



LATVIJAS UNIVERSITĀTE

ĶĪMISKĀS FIZIKAS INSTITŪTS

VITĀLIJS LAZARENKO

Bi_2Se_3 HETEROSTRUKTŪRU ANODU ELEKTROĶĪMISKĀ IZPĒTE LITIJA UN NĀTRIJA JONU BATERIJĀS

PROMOCIJAS DARBS (ZINĀTNISKO RAKSTU KOPA)

Zinātņu doktora (Ph.D.) grāda iegūšanai dabaszinātnēs (ķīmijas nozarē)
Apakšnozarē: Analītiskā ķīmija

Rīga, 2024

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā un Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā laika posmā no 2020.gada līdz 2024.gadam.



**LATVIJAS
UNIVERSITĀTE**

Finansiālu atbalstu promocijas darba izstrādei snieguši:

- 1) ERAF projekts “Inovatīvu bez-saistvielas anodu elektrodu izveide litija jonu baterijām”, identifikācijas Nr. 1.1.1.1/19/A/139.
- 2) ESF projekts “LU doktorantūras kapacitātes stiprināšana jaunā doktorantūras modeļa ietvarā”, identifikācijas Nr. 8.2.2.0/20/I/006;

NACIONĀLAIS
ATTĪSTĪBAS
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA
Eiropas Sociālais
fonds

IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

Promocijas darba forma ir zinātnisko rakstu kopa latviešu un angļu valodā, kas sastāv no piecām zinātniskām publikācijām.

Darba forma: publikāciju kopa ķīmijas nozarē, analītiskās ķīmijas apakšnozarē.

Darba zinātniskie vadītāji:

prof., *Dr. chem.* **Donāts Erts** (LU ĶFI)

prof., *Dr. chem.* **Arturs Viksna** (LU ĶF)

Darba recenzenti:

- 1) *Dr. chem.* **Agris Bērziņš** (Latvijas Universitāte)
- 2) *Dr. chem.* **Baiba Turovska** (Latvijas Organiskās sintēzes institūts)
- 3) *Habil. Dr.* **Arūnas Ramanavičius** (Viļņas Universitāte)

Promocijas darba aizstāvēšana notiks 2024. gada 12. septembrī plkst. 14:00 Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē Latvijas Universitātes Dabaszinātņu akadēmiskajā centrā Rīgā, Jelgavas ielā 1.

Ar promocijas darbu zinātnisko rakstu kopu var iepazīties Latvijas Universitātes Bibliotēkā Rīgā, Raiņa bulvārī 19.

Latvijas Universitātes Ķīmijas zinātņu nozares promocijas padomes:

priekšsēdētājs: _____ / prof., *Dr. chem.* **Edgars Sūna** /
(paraksts)

sekretāre: _____ / asoc. prof., *Dr. chem.* **Vita Rudoviča** /
(paraksts)

© Latvijas Universitāte, 2024

© Vitālijs Lazarenko, 2024

Anotācija

Promocijas darba izstrādes ietvaros tika veikta elektroķīmiskā raksturošana Bi_2Se_3 plānām kārtiņām, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūram, lai izpētītu tā iespējamo pielietojumu kā anoda materiālu litija (LIB) un nātrija (SIB) jonu baterijās. Sintezēto Bi_2Se_3 plāno kārtiņu veiktspēja pirmo reizi tika testēta un aprakstīta LIB un SIB sistēmām, izmantojot ūdens elektrolītus. Papildus tam, tika izstrādāti jauna tipa bez-saistvielas heterostruktūru anoda elektrodi uz Bi_2Se_3 , SWCNT un MXene komponentu bāzes ($\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$) ar uzlabotām fizikālām un elektroķīmiskām īpašībām. Doto heterostruktūru elektroķīmiskā raksturošana tika veikta LIB un SIB sistēmās, izmantojot neūdens elektrolītus. Tika sintezēti vairāki heterostruktūru materiāli ar dažādām materiāla komponentu (Bi_2Se_3 , SWCNT, MXene) koncentrāciju attiecībām, lai atrastu optimālo masas koncentrācijas attiecību ar visaugstāko veiktspēju. Iegūtie rezultāti parādīja Bi_2Se_3 plāno kārtiņu iespējamo pielietojumu LIB sistēmās, izmantojot litija ūdens elektrolītu, pateicoties augstai veiktspējai baterijas uzlādes/izlādes laikā. Sintezēto heterostruktūru materiāliem piemīt ievērojami augstāka veiktspēja, kas pārsniedz līdz šim brīdim citu zināmu anoda materiālu raksturlielumus, parādot tā potenciālo pielietojamību LIB un SIB sistēmās.

Atslēgas vārdi: litija jonu baterijas, nātrija jonu baterijas, anoda materiāls, bismuta selenīds (Bi_2Se_3), viensienu oglekļa nanocaurulītes (SWCNT), MXene (Ti_3C_2), nanostrukturēšana, elektroķīmiskā raksturošana, bateriju veiktspēja

Saturs

Anotācija	5
Apzīmējumu saraksts	7
Ievads	8
Publikāciju saraksts	11
1. Literatūras apskats	14
1.1. Litija un nātrija jonu bateriju raksturojums	14
1.2. Bismuta selenīda (Bi_2Se_3), oglekļa nanocaurulīšu (CNT) un MXene kompozītmateriālu raksturojums, to savstarpēja mijiedarbība un pielietojums	16
2. Eksperimentālā daļa	20
2.1. Bi_2Se_3 un to heterostruktūru sintēze	20
2.2. Sintezēto anoda materiālu elektroķīmiskā raksturošana	21
2.2.1. Elektroķīmisko šūnu raksturojums	21
2.2.2. Elektroķīmisko procesu raksturošanai izmantotās iekārtas un to režīmi.....	22
2.3. Anodu materiāla morfoloģijas un ķīmiskā sastāva raksturošana	22
3. Rezultāti un to izvērtējums	23
3.1. Nanostrukturēto Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raksturojums litija un nātrija ūdens elektrolītos.....	23
3.1.1. Morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums	23
3.1.2. Elektroķīmisko procesu raksturošana litija un nātrija ūdens elektrolītu vidē	24
3.1.3. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu izmaiņu raksturošana pēc elektroķīmiskās izpētes	31
3.2. Bi_2Se_3 /SWCNT heterostruktūru raksturošana pielietojumam LIB un SIB sistēmās	32
3.2.1. Morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums	32
3.2.2. Elektroķīmisko procesu raksturošana LIB un SIB sistēmās	34
3.2.3. Heterostruktūru izmaiņu raksturošana pēc veikspējas testēšanas	44
3.3. Bi_2Se_3 /MXene/SWCNT heterostruktūru raksturošana pielietojumam LIB un SIB sistēmās	46
3.3.1. Morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums	46
3.3.2. Elektroķīmisko procesu raksturošana LIB un SIB sistēmās	48
3.4. Pētīto anodmateriālu veikspējas savstarpējs salīdzinājums	55
Secinājumi	58
Izmantotā literatūra / References	119
Publikācijas / Publications	132

Apzīmējumu saraksts

CV – cikliskā voltamperometrija
CNT – oglekļa nanocaurulītes
CNF – oglekļa nanošķiedras
CPE – konstanas fāzes elements
DEC – dietilkarbonāts
EC – etilēnkarbonāts
EDX – enerģijas dispersijas rentgenstaru spektrometrs
EES – enerģijas uzkrāšanas tehnoloģija
EIS – elektroķīmiskās impedances spektroskopija
FEC – fluoretilēnkarbonāts
GCD – galvanostatiskā uzlāde/izlāde
LIB – litija jonu baterijas
MWCNT – daudzienu oglekļa nanocaurulītes
PC – propilēnkarbonāts
PVD – tvaiku fizikālā nogulsnešana
SEI – cietā elektrolīta starpfāžu slānis
SEM – skenējošais elektronu mikroskops
SIB – nātrija jonu baterijas
STEM – skenējošā transmisijas elektronu mikroskops
SWCNT – viensienu oglekļa nanocaurulītes
TEM – transmisijas elektronu mikroskops
XRD – rentgendifraktometrs
XPS – rentgenstaru fotoelektronu spektrometrs

Ievads

Pēdējo 20 gadu laikā efektīvu bateriju izstrāde ir kļuvusi par svarīgu mērķi visā pasaulē, jo tiem ir lielā nozīme ne vien pielietojumiem pārnēsājamās ierīcēs (mobilie telefoni, portatīvie datori, u.c.) un elektroautomobiļos, bet gan arī vēja un saules elektrostacijās, kur ir svarīgi šo enerģiju uzkrāt, uzglabāt un transportēt tālāk [1,2].

Jau kopš 1991. gada, litija jonu baterijas (LIB) dominē pasaules tirgū, kā vienas no visefektīvākām enerģijas uzkrāšanas tehnoloģiju (EES) veidiem un to pieprasījums arvien pieaug [3,4]. 2017. gadā globālais LIB tirgus bija ~11 miljardi eiro, bet 2023. gadā tas ir palielinājies līdz pat 65 miljardiem eiro. Galvenās LIB priekšrocības salīdzinājumā ar svina-skābes un niķeļa-hidrīda baterijām ir augstais šūnas kopējais spriegums (~3,7 V), augsta uzlādes/izlādes veiktspēja (>2000 cikli), kā arī to draudzīgums apkārtējai videi [5–7].

Kā viens no kandidātiem, kas tuvākajā nākotnē varētu aizvietot LIB ir nātrijs jonu baterijas (SIB). SIB izstrādei ir lielāka perspektīva nekā LIB, jo nātrijs krājumi pasaulē ir daudz lielāki par litija, kas var potenciāli samazināt izmaksas liela mēroga bateriju ražošanā [8]. Gan nātrijam, gan litijam ir līdzīgas ķīmiskās un fizikālās īpašības, tomēr nātrijam ir lielāks jonu rādiuss, molmasa un standartpotenciāls, kas noved pie mazāka enerģijas blīvuma, kalpošanas laika un sliktākas apgriezeniskās kapacitātes [9,10]. Taču neskatoties uz šiem trūkumiem, SIB ir salīdzinoši zema pašizlāde nekā LIB [9].

LIB un SIB bateriju izveidei tiek izmantoti organiskie elektrolīti, kas no riska viedokļa ir ugunsnedroši un sprādzienbīstami saskarē ar gaisu [11,12]. Tādējādi, šo risku mazināšanai, kā alternatīva būtu aizstāt tos ar ūdens elektrolītiem. Šāds risinājums ir ne tikai videi draudzīgāks un drošāks, bet arī spēj ievērojami samazināt ražošanas izmaksas. Uz doto brīdi šādas baterijas vēl nav komercializētas būtisku trūkumu dēļ, t.i. zems sprieguma diapazons (~1,23 V), zema uzlādes/izlādes veiktspēja un ūdens sadalīšanās [13,14]. Taču pēdējo piecu gadu laikā, pieaugot plašai interesei par dažādiem EES veidiem, tas ir veicinājis dažādu anodu materiālu pētījumus nātrijs un litija ūdens elektrolītos [15–17].

