it recorded a capacity of 158 mAh g^{-1} . Poor cycle stability in fabricated Na-ion cells is believed to be caused by the volume expansion and poor conductivity of Mn₂O₃ and Mn₃O₄ materials. The electrochemical performance of electrode materials has been enhanced

by the addition of graphene to Mn-based oxide materials. In this performance improvement phase, Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanostructures were combined with heteroatom-doped rGO aerogels using the hydrothermal method and a freeze-drying procedure. Mn_2O_3 and Mn_3O_4 nanoparticles are distributed to both sides of the heteroatom-doped rGO aerogel layer, as evident in SEM and TEM images. After 100 cycles, the $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{rGO}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{N-rGO}$, and $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{N, S-rGO}$ aerogels successfully recorded capacities of 242, 325, and 277 mAh g^{-1} , respectively. The $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{N-rGO}$, and $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{N, S-rGO}$ aerogels also have good electrochemical performance, with sustained capacities of 283, 374, and 281 mAh g^{-1} after 100 cycles, respectively. The linked structure of heteroatom-doped rGO with Mn_2O_3 and Mn_3O_4 is expected to facilitate fast ion diffusion and electron transfer by lowering the energy barrier, allowing the active material to be fully utilised and the structure to be more stable.

Abstrak tesis yang dikemukakan kepada Senat Universiti Malaysia Terengganu sebagai memenuhi keperluan untuk Ijazah Doktor Falsafah

PENYIASATAN MENGENAI PRESTASI STRUKTUR, MORFOLOGI DAN ELEKTROKIMIA OKSIDA BERASASKAN Mn (Mn_2O_3 , Mn_3O_4) DENGAN HETEROATOM DIDOPKAN–GRAFIN OKSIDA TERTURUN (rGO) AEROGEL SEBAGAI ANOD UNTUK BATERI NATRIUM–ION

NOR FAZILA BINTI MAHAMAD YUSOFF

2023

Penyelia Utama : Profesor Madya Nurul Hayati Idris, Ph.D

Penyelia Bersama : Profesor Siti Rohana Majid, Ph.D

Profesor Madya Noor Aniza Harun, Ph.D

Profesor Madya Muhamad Faiz Md Din, Ph.D

Fakulti : Fakulti Teknologi Kejuruteraan Kelautan dan Informatik

Bateri Natrium-ion (Na-ion) semakin popular sebagai peranti penyimpanan tenaga alternatif kerana kosnya yang rendah dan sumber yang banyak. Walau bagaimanapun, mencari bahan elektrod dengan prestasi yang lebih baik dan kecekapan kitaran kekal sebagai cabaran penting kerana jisim dan jejari Na-ion yang besar. Oksida berasaskan Mn telah menarik minat penyelidik sebagai bahan anod berpotensi dalam bateri Na-ion kerana kapasiti teorinya yang tinggi ($>600 \text{ mAh g}^{-1}$), kos rendah, dan mesra alam semulajadi. Dalam kajian ini, Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 disintesis menggunakan kaedah hidrotermal dan solvotermal dengan parameter tindak balas yang berbeza-beza seperti masa dan suhu. Fasa yang terhasil, morfologi, dan sifat elektrokimia Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 telah disiasat. Kapasiti pelepasan awal Mn_2O_3 sebagai anod ialah 544 mAh g^{-1} , dan selepas 200 kitaran pada 0.1 A g^{-1} , kapasiti 130 mAh g^{-1} direkodkan. Manakala, nanostruktur Mn_3O_4 dengan saiz zarah purata 21 nm menunjukkan kapasiti setinggi 522 mAh g^{-1} pada 0.1 A g^{-1} , dan selepas 200 kitaran pelepasan cas, ia mencatatkan kapasiti 158 mAh g^{-1} . Kestabilan kitaran yang lemah dalam fabrikasi sel Na-ion dipercayai disebabkan oleh pengembangan isipadu dan kekonduksian bahan Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 yang lemah. Prestasi elektrokimia bahan elektrod telah dipertingkatkan dengan penambahan grafin kepada bahan oksida yang berasaskan-Mn. Dalam fasa

peningkatan prestasi ini, nanostruktur Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 telah digabungkan dengan aerogel rGO heteroatom-didopkan menggunakan kaedah hidrotermal dan prosedur pengeringan-beku. Nanopartikel Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 diedarkan kepada kedua-dua belah lapisan aerogel rGO yang didopkan heteroatom, seperti yang terbukti dalam gambar SEM dan TEM. Selepas 100 kitaran, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{rGO}$, $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{N-rGO}$, dan $\text{Mn}_2\text{O}_3/\text{N,S-rGO}$ aerogel telah berjaya direkodkan iaitu kapasiti masing-masing ialah 242, 325, dan 277 mAh g^{-1} . $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{rGO}$, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{N-rGO}$, dan $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{N,S-rGO}$ aerogel juga mempunyai prestasi elektrokimia yang baik, dengan kapasiti yang berterusan, masing-masingnya 283, 374, dan 281 mAh g^{-1} setelah 100 kitaran. Struktur yang dihubungkan dari rGO heteroatom-didopkan dengan Mn_2O_3 dan Mn_3O_4 diharapkan dapat memudahkan penyebaran ion dengan cepat dan pemindahan elektron dengan menurunkan penghalang tenaga, yang membolehkan kepada penggunaan lengkap bahan aktif sepenuhnya dan strukturnya untuk menjadi lebih stabil.