Kā viens no perspektīvākiem anoda materiāliem LIB un SIB ir bismuta selenīds (Bi_2Se_3). Šis materiāls ir ar unikālu slāņainu struktūru [18,19], kam piemīt augsta jonu vadāmība un siltumvadītspēja [20]. Bi_2Se_3 ir augsta elektrovadītspēja [21], liels blīvums [22] un augsta teorētiskā kapacitāte [21], kas ļauj izmantot šo materiālu mazo izmēru elektrisko ierīču ražošanā. Slāņveida Bi_2Se_3 kristāliskā struktūra nodrošina litija un nātrijs jonu pārvietošanos interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā [18,19,23]. Taču kā viens no galvenajiem Bi_2Se_3 trūkumiem ir strauja tilpuma izplešanās, kā arī selēna šķīšana elektrolītā bateriju darbības laikā, kas var radīt elektroda degradāciju un baterijas veiktspējas samazināšanos [21,24,25].

Turklāt, ir svarīgi piebilst, ka pētījumi par Bi_2Se_3 izmantošanas iespējam kā anodmateriālu LIB un SIB sistēmās uz ūdens elektrolītu bāzes līdz šim brīdim nav veikti, līdz ar to, tas tiek realizēts promocijas darba izstrādes ietvaros.

Lai varētu uzlabot Bi_2Se_3 (aktīva materiāla) fizikālās un elektroķīmiskās īpašības, to var modificēt izmantojot dažādus oglekļa allotropus (grafēns [26], oglekļa nanocaurulītes (CNT) [27], u.c.). Viena no visplašāk pielietotākām nanostrukturēta Bi_2Se_3 (Bi_2Se_3 /grafēns

[25], CNTs@C@Bi₂Se₃ [28], u.c.) sagatavošanas metodēm ir mehāniskā maisījuma (suspensijas) sagatavošana un tā uzklāšana uz strāvas kolektora (piem., vara vai alumīnija) [29]. Taču ar šādu metodi veidotos anodos ir raksturīgi nestabili mehāniskie un elektriskie kontakti starp elektroda veidojošiem materiāliem, kas var ievērojami samazināt tā veiktspēju [29,30].

Kā viena no alternatīvām šīs problēmas risināšanai promocijas darbā ir realizēta tiešā aktīvā materiāla nanostrukturēšana ap bez-saistvielas struktūras tīklojumu, kuru veido viensienu oglekļa nanocaurulītes (SWCNT) ar labu elektrovadāmību [31]. Lai varētu panākt Bi₂Se₃ veiktspējas uzlabošanu, to var nanostrukturēt apkārt SWCNT tīklojumam izmantojot tvaiku fizikālo nogulsnešanas (PVD) metodi. Šādam nanostrukturēšanas paņēmienam ir sekojošas priekšrocības:

1. Veidojas tiešs elektriskais un mehāniskais kontakts starp Bi₂Se₃ un SWCNT tīklojumu, tādējādi nodrošinot labāku elektrovadāmību, kas ievērojami palielina elektroķīmisko veiktspēju;
2. Elastīga un poraina SWCNT “*buckypaper*” tipa tīklojums nodrošina materiāla noturību pret izplešanas un sašaurināšanas procesiem uzlādes/izlādes laikā;
3. Bi₂Se₃ nanostrukturēšana kopā ar SWCNT tīklojumu ievērojami palielina uzlādes/izlādes kapacitāti.

Turklāt, lai varētu panākt vēl augstāku Bi₂Se₃ veiktspēju, tad kopā ar SWCNT var izmantot arī MXene (Ti₃C₂), kas pēdējo gadu laikā ir radījis plašu rezonansi enerģētikas jomā [32,33], pateicoties tā unikālām īpašībām (lielam īpatnējam virsmas laukumam, augstai elastībai un elektrovadītspējai [34,35]). Veicot Bi₂Se₃ nanostrukturēšanu ap MXene/SWCNT maisījumu tiek panākta vēl augstāka veiktspēja, jo:

1. MXene nodrošina augstu strukturālo stabilitāti nanostrukturētam Bi₂Se₃, kā rezultātā tiek sasniegta augsta kapacitāte baterijas uzlādes/izlādes laikā;
2. Porains SWCNT tīklojums novērš MXene nanoslāņu savstarpējo salipšanu, kā arī nodrošina stabilu elektrovadošo pamatni Bi₂Se₃ augšanai;
3. Tiešs mehāniskais un elektriskais kontakts starp nanostrukturēto Bi₂Se₃ un MXene/SWCNT tīklojumu nodrošina ne tikai ievērojami augstu kapacitāti, bet arī pasargā MXene no oksidēšanās.

Promocijas darba mērķis

Izpētīt Bi₂Se₃ plāno kārtiņu elektroķīmiskos raksturlielumus ūdens elektrolītos, kā arī izstrādāt jaunā tipa Bi₂Se₃/SWCNT, Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostruktūru anodus LIB un SIB sistēmām.

Promocijas darba uzdevumi

1. Sintezēt un izpētīt Bi_2Se_3 plāno kārtiņu elektroķīmiskās īpašības litija un nātrija ūdens elektrolītos, lai novērtētu to izmantošanas iespējas kā anoda materiālu LIB un SIB sistēmās;
2. Izstrādāt jauna tipa bez-saistvielas $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru anoda elektrodus ar uzlabotām fizikālām un elektroķīmiskām īpašībām;
3. Veikt elektroķīmiskās veiktspējas testēšanu $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūrām LIB un SIB sistēmās, lai novērtētu doto anodu lietošanas perspektīvas.

Zinātniskā novitāte

1. Pirmo reizi ir parādītas Bi_2Se_3 plāno kārtiņu izmantošanas iespējas litija un nātrija ūdens elektrolītos;
2. Izstrādāti jauna tipa bez-saistvielu $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru elektrodi LIB un SIB sistēmām;
3. Aprakstīti reakciju mehānismi, kas atspoguļo elektrolīta un anoda materiālu savstarpējo mijedarību (jonu interkalācijas/deinterkalācijas procesi, jonu un elektronu pārnese u.c.).

Praktiskā nozīme

Tiek piedāvāti jauna tipa bez-saistvielu $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru elektrodi ar uzlabotām fizikālām un elektroķīmiskām īpašībām. Doto heterostruktūru veiktspēja ievērojami pārsniedz šobrīd praksē zināmu anoda parametrus, demonstrējot tā potenciālo pielietojumu LIB un SIB sistēmās, kā arī tā iespējamu komercializāciju.

Publikāciju saraksts

Zinātniskās publikācijas

1. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Kons, A.; Sarakovskis, A., Viksna, A.; Erts, D. Bi₂Se₃ nanostructured thin films as perspective anodes for aqueous rechargeable lithium-ion batteries. *Batteries*. **2022**, 8(10), 144. (Q2; IF₂₀₂₂=**4,0**).
V. Lazarenko izstrādāja 70 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (80 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.
2. Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Skrastina, A.; Rublova, Y.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Viksna, A.; Erts, D. The electrochemical characterization of nanostructured Bi₂Se₃ thin films in an aqueous Na electrolyte. *Batteries*. **2022**, 8(3), 25. (Q2; IF₂₀₂₂=**4,0**).
V. Lazarenko izstrādāja 50 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (35 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.
3. **Lazarenko, V.**; Meija, R.; Rublova, Y.; Kons, A.; Voikiva, V.; Andzane, J.; Lohmus, R.; Sarakovskis, A.; Kong, X.; Kallio, T.; Viksna, A.; Erts, D. Bi₂Se₃@SWCNT heterostructures with beyond theoretical capacity as perspective binder-free anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. **2024**, 593, 233964. (Q1; IF₂₀₂₃=**9,2**).
V. Lazarenko izstrādāja 70 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (80 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.
4. Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Kons, A.; Voikiva, V.; Andzane, J.; Gogotsi, O.; Baginskiy, I.; Zahorodna, V.; Sarakovskis, A.; Pludons, A.; Sutka, A.; Viksna, A.; Erts, D. Electrochemical properties of bismuth chalcogenide/MXene/CNT heterostructures for application in Na-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*. **2023**, 38, e00768. (Q1; IF₂₀₂₃=**9,6**).
V. Lazarenko izstrādāja 50 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (35 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.

5. Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Felsharuk, A.; Andzane, J.; Gogotsi, O.; Baginskiy, I.; Zahorodna, V.; Dutovs, A.; Voikiva, V.; Lohmus, R.; Viksna, A.; Erts, D. High-performance Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructures as binder-free anodes in lithium-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers*. **2024**, 8, 1651-1663. (Q1; IF₂₀₂₄=**7,0**).

V. Lazarenko izstrādāja 65 % no eksperimentālā darba apjoma, sniedza ieguldījumu publikācijas rakstīšanā (50 %), noformēja pētījuma rezultātus atbilstoši žurnāla prasībām, kā arī sniedza ieguldījumu, sagatavojot atbildes uz recenzentu jautājumiem un aizrādījumiem.

Publikācijas, kas nav iekļautas

1. Rublova, Y.; Meija, R.; Kong, X.; **Lazarenko, V.**; Andzane, J.; Sarakovskis, A.; Viksna, A.; Kallio, T.; Erts, D. Binder-free Cu_{1.9}Bi_{0.1}Se@SWCNT hybrid anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Ceramics International*. **2024**, 50(9), 14808-14822 (IF=**5,53**).
2. Rublova, Y.; Kong, X.; **Lazarenko, V.**; Andzane, J.; Meija, R.; Viksna, A.; Kallio, T.; Erts, D. Surface engineering of binder-free anodes of Bi and Cu compounds with Se and carbon nanotubes to improve lithium-ion batteries. *Batteries and Supercaps*. **2024**, 7(2), e20200398 (IF=**6,04**).
3. Rublova, Y.; Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Andzane, J.; Svirkstis, J.; Erts, D. Modification of single-walled carbon nanotube networks anodes for application in aqueous lithium-ion batteries. *Batteries*. **2023**, 9(5), 260 (IF=**4,14**).
4. Rublova, Y.; **Lazarenko, V.**; Meija, R.; Voikiva, V.; Skrastina, A.; Andzane, J.; Viksna, A.; Erts, D. Characteristics of the SEI-layer formation on the Bi₂Se₃ anode in LiNO₃ and NaNO₃ solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Proceedings of International Workshop on Impedance Spectroscopy, IWIS 2022*. **2022**, 15, 85-87.
5. **Lazarenko, V.**; Rudovica, V.; Viksna, A.; Bertins, M.; Burlakovs, J.; Lazdina, D. The effect of bottom and fly wood ash on the rare earth element content in forest soil and blueberries (*Vaccinium Myrtillus L.*). *Key Engineering Materials*. **2022**, 933, 200-206 (IF=**0,48**).
6. Krjukovica, V.; Balcerbule, Z.; **Lazarenko, V.**; Bertins, M.; Viksna, A. Lichens (*Xanthoria parietina*) bio-indicators for sulphur and metallic elements for pollution investigation in Riga city. *Key Engineering Materials*. **2021**, 903, 106-110 (IF=**0,48**).
7. **Lazarenko, V.**; Babica, K.; Balcerbule, Z.; Bertins, M.; Viksna, A. Variations of some metallic elements in different parts of lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea l.*). *Key Engineering Materials*. **2021**, 903, 9-14 (IF=**0,48**).
8. **Lazarenko, V.**; Balcerbule, Z.; Rudovica, V.; Viksna, A. Variations of phosphorus, sulphur and nitrogen content in lichens in the former manufacturing areas. *Chemistry Journal of Moldava*. **2020**, 15(2), 38-44 (IF=**0,37**).

9. **Lazarenko, V.;** Rudovica, V.; Viksna, A.; Zvaigzne, Z. A.; Okmanis, M. Use of wood ash in the forest and its effect on the concentration of essential and heavy metallic elements in soil and blueberries (*Vaccinium myrtillus l.*). *Key Engineering Materials*. **2020**, 850, 179-183 (IF=0,48).

Nozīmīgākās konferences

1. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Viksna, A.; Erts, D. The Investigation of Bi₂Se₃@SWCNT Heterostructure as Anode for Lithium-ion Batteries, *AMSE 2023*, Vienna, Austria, **2023**.
2. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Kons, A.; Sarakovskis, A.; Viksna, A.; Erts, D. The Investigation of Nanostructured Bi₂Se₃ Thin films as Anodes for Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *RSC Chemical Nanoscience and Nanotechnology Network Annual Symposium, Symposium London*, United Kingdom, **2023**.
3. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Kons, A.; Viksna, A.; Erts, D. Nanostructure Bi₂Se₃ thin films as a perspective anode for aqueous rechargeable lithium-ion batteries, "*Functional Materials and Nanotechnologies*" and "*Nanotechnologies and Innovations in the Baltic Sea Region*" (*FM&NT – NIBS 2022*), Riga, Latvia, **2022**.
4. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andžāne, J.; Voikiva, V.; Viksna, A.; Okotrub, A.; Erts, D. Electrochemical properties of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) using LiNO₃ aqueous electrolyte. *Advanced Materials and Technologies 2021*, Palanga, Lithuania, **2021**.
5. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Vokiva, V.; Viksna, A.; Erts, D. Application of innovative Bi₂Se₃ thin films as anodes in aqueous rechargeable lithium-ion batteries, *EcoBalt 2021*, Riga, Latvia, **2021**.
6. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andžāne, J.; Voikiva, V.; Kauranens, E.; Viksna, A., Erts, D. Electrochemical processes in single-walled carbon nanotubes (SWCNT) from aqueous solution. *The 79th International Scientific Conference of The University of Latvia*, Riga, Latvia, **2020**.
7. **Lazarenko, V.;** Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Vokiva, V.; Viksna, A.; Erts, D. Investiagtion of nanostructured Bi₂Se₃ thin films as anodes for aqueous rechargeable lithium-ion batteries, *The 80th International Scientific Conference of The University of Latvia*, Riga, Latvia, **2022**.
8. **Lazarenko, V.;** Meija, R.; Rublova, Y; Andzane, J.; Viksna, A.; Erts, D. Bi₂Se₃/SWCNT Heterostructures as Perspective Binder-free Anode Materials for Lithium- and Sodium-ion Batteries, *The 82nd International Scientific Conference of The University of Latvia*, Riga, Latvia, **2024**.

1. Literatūras apskats

1.1. Litija un nātrija jonu bateriju raksturojums

Litija jonu baterijas (LIB). Jau kopš 1991.gada LIB tiek uzskatīts kā viens no efektīvākiem enerģijas uzkrāšanas tehnoloģijas (EES) veidiem [3,4]. Laiku gaitā LIB ir ieņēmis vērīgu vietu pasaules tirgū, tādējādi kļūstot par patērētāju galveno izvēli, pateicoties to galvenajām īpašībām: augsts spriegums ($\sim 3,7$ V), augsts enerģijas blīvums (>270 Wh kg^{-1}) un ilgs kalpošanas laiks (>2000 uzlādes/izlādes cikli) [5–7]. LIB tiek izmantots ne tikai pārnēsājamās ierīcēs (mobilie telefoni, datori utt.) [4,36] un elektroautomobiļos [37], bet arī lielmēroga stacionāros akumulatoros, vēja un saules elektrostacijās, kur ir svarīgi saražoto enerģiju uzkrāt, uzglabāt un transportēt [38]. Par anoda materiālu LIB izmanto grafitu, kas ir ekonomiski izdevīgs (875 \$ par 1 tonnu), kā arī tam piemīt augsta stabilitāte un elektrovadītspēja ($3 \cdot 10^5$ S m^{-1}). Taču grafitam ir zema teorētiskā kapacitāte (372 mAh g^{-1}), kas nākotnē var ievērojami ierobežot LIB pieprasījumu [39,40]. Šādu tendenci var radīt strauja augsto tehnoloģiju attīstība, kas var izraisīt plašu pieprasījumu pēc arvien jaudīgākām EES. Kā perspektīvs anoda materiāls LIB sistēmām ar ievērojami augstu teorētisko kapacitāti varētu kalpot litijs (3860 mAh g^{-1}) [41] vai silīcijs (4200 mAh g^{-1}) [42], kas par ~ 10 - 11 reizēm pārsniedz grafitā teorētisko kapacitāti. Taču šiem anodmateriāliem ir izteikti zema elektrovadītspēja, kā arī zema Li^+ difūzija, kas pasliktina LIB veiktspēju [41,42]. Turklāt, mūsdienās litija izstrāde saskarās vēl ar būtiskiem tehnoloģiskiem sarežģījumiem (ražošanas izmaksas, bīstamība apkārtējai videi, minimālas utilizācijas iespējas u.c.), kas ievērojami kavē to attīstību pielietojumam anoda lomā [43]. Tādējādi, ir svarīgi izvēlēties un izstrādāt tādu anoda materiālu, kas ne tikai spētu nodrošināt augstu uzlādes/izlādes kapacitāti ilgstošā baterijas darbības laikā, bet arī būtu mehāniski stabils un ar labu elektrovadītspēju. Šo problēmu risināšanai, pēdējo 10 gadu laikā tiek plaši pētīti visdažādākie anoda materiāli (TiX_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) [44], SnO_2 [45], MnO [46], MoS_2 [47] u.c.), kas varētu ievērojami uzlabot LIB veiktspēju [48].

Nātrija jonu baterijas (SIB). Neskatoties uz to, ka starp dažādiem bateriju veidiem (svina-skābes baterijas, sārma akumulatori, u.c.), LIB tiek izmantots visplašāk ikdienā, tomēr tā vienmēr augošs pieprasījums būtiski sadārdzina ražošanas izmaksas [12,49]. Litija rezerves Zemes garozā tiek krasi izsmeltas, kā rezultātā ievērojami palielinās izmaksas par Li_2CO_3 minerāla iegādi (2010.gads – 5 180 \$ par 1 tonnu, 2022.gads – 37 000 \$ par 1 tonnu) [50]. Tik negatīva tendence, galvenokārt, ir saistīta ar nepieciešamību pēc alternatīviem EES veidiem. SIB var uzskatīt kā potenciālu alternatīvu LIB, pateicoties to savstarpēji līdzīgam ķīmiskām un fizikālām īpašībām [51]. Pie tam, nātrija klarks Zemes garozā ir krietni vien lielāks nekā litijam ($\text{Na} - 2,83$ %, $\text{Li} - 0,01$ %), kas padara SIB ražošanu par ekonomiski izdevīgu [8]. Uz doto brīdi SIB attīstības līmenis atpaliek no LIB. Galvenais iemesls tam ir saistīts ar nātrija lielu rādiusu ($1,06$ Å) un atommasu (23 g mol^{-1}), kas ir lielāks nekā litijam (rādiuss $0,76$ Å; atommasa $6,9$ g mol^{-1}) [9,52]. Na^+ interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā notiek ievērojamas tilpuma izmaiņas, kā rezultātā pasliktinās elektroda struktūra, kas ietekmē baterijas veiktspēju (piem., samazinās uzlādes/izlādes kapacitāte un kalpošanas laiks) [9,10]. SIB veiktspējas uzlabošanai tiek veikti vairāki pētījumi, kas ietver elektrodu

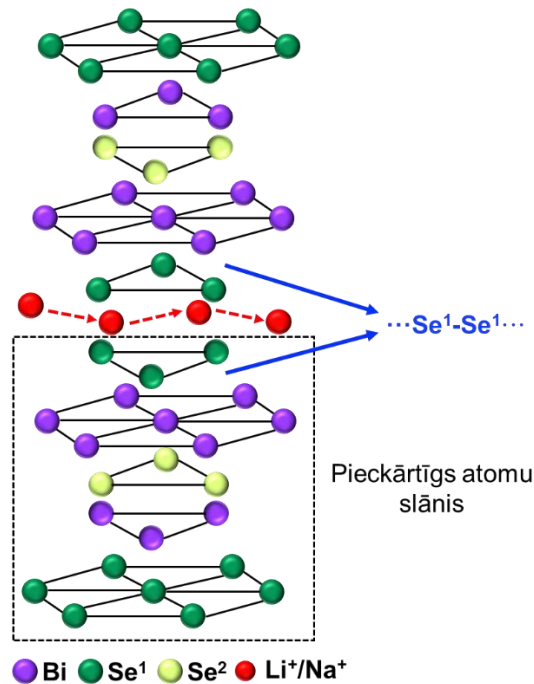
(katodu/anodu), elektrolītu un separatora modificēšanu vai to aizstāšanu ar efektīvākiem analogiem. Uz doto brīdi SIB sistēmai ir piemeklēti vairāki potenciāli katoda materiāli (Na_xVO_2 , VO_2 [53], NaFeO_2 [54] u.c.) ar augstu veiktspēju, kas varētu tikt izmantoti doto bateriju izstrādei. Savukārt, dažādu anodu materiālu izstrāde ar uzlabotām fizikālām un ķīmiskām īpašībām ir sastapusies ar būtiskiem sarežģījumiem (zema jauda, zema uzlādes/izlādes veiktspēja, tilpuma izplešanās [55]), kas kavē SIB attīstību [56]. Līdzīgi kā LIB gadījumā, metāliskais nātrijs varētu kalpot kā potenciāls anodmateriāls SIB sistēmai, pateicoties tā ievērojami augstai teorētiskai kapacitātei (1166 mAh g^{-1}) [57], taču būtisku tehnoloģisko ierobežojumu dēļ (bīstamība apkārtējai videi, zema elektrovadītspēja, minimālas utilizācijas iespējas u.c.) tas netiek izmantots [58]. Piemēram, uz doto brīdi, kā viens no potenciālajiem anodmateriāliem SIB sistēmā tiek uzskatīts TiO_2 pateicoties tā augstai teorētiskai kapacitātei (335 mAh g^{-1} [59]) un stabilitātei, taču tā zema elektrovadītspēja un Na^+ pārnese izraisa būtisku kapacitātes kritumu, pasliktinot baterijas veiktspēju [60–62].

LIB un SIB sistēmās kā elektrolīti tiek izmantoti attiecīgo elementu neorganiskie sāļi (piem., LIB – LiPF_6 , SIB – NaClO_4), izšķīdināti organiskos šķīdinātajos (piem., etilēnkarbonāta/dietilkarbonāta vai propilēnkarbonāta/fluoretilēnkarbonāta maisījumā) [11,12]. Šī veida elektrolīti saskarsmē ar gaisu ir nestabili, jo ir viegli uzliesmojoši un sprādzienbīstami, radot risku apkārtējai videi [63]. Šāds riska faktors ir ļoti augsts bateriju bojājumu vai defektu gadījumos, kad tiek skarts struktūras hermētiskums. Pie tam, LIB un SIB tiek izgatavoti slēgtajos boksos inertā (argona) atmosfērā, kas ievērojami sadārdzina ražošanas izmaksas [64]. Kā viena no alternatīvām, lai mazinātu šos riskus, ir aizstāt litija un nātrija organiskos elektrolītus uz ūdens elektrolītiem, izmantojot ūdenī šķīstošu attiecīgu elementu sāļus: LIB – LiCl , LiNO_3 [13], SIB – NaCl , NaNO_3 [65]. Šo bateriju sistēmu pirmsākumi ir meklējami jau 1994. gadā, kad kanādiešu zinātnieks Dahn ar savu pētnieku grupu pirmo reizi demonstrēja LIB sistēmu uz litija ūdens elektrolīta bāzes (5 M LiNO_3), izstrādājot $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{VO}_2(\text{B})$ (katods/anods) bateriju šūnu. Šāda baterijas sistēma uzrādīja $\sim 1,5 \text{ V}$ lielu spriegumu ar enerģijas blīvumu 75 Wh kg^{-1} , kas par ~ 2 reizēm pārsniedza svinskābju baterijās (30 Wh kg^{-1}) [66]. Tomēr uz ilgu laiku, pētījumi par ūdens elektrolītu izmantošanu bateriju izstrādē tika pārtraukti sekojošu iemeslu dēļ: zems sprieguma diapazons ($\sim 1,23 \text{ V}$), zema uzlādes/izlādes veiktspēja un ūdens sadalīšanās, kas būtiski ierobežoja doto bateriju komercializāciju [13,14]. Taču pēdējo 5 gadu laikā ir pieaugusi arī interese pēc lētām, drošām un videi draudzīgām EES, radot plašu interesi par ūdens elektrolītu izmantošanas iespējām ne tikai LIB, bet arī SIB sistēmās [15–17]. Uz doto brīdi ir panākts ievērojams progress katodu materiālu izstrādē [64] ar uzlabotām ķīmiskām un fizikālām īpašībām, kas ir paredzētas ūdens elektrolītu izmantošanas ietvaros: LIB (LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 [13] u.c.), SIB ($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, MoO_3 , $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$ [65] u.c.). Taču arī šeit anodu materiālu izstrādes pētījumi ūdens elektrolītos ir būtiski kavējuši LIB un SIB attīstības līmeni sekojošu iemeslu dēļ: zema uzlādes/izlādes kapacitāte, īss kalpošanas laiks, kā arī strauja kapacitātes samazināšanās [17,64,67]. Lai nodrošinātu baterijas sistēmai stabilu uzlādes/izlādes veiktspēju ir svarīgi izvēlēties pareizu ūdens elektrolītu. Kā vieni no visplašāk izmantojamiem ūdens elektrolītiem ir LiNO_3 (LIB) un Na_2SO_4 (SIB). No stabilitātes

viedokļa, LIB sistēmai LiNO_3 ir elektroķīmiski stabilāks nekā LiCl un Li_2SO_4 [68], ka arī tas ir pagatavojams augstās koncentrācijās līdz pat 9 M šķīdumam, kas spēj nodrošināt augstāku Li^+ mobilitāti [69,70]. Neskatoties uz to, ka SIB sistēmā Na_2SO_4 ir ļoti plaši izmantojams, taču tā galvenais trūkums ir anjonu (SO_4^{2-}) augstā reaģētspēja. Izmantojot doto elektrolītu kopā ar bismuta klases savienojumiem (Bi_2Se_3 , Bi_2S_3 u.c.), tas var izraisīt uz elektroda virsmas dažādu kristālhidrātu veidošanos ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) [71], kas var negatīvi ietekmēt anoda materiāla struktūru, samazinot baterijas veiktspēju. Tādējādi, dotās problēmas risināšanai, kā alternatīvs ūdens elektrolīts SIB sistēmai var kalpot NaNO_3 .

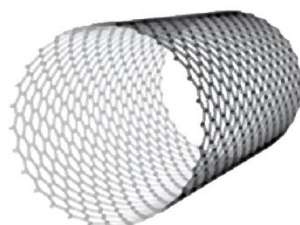
1.2. Bismuta selenīda (Bi_2Se_3), oglekļa nanocaurulīšu (CNT) un MXene kompozītmateriālu raksturojums, to savstarpēja mijiedarbība un pielietojums

Bismuta selenīds (Bi_2Se_3) ir bismuta halkogēnīda (Bi_2X_3 X = S, Se, Te) klases savienojums, kas tiek plaši izmantots vairākās jomās (termoelektriskos sensoros, fotodetektoros, optiskajos filtros, u.c.) [20]. Dotajam materiālam piemīt augsta teorētiskā kapacitāte (491 mAh g^{-1}) [21], augsts blīvums ($7,47 \text{ g cm}^{-3}$) [22] un laba elektrovadītspēja (10^6 S cm^{-1}) [21], padarot Bi_2Se_3 par perspektīvu anoda materiālu LIB [19,21] un SIB [72] sistēmās. Bi_2Se_3 ir ar unikālu slāņveida struktūru (perpendikulāri trīskūņveida C-asij), kas sastāv no pieckārtīgiem atomu slāņiem veidojot elementāršūnu ($\cdots \text{Se}^1\text{-Bi-Se}^2\text{-Bi-Se}^1\cdots$), kur starp Se^1 atomiem šie slāņi tiek savstarpēji saistīti ar vājām Van der Vālsa saitēm (1.1. att.) [18,19]. Šo pieckārtīgo atomu slāņa biezums ir $\sim 1 \text{ nm}$, kas nodrošina pilnvērtīgu Li^+ un Na^+ interkalācijas/deinterkalācijas procesu norisi [23]. Taču vēl joprojām ievērojama tilpuma izplešanās un selēna šķīšana paliek par galveno izaicinājumu, kas kavē Bi_2Se_3 praktisko pielietojumu kā anodu LIB un SIB sistēmās, samazinot bateriju veiktspēju. Tā rezultātā notiek anoda materiāla degradācija un strauja uzlādes/izlādes kapacitātes samazināšanās [21,24,25]. Turklāt, pētījumi par Bi_2Se_3 izmantošanas iespējām kā anoda materiālu ūdens elektrolītu vidē LIB un SIB sistēmās līdz šim brīdim nav veikti.

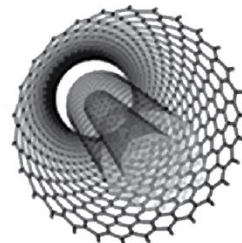


1.1. attēls. Bismuta selenīda (Bi_2Se_3) kristālrežģa struktūra.

Lai varētu uzlabot anoda elektroķīmisko veiktspēju, kā viens no paņēmieniem ir to nanostrukturēšana ar oglekļa allotropiem kā piemēram, izmantojot grafēnu [26], oglekļa nanocaurulītes (CNT) [27] vai oglekļa nanošķiedras (CNF) [73]. Šī metode ievērojami uzlabo anoda materiāla veiktspēju, nodrošinot elektrodam augsti vadošu strukturālu mugurkaulu [74,75]. Starp vairākiem oglekļa allotropu veidiem, tieši viensienu oglekļa nanocaurulītes (SWCNT) ir piesaistījušas lielu interesi kā bez-saistvielas materiāls, kas paredzēts anodu nanostrukturēšanai pateicoties to porainībai, augstai virsmas/tilpuma attiecībai, stiepes izturībai (>60 GPa) [76], kā arī elektrovadītspējai (10^7 S cm^{-1}), kas ir gandrīz par divām pakāpēm augstāka nekā daudzsienu oglekļa nanocaurulītēm (MWCNT) (10^5 S cm^{-1}) [31,77]. Pēc struktūras, SWCNT sastāv no vienslāņa salocītām grafīta loksniņiem, veidojot viendimensionālas (1D) cilindriskas formas caurulītes (1.2. att.) [31]. Veicot aktīva materiāla nanostrukturēšanu kopā ar poraino SWCNT tīklojumu, var ievērojami uzlabot tā veiktspēju, paaugstinot mehānisko stabilitāti, elektrovadītspēju, kā arī nodrošināt augstu noturību pret būtiskām tilpuma izmaiņām [78,79].



**Viensienu oglekļa
nanocaurulītes
(SWCNT)**



**Daudzsienu oglekļa
nanocaurulītes
(MWCNT)**

1.2. attēls. Oglekļa nanocaurulīšu (CNT) shematiskais attēlojums.

Kā vienu no bez-saistvielas materiāliem anoda nanostrukturēšanā var izmantot arī MXene, kas pēdējos gados ir radījis plašu rezonansi enerģētikas jomā [32,33,80]. MXene ir divdimensiju (2D) pārejas metālu karbīda un karbonitrīda klases savienojumi ar vispārīgo formulu $M_{n+1}X_nT_x$, kur M – pārejas metālu grupas elements, X – C un/vai N, T – funkcionālās grupas (–OH, –F un/vai –O) un $n = 1, 2$ vai 3 [81,82]. Pateicoties to lielam īpatnējam virsmas laukumam, augstai elastībai un elektrovadītspējai [34,35], tie ir kļuvuši par perspektīvu anoda materiālu lietošanai LIB sistēmās [83–85]. Savukārt, MXene pielietojums SIB sistēmās ir stipri ierobežots, kas ir saistīts ar agregātu veidošanos, savstarpējo salīpšanu [86,87] un samēra zemu starpslāņu telpu (0,977 nm) [32,88], kas nav pietiekami, lai nodrošinātu pilnvērtīgu Na^+ pārneši [87] liela jonu rādiusa dēļ (1,02 Å) [89,90]. Starp dažādiem MXene klases savienojumiem, tieši titāna karbīdam (Ti_3C_2) [91,92] ir vislielākā teorētiskā kapacitāte ($\sim 320 \text{ mAh g}^{-1}$) [93], kas var būt līdz pat divām reizēm augstāka, ko nodrošina divkārtšā litija atomu slāņu veidošanās starp MXene plāksnītēm [94]. Taču, neskatoties uz augstu teorētisko kapacitāti, realitātē Ti_3C_2 var sastāvēt no visdažādākām funkcionālām grupām, kas ievērojami samazina sākotnējo kapacitāti (piem., $Ti_3C_2(OH)_2 - 130 \text{ mAh g}^{-1}$ [95], $Ti_3C_2F_3 - 67 \text{ mAh g}^{-1}$ [96] “LIB sistēmas”). Tādējādi, šo trūkumu novēršanai, kā inovatīvs paņēmieni būtu MXene modificēšana kopā ar CNT, kas var kalpot kā stabils mugurkauls aktīvam anoda materiālam, nodrošinot augstu kapacitāti, mehānisko stabilitāti un elastīgumu [82].

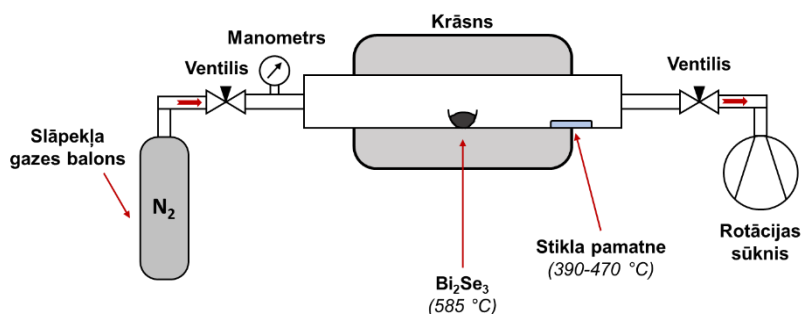
Viena no visplašāk pielietotākām nanostrukturēta anoda sagatavošanas metodēm ir mehāniskā maisījuma (suspensijas) sagatavošana un tā uzklāšana uz strāvas kolektora (piem., varš vai alumīnijs). Mehānisko maisījumu sagatavo sajaucot anoda aktīvo vielu kopā ar bez-saistvielas materiālu noteiktās proporcijās. Šo metodi plaši pielieto gan dažādu elektrodu pētījumu ietvaros, gan arī industrijā [29]. Izmantojot šo metodi, LIB sistēmā ir veikti pētījumi par Bi_2Se_3 nanostrukturēšanu kopā ar dažādiem oglekļa allotropiem (Bi_2Se_3 /grafēns [25], CNTs@C@ Bi_2Se_3 [28], Bi_2Se_3 /CNF [97] u.c.). Iegūtie rezultāti parādīja, ka salīdzinājumā ar Bi_2Se_3 kā anodmateriālu, nanostrukturēšana ar oglekļa allotropiem ievērojami palielina uzlādes/izlādes kapacitāti, kā arī tā darbības ilgumu [25,28,97]. Šo pašu nanostrukturēta anoda sagatavošanas metodi plaši izmanto arī SIB sistēmu pētījumos: Sb/ Sb_2O_3 -C [98], CNT@ SnO_2 @PPy [99] un SeP@HCG [100]. Lai ar mehāniskā maisījuma sagatavošanas metodi varētu izstrādāt augstas kvalitātes elektrodus ir stingri jākontrolē un jāoptimizē vairāki procesa parametri (mehāniska maisījuma maisīšanas ātrums, strāvas kolektora pārklāšanas ātrums, žāvēšanas temperatūra u.c.). Ja tas netiek ievērots, tad gala rezultātā izstrādātais anoda materiāls ir ar būtiskiem defektiem (piem., trauslums, mehāniskās plaisas, nevienmērīgs elektroda biezums), izraisot nestabilu mehānisko un elektrisko kontaktu starp elektrodu un strāvas kolektoru, kas ievērojami samazina tā veiktspēju [29,30]. Taču ievērojamu progresu varētu panākt ar aktīva materiāla tiešo nanostrukturēšanu apkārt bez-saistvielas struktūras tīklojumam, kas var ievērojami uzlabot anoda materiāla veiktspēju. Salīdzinājumā ar mehāniskā maisījuma sagatavošanas un uzklāšanas metodi, šī metode ļauj panākt ievērojami augstāku anoda materiāla veiktspēju pateicoties sekojošām priekšrocībām:

1. Tiešs elektriskais un mehāniskais kontakts starp aktīvo materiālu un bez-saistvielas materiāla tīklojumu, nodrošina augstu elektronu un lādiņu pārnese kinētiku. Turklāt, šāda nanostrukturēta anoda materiāla konstrukcija nodrošina augstu jonu pārnese efektivitāti un jonu migrāciju starp elektrolīta/elektroda robežvirsmu baterijas darbības laikā;
2. Aktīvā materiāla nanostrukturēšana ap bez-saistvielas materiālu spēj nodrošināt noturību pret tilpuma izplešanas procesiem, novēršot aktīvā materiāla degradāciju un tā atdalīšanu no strāvas kolektora pamatnes ilgstošā baterijas darbības laikā;
3. Nanostrukturēto anoda materiālu ražošanas izmaksas ir zemākas nekā ar mehānisko maisījuma sagatavošanas un uzklāšanas metodi. Turklāt, nanostrukturētiem anoda elektrodiem ir zema aktīvas vielas masa, kā arī tiem piemīt augsta elastība un lokanība [101].

2. Eksperimentālā daļa

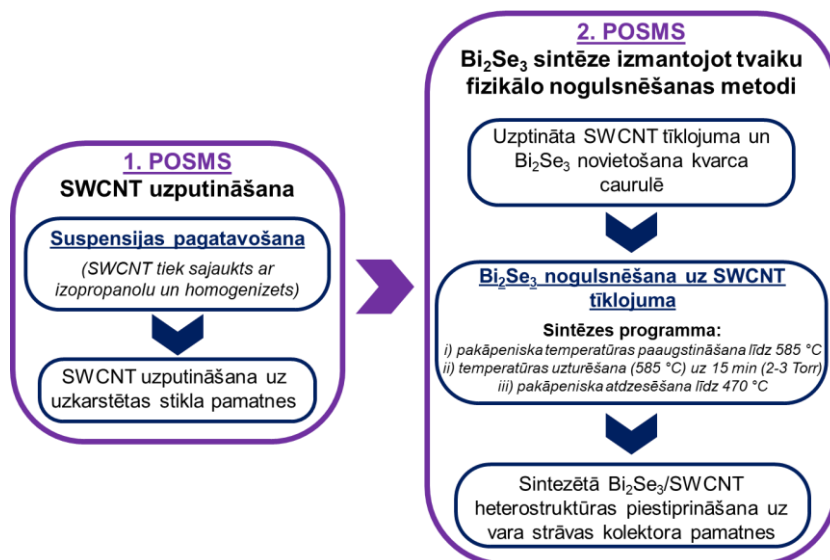
2.1. Bi₂Se₃ un to heterostruktūru sintēze

Nanostrukturētās Bi₂Se₃ plānās kārtiņas tika sintezētas uz stikla pamatnes izmantojot tvaiku fizikālo nogulsnešanas (PVD) metodi (2.1. att). Detalizētāks Bi₂Se₃ plāno kārtiņu sintēzes apraksts ir apkopots publikācijās Nr.1 (2-3 .lpp) un Nr.2 (2-3 .lpp).



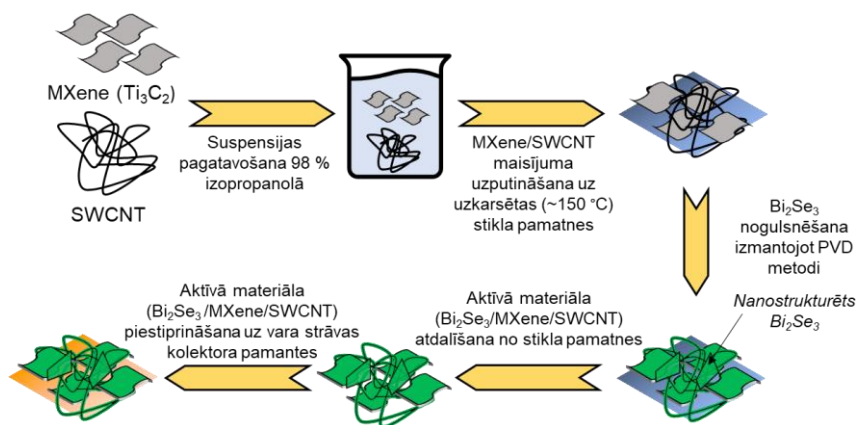
2.1. attēls. Shematiskais attēlojums tvaiku fizikālai nogulsnešanas (PVD) iekārtai, kas paredzēts nanostrukturēto Bi₂Se₃ plāno kārtiņu sintēzei.

Bi₂Se₃/SWCNT heterostruktūras tika sintezētas uz vara strāvas kolektora pamatnes izmantojot izsmidzināšanas un PVD metodi (2.2. att.) sekojošās Bi₂Se₃:SWCNT masu attiecībās: LIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (3:1), (5:1); SIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (5:1). Detalizētāks Bi₂Se₃/SWCNT heterostruktūru sintēzes apraksts ir apkopots publikācijās Nr.3 (2 .lpp) un Nr.4 (2 .lpp).



2.2. attēls. Shematiskais attēlojums Bi₂Se₃/SWCNT heterostruktūru sintēzei.

Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostruktūras tika sintezētas uz vara strāvas kolektora pamatnes izmantojot izsmidzināšanas un PVD metodi (2.3. att.). Pēc dotās metodes tika sintezēti vairāki Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostruktūru materiāli ar sekojošām Bi₂Se₃:MXene:SWCNT masu attiecībām: LIB – (1:1:1), (1:1:2), (1:2:2), (1.5:0.5:2), (2:1:1), (0.5:1,5:2), SIB – (2:1:1), (1:2:2), (1:2:1). Detalizētāks Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostruktūru sintēzes apraksts ir apkopots publikācijās Nr.4 (2 .lpp) un Nr.5 (2-3 .lpp).

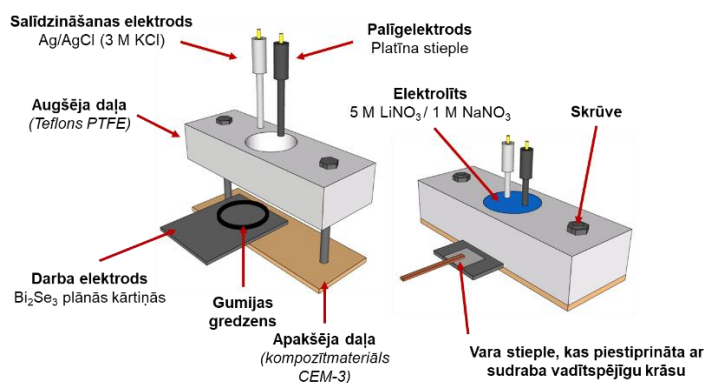


2.3. attēls. Shematiskais attēlojums $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru sintēzei.

2.2. Sintezēto anoda materiālu elektroķīmiskā raksturošana

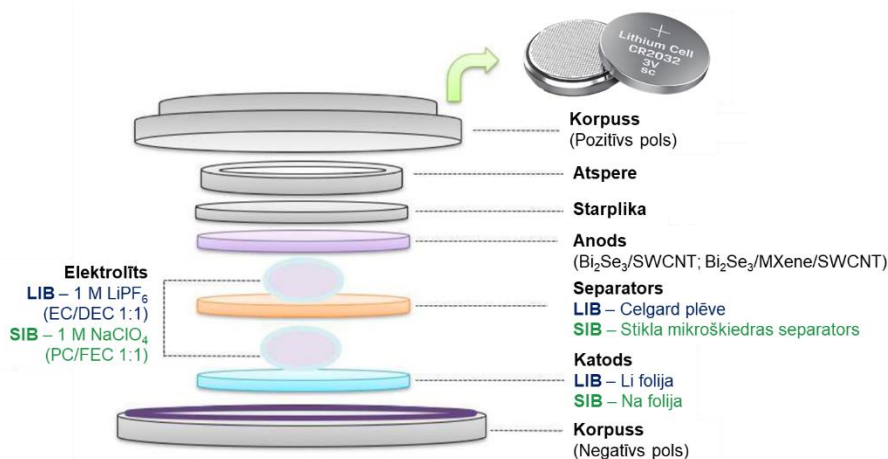
2.2.1. Elektroķīmisko šūnu raksturojums

Nanostrukturētām Bi_2Se_3 plānajam kārtīņam elektroķīmisko mērījumu veikšanai litija (5 M LiNO_3) un nātrija (1 M NaNO_3) ūdens elektrolītos, tika izmantota laboratorijā izstrādāta trīselektrodu elektroķīmiskā šūna (2.4. att.): Ag/AgCl (salīdzināšanas elektrods), Pt stieple (palīgelektrods), sintezētas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas (darba elektrods). Detalizētāks trīselektrodu elektroķīmiskās šūnas apraksts ir apkopots publikācijās Nr.1 (3 .lpp) un Nr.2 (3 .lpp).



2.4. attēls. Laboratorijā izstrādāta trīselektrodu elektroķīmiskā šūna.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru elektroķīmisko procesu analīzei tika izmantotas CR2032 pusšūnas (2.5. att.). Sintezētie heterostruktūru materiāli tika izmantoti kā anods, bet litija (LIB sistēmai) un nātrija (SIB sistēmai) folijas kalpoja kā katods. Par separatoru tika izmantots attiecīgi polipropilēna “Celgard” plēve (LIB sistēma) un stikla mikrošķiedras separators (SIB sistēma). Kā elektrolīti tika izmantoti 1 M LiPF_6 šķīdināts etilēnkarbonāta/dietilkarbonāta (EC/DEC) maisījumā (LIB sistēmā) un 1 M NaClO_4 šķīdināts propilēnkarbonāta/fluoretilēnkarbonāta (PC/FEC) maisījumā (SIB sistēmā). Detalizētāks CR2032 pusšūnas apraksts ir apkopots publikācijās Nr.3 (3 .lpp) Nr.4 (2 .lpp) un Nr.5 (3 .lpp).



2.5. attēls. CR2032 pusšūnas uzbūves shēma.

2.2.2. Elektroķīmisko procesu raksturošanai izmantotās iekārtas un to režīmi

Elektroķīmisko procesu raksturošanai tika izmantots potenstiostats “PalmSens 4” un baterijas testēšanas sistēma “BioLogic BCS-800” (*Ķīmiskās fizikas institūts, Latvijas Universitāte, Latvija*) sekojošos režīmos:

1. Cikliskā voltamperometrija (CV) – oksidēšanas/reducēšanas reakciju noteikšana un to apgriezeniskuma novērtēšana, kapacitatīvo un difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījuma novērtēšana, difūzijas koeficientu aprēķināšana;
2. Galvanostatiskā uzlāde/izlāde (GCD) – dažādu anoda materiālu veikspējas analīze pie dažādiem strāvas blīvumiem, noteikto uzlādes/izlādes ciklu garumā;
3. Elektroķīmiskās impedances spektroskopija (EIS) – elektroķīmisko izmaiņu raksturošana uzlādes/izlādes veikspējas testēšanas laikā.

2.3. Anodu materiāla morfoloģijas un ķīmiskā sastāva raksturošana

Bi₂Se₃ plāno kārtiņu, Bi₂Se₃/SWCNT un Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostruktūru morfoloģijas un ķīmiskā sastāva raksturošanai, pirms un pēc uzlādes/izlādes veikspējas testēšanas, tika izmantotas sekojošas analīzes metodes:

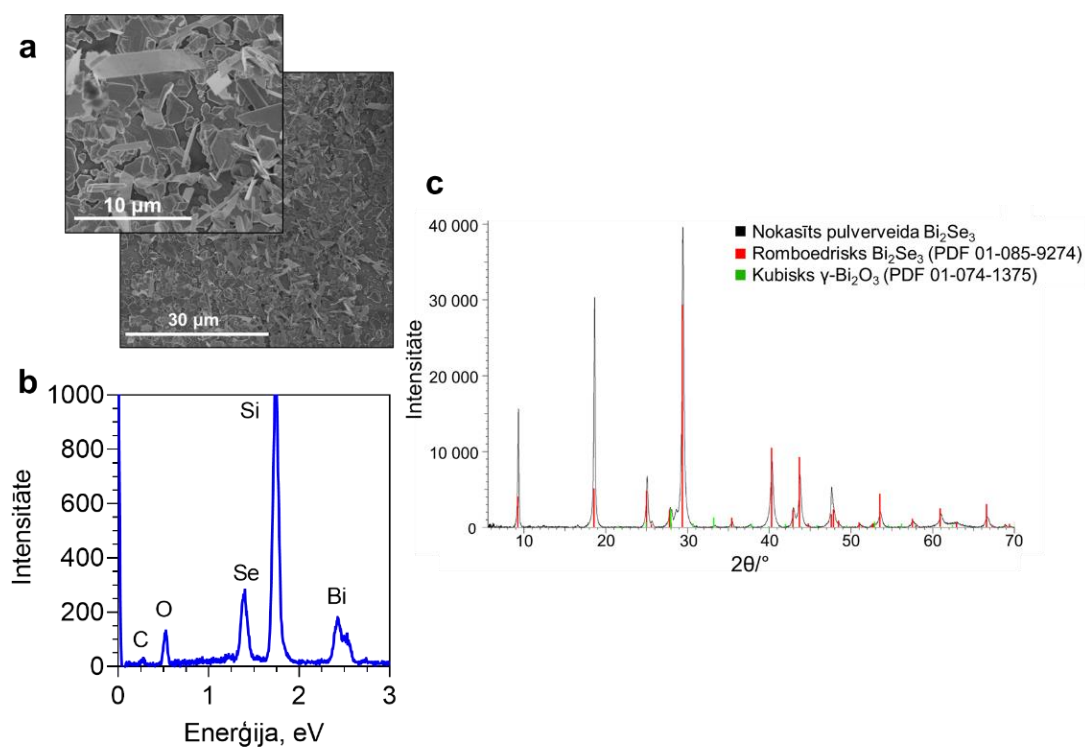
1. Skenējošais elektronu mikroskops (SEM) “Hitachi FE-SEM S-4800, Marunouchi” sajūgts kopā ar enerģijas dispersijas rentgenstaru spektrometru (EDX) “Bruker XFLASH 5010” – *Ķīmiskās fizikas institūts, Latvijas Universitāte, Latvija*;
2. Rentgendifraktometrs (XRD) “Bruker D8 Discover” – *Ķīmijas fakultāte, Latvijas Universitāte, Latvija*;
3. Rentgenstaru fotoelektronu spektrometrs (XPS) “ThermoFisher Escalab 250Xi⁺” – *Cietvielu fizikas institūts, Latvijas Universitāte, Latvija*;
4. Ramana mikroskops (Renishaw in Via Qontor, Wotton-under-Edge) – *Ķīmijas un Materiālzinātnes fakultāte, Aalto Universitāte, Somija*;
5. Augstas izšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskops (TEM) “HR-TEM FEI Titan Themis 200” – *Fizikas Institūts, Tartu Universitāte, Igaunija*.

3. Rezultāti un to izvērtējums

3.1. Nanostrukturēto Bi_2Se_3 plāno kārtiņu raksturojums litija un nātrija ūdens elektrolītos

3.1.1. Morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums

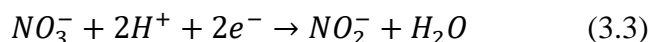
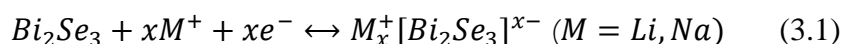
Nanostrukturētas Bi_2Se_3 plānās kārtiņas tika sintezētas uz stikla pamatnes izmantojot tvaiku fizikālo nogulsnešanas (PVD) metodi. Izvēlētajā sintēzes metode nodrošina Bi_2Se_3 nanoplākšņu augšanu dažādos leņķos attiecībā pret stikla pamatni (daļēji nesakārtota orientācija) [102,103], kas ievērojami palielina elektroda virsmas laukumu, nodrošinot tā efektīvu mijiedarbību ar elektrolītu. Sintezēto Bi_2Se_3 nanoplākšņu izmēri ir robežās no 1,0 – 8,0 μm (3.1.a att.), taču pašu plāno kārtiņu biezums ir apmēram 350 – 500 nm. Izvērtējot iegūto SEM-EDX spektra (3.2.b att.) rezultātus, var novērot sekojošos signālus: Bi, Se – sintezētās Bi_2Se_3 plānās kārtiņas, Si, O, C – fona signāls, kas nāk no stikla pamatnes. Aprēķinātā Se/Bi atomārā attiecība ($1,44 \pm 0,03$) ir tuva teorētiskai (1,50), kas norāda uz Bi_2Se_3 stehiometriju. Iegūtā rentgendifrakcijas aina (3.1.c att.) pulverveida Bi_2Se_3 norāda uz tā romboedrisko (R-3m) kristālisko struktūru (Kartītes Nr. PDF 01-085-9274) ar sekojošiem kristālrežģa parametriem: $a = b = 4,13850 \text{ \AA}$; $c = 28,62400 \text{ \AA}$. Papildus var novērot arī kubiskās (I23) sistēmas ($a = b = c = 10,08000 \text{ \AA}$) $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (Kartītes Nr. PDF 01-074-1375), kas varēja izveidoties oksidējoties Bi_2Se_3 , ko iespējams varēja veicināt palielināts virsmas laukums pēc tā nokasīšanas no stikla pamatnes, tādējādi kļūstot vairāk pakļautam apkārtējās vides oksidēšanai.



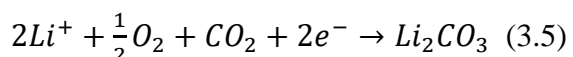
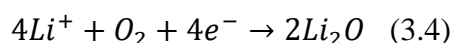
3.1. attēls. a – SEM attēli Bi_2Se_3 plānām kārtiņām uz stikla pamatnes, **b** – SEM-EDX spektrs Bi_2Se_3 plānām kārtiņām uz stikla pamatnes, **c** – rentgendifrakcijas aina pulverveida Bi_2Se_3 , kas ir nokasīts no stikla pamatnes.

3.1.2. Elektroķīmisko procesu raksturošana litija un nātrija ūdens elektrolītu vidē

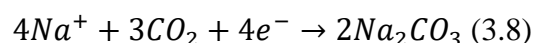
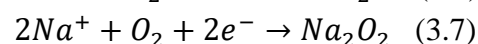
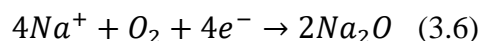
Cikliskās voltampērlīknes Bi_2Se_3 plānajam kārtiņām 5 M LiNO_3 (3.2.a att.) un 1 M NaNO_3 (3.2.b att.) elektrolītos tika uzņemtas potenciāla diapazonā no -1,0 V līdz 1,3 V (pret Ag/AgCl) ar izvēršes ātrumu $0,25 \text{ mV s}^{-1}$. Tā kā Li^+ un Na^+ reaģē līdzīgi ar Bi_2Se_3 , tad abu elektrolītu gadījumos, strāvas maksimumu izkārtojums ir līdzīgs. Kopumā var novērot divus katodiskos (I, II) un četrus anodiskos (III, IV, V, VI) strāvas maksimumus. Maksimumi I un III norāda uz Li^+ un Na^+ interkalācijas/deinterkalācijas procesiem, kas norisinās Bi_2Se_3 starpslāņu telpā (3.1) [23,104]. Savukārt, maksimumi II un IV norāda uz apmaiņas reakciju starp Bi_2Se_3 un $\text{Li}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}$ (3.2) [105,106]. Anodiskais strāvas maksimums V, iespējams, var norādīt uz NO_3^- pārveidošanos NO_2^- formā (3.3) [107], taču izšķīdušā O_2 klātbūtnē, tas ātri vien oksidējas atpakaļ NO_3^- formā [108]. Pēc 1. uzlādes/izlādes cikla (*turpmāk tekstā tiek izmantots termins "cikls"*), var novērot neapgriezenisko strāvas maksimumu VI, kas norāda uz cietā elektrolīta starpfāzes (SEI) slāņa izveidošanos uz elektroda virsmas [109]. Dotais slānis veidojas elektrolītam reaģējot ar izšķīdušo O_2 un CO_2 veidojot: $\text{Li}^+ - \text{Li}_2\text{O}$ (3.4) un Li_2CO_3 (3.5) [110,111]; $\text{Na}^+ - \text{Na}_2\text{O}$ (3.6), Na_2O_2 (3.7) un Na_2CO_3 (3.8) [112]. No 1. līdz 3. ciklam var novērot strāvas maksimumu nobīdi lielākā potenciāla virzienā, kas iespējams ir saistīts ar SEI slāņa stabilizācijas procesu līdz brīdim, kamēr visa elektroda virsma netika pārklāta ar SEI slāni. Pēc 3. cikla strāvas maksimumu nobīde netiek novērota, kas var norādīt uz SEI slāņa stabilizācijas procesa beigām.

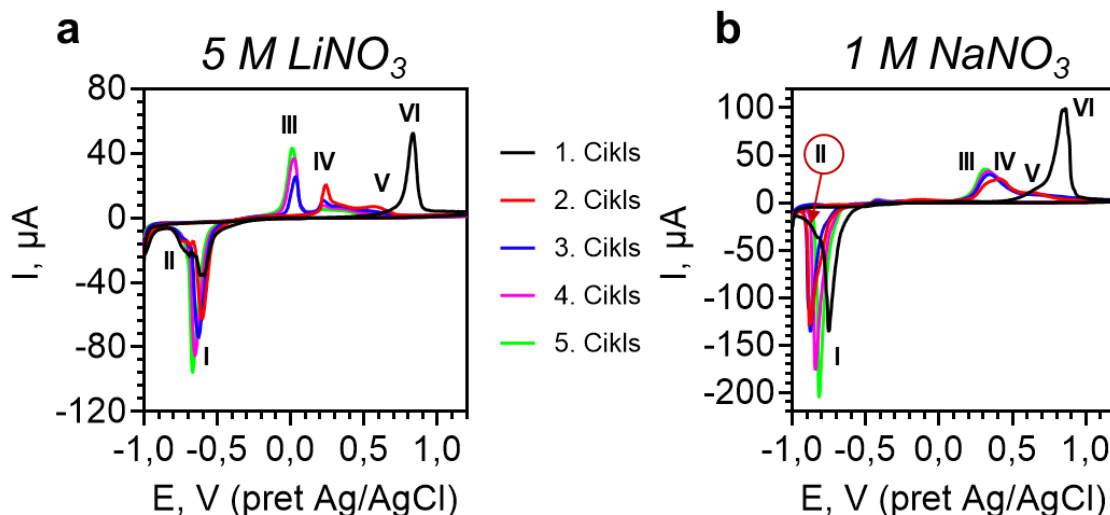


SEI slānis 5 M LiNO_3 gadījumā



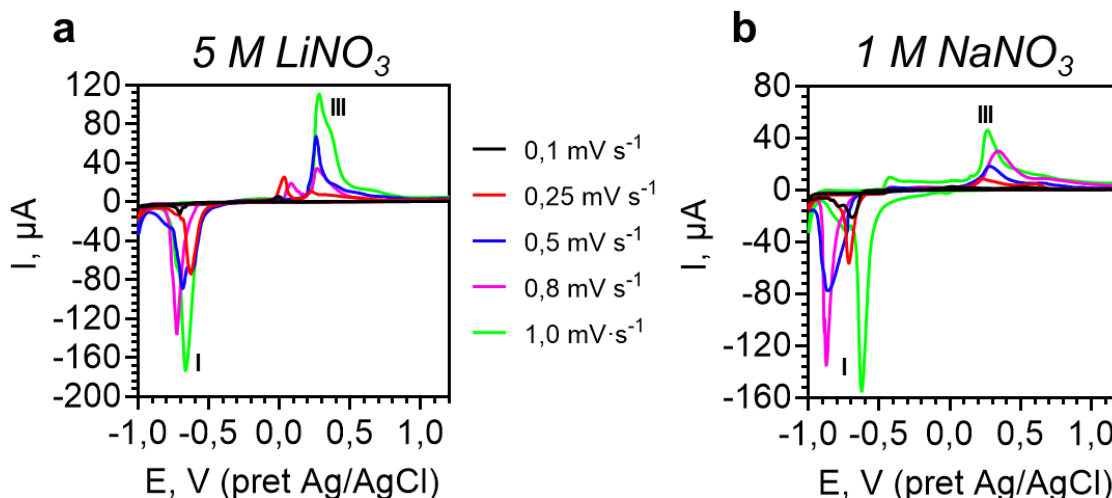
SEI slānis 1 M NaNO_3 gadījumā





3.2. attēls. Bi₂Se₃ plāno kārtiņu iegūtās cikliskās voltampērlīknes potenciāla diapazonā no -1,0 V līdz 1,3 V (pret Ag/AgCl) ar izvēršes ātrumu 0,25 mV s⁻¹ izmantojot: **a** – 5 M LiNO₃, **b** – 1 M NaNO₃.

Li⁺/Na⁺ interkalācijas (I) un deinterkalācijas (III) procesu mehānismu noteikšanai, tika uzņemtas cikliskās voltampērlīknes, mainot izvēršes ātrumu diapazonā no 0,1 līdz 1,0 mV s⁻¹ (3.3. att.). Abu elektrolītu lietošanas gadījumos (5 M LiNO₃ – 3.3.a att., 1 M NaNO₃ – 3.3.b att.), tika izvēlēts analizēt 3. ciklu, kas atbilst stabila SEI slāņa izveidošanai.



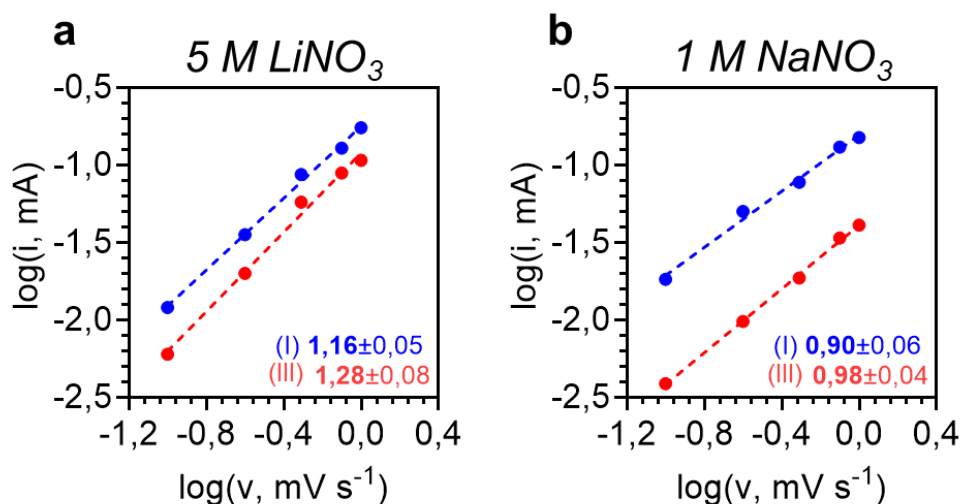
3.3. attēls. Bi₂Se₃ plāno kartiņu iegūtās cikliskās voltampērlīknes (no -1,0 V līdz 1,3 V pret Ag/AgCl) pēc 3. uzlādes/izlādes cikla izvēršes ar ātrumu diapazonā no 0,1 mV s⁻¹ līdz 1,0 mV s⁻¹:

a – 5 M LiNO₃, **b** – 1 M NaNO₃.

Dominējošās stadijas (kapacitatīvo vai difūzijas-kontrolēto procesu) noteikšanai tika izmantots Semerāna kritērija vienādojums (3.9), kur *i* – strāvas maksimuma augstums noteiktai elektroķīmiskai reakcijai (mA), *v* – izvēršes ātrums (mV s⁻¹), *a* un *b* – pielāgojamie mainīgie [113,114].

$$i = a \cdot v^b \quad (3.9)$$

Konstruējot vienādojumam (3.9) logaritmisko grafiku $\log(i)=f(\log(v))$ (3.4. att.), no lineāras regresijas vērtības noteica b-koeficientu vērtības Li^+ un Na^+ interkalācijas/deinterkalācijas procesiem. Ja b-koeficienta vērtība ir $\leq 0,5$, tad tas norāda uz difūzijas-kontrolēto procesu nozīmīgumu, bet, ja tā ir robežās $0,5 < b \leq 1,0$, tad uz kapacitatīviem procesiem [113,114]. Abu elektrolītu gadījumos, aprēķinātās b-koeficientu vērtības ir robežās no 1,16-1,28 (Li^+) un 0,90-0,98 (Na^+), kas norāda uz būtisku kapacitatīvo procesu ieguldījumu (pseido-kapacitāte un elektriskā dubultslāņa kapacitāte).



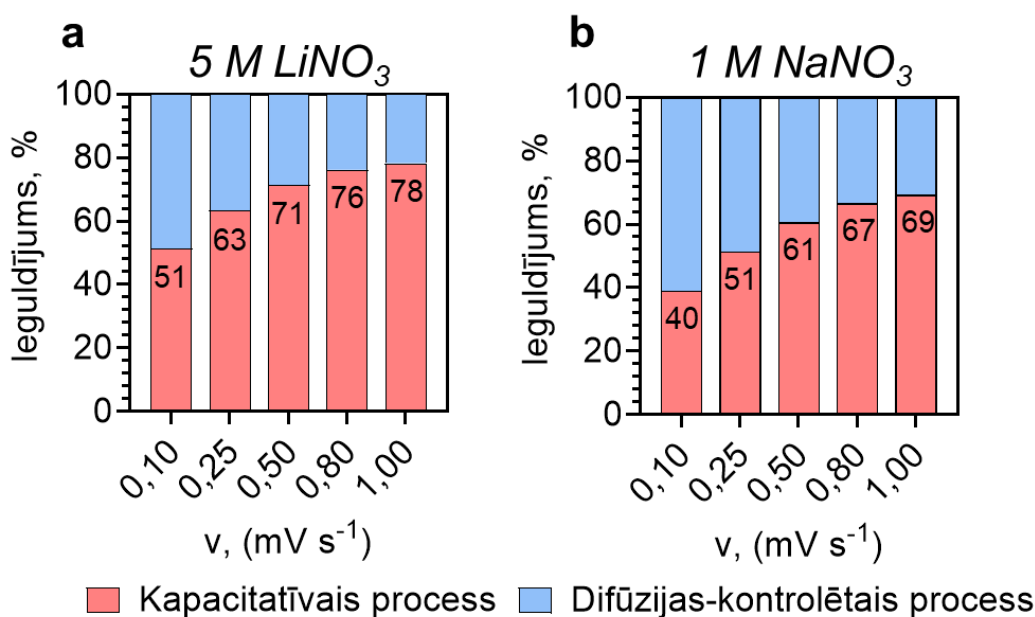
3.4. attēls. b-koeficientu noteikšana Bi_2Se_3 plānām kārtiņām interkalācijas (I) un deinterkalācijas (III) procesu laikā, izmantojot funkcionālu sakarību $\log(i)=f(\log(v))$:

a – Li^+ (izmantojot 5 M LiNO_3), b – Na^+ (izmantojot 1 M NaNO_3).

Lai novērtētu kapacitatīvo un difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījumu atkarībā no dažādiem izvēršanas ātrumiem tika izmantots (3.10) vienādojums, kur $i(V)$ – strāvas stiprums pie noteikta potenciāla, k_1v – kapacitatīvo procesu ieguldījums un $k_2v^{1/2}$ – difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījums [115,116].

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (3.10)$$

Kvantitatīva (%) procesu ieguldījuma noteikšana pēc (3.10) vienādojuma arī norāda uz būtisku kapacitatīvo procesa ieguldījumu (3.5. att.). Pie viszemākā nomērīta izvēršanas ātruma ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$) kapacitatīvo procesu ieguldījums sastāda 51 % (Li^+) un 40 % (Na^+), kas var norādīt, ka Bi_2Se_3 plānās kārtiņas ir pakļautas abu mehānismu norisei gan Li^+ un Na^+ difūzijai starp elektrolīta/elektroda robežvirsmu, gan lādiņa pārnesei procesiem. Savukārt, pakāpeniski palielinot izvēršanas ātrumu līdz pat $1,0 \text{ mV s}^{-1}$, kapacitatīvo procesu ieguldījums kļūst arvien nozīmīgāks sasniedzot līdz pat 78 % (Li^+) un 69 % (Na^+), norādot uz ātru lādiņa pārnesei procesu norisi, kas ir saistīts ar ievērojami samazinātu Li^+ un Na^+ difūzijas barjeru interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā.



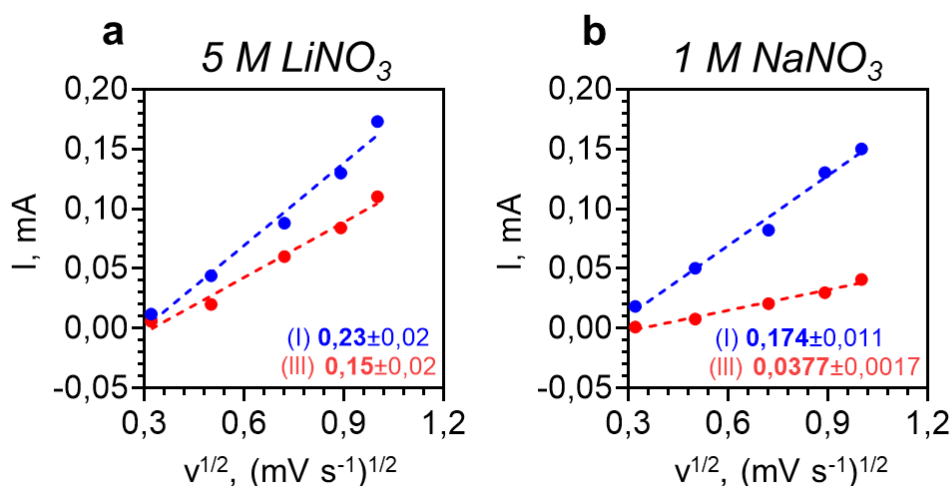
3.5. attēls. Kapacitatīvo un difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījums (%) Bi_2Se_3 plānām kartiņām atkarībā no potenciāla izvēršanas ātruma, izmantojot kā elektrolītus: **a** – 5 M LiNO_3 , **b** – 1 M NaNO_3 .

Li^+/Na^+ difūzijas koeficientu ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) vērtības, interkalācijas un deinterkalācijas procesu laikā tika aprēķinātas pēc (3.11) vienādojuma, kur D – difūzijas koeficients ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), $slīpums$ – slīpuma vērtība, ko nosaka no lineāras regresijas vienādojuma, n – elektronu skaits, kas piedalās elektroķīmiskajā reakcijā, F – Faradeja konstante (C mol^{-1}), A – elektroda laukums (cm^2), C – elektrolīta koncentrācija (mol cm^{-3}), R – universāla gāzes konstante ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T – temperatūra (K) [113].

$$D = \left(\frac{slīpums}{0,446nFAC} \right)^2 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (3.11)$$

Izmantojot lineārās regresijas slīpuma vērtības (3.6. att.), tika noteikts, ka Li^+ gadījumā difūzijas koeficientu vērtības ir vienas pakāpes robežās: interkalācija ($3,3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), deinterkalācija ($2,2 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Savukārt, Na^+ gadījumā difūzijas koeficientu vērtības starp interkalācijas un deinterkalācijas procesiem atšķiras par vienu pakāpi: interkalācija ($1,4 \cdot 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), deinterkalācija ($1,1 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$). Šādu difūzijas koeficientu vērtību dažādību interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā izmantojot 1 M NaNO_3 elektrolītu varētu izskaidrot ar sekojošu reakcijas mehānismu norisi:

1. Interkalācijas procesu norisi nātrija ūdens elektrolītu vidē galvenokārt nosaka lādiņa pārnese, kā rezultātā tiek nodrošināta efektīva elektronu un Na^+ pārnese uzlādes laikā. Savukārt, deinterkalācijas process ir atkarīgs no elektroda materiāla struktūras (nehomogenitāte, porainība u.c.), ietekmējot Na^+ difūzijas spēju [117];
2. Ūdens elektrolītā notiek Na^+ solvatācija, kas ietekmē interkalācijas/deinterkalācijas procesu difūziju. Elektroda virsmas tuvumā, solvatētie Na^+ daļēji desolvatējas, kas nodrošina to interkalāciju Bi_2Se_3 starpslāņu telpā. Tā kā interkalētie Na^+ ir daļēji hidratēti, koordinējoties ar ūdens molekulām, tad attiecīgi tā pozitīvs lādiņš tiek daļēji ekranēts, kas izraisa lēnāku Na^+ deinterkalāciju [118].



3.6. attēls. Grafiks $I=f(v^{1/2})$ slīpuma koeficientu noteikšanai difūzijas koeficientu ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) aprēķiniem priekš interkalācijas (I) un deinterkalācijas (III) procesiem: **a** – Li^+ (izmantojot 5 M LiNO_3), **b** – Na^+ (izmantojot 1 M NaNO_3).

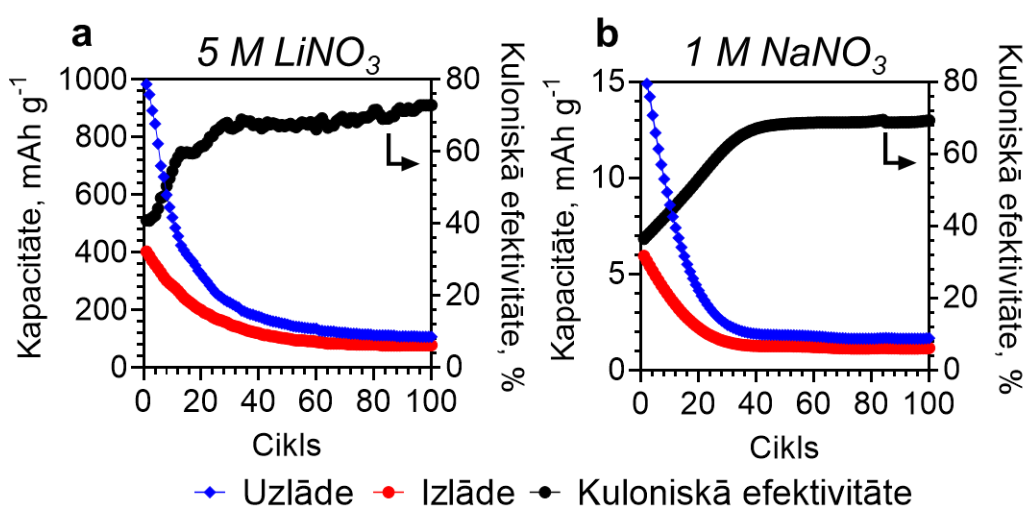
Lai izvērtētu Bi_2Se_3 plāno kārtiņu iespējamo pielietojumu kā anoda materiālu LIB un SIB sistēmu ūdens elektrolītu vidē, tika veikti galvanostatiskās uzlādes/izlādes (GCD) mērījumi pie 1 C^1 ($\sim 0,2 \text{ A g}^{-1}$) 100 ciklu garumā.

Izmantojot 5 M LiNO_3 elektrolītu (3.7.a att.). Pēc 1. cikla Bi_2Se_3 plānās kārtiņas uzrāda samērā augstu sākotnējo kapacitāti (uzlāde – 985 mAh g^{-1} ; izlāde – 404 mAh g^{-1}). Pirmo 30 ciklu laikā var novērot pakāpenisko uzlādes/izlādes kapacitāšu samazinājumu, sasniedzot 30. ciklā 226 mAh g^{-1} (uzlāde) un 151 mAh g^{-1} (izlāde). Šāds pakāpenisks kapacitātes samazinājums var būt saistīts ar iespējamo elektroķīmisko un mehānisko SEI slāņa degradāciju, kā rezultātā dotais slānis kļūst poraināks, veidojot plaisas uz elektroda virsmas [119,120]. Tik ievērojamu SEI slāņa degradāciju galvenokārt var izraisīt Li_2O un Li_2CO_3 (galveno SEI slāņa komponentu) augsta šķīdība ūdens vidē, turklāt, tā atkārtota izveidošanas tiek aprgūtināta zema izšķīdušā O_2 un CO_2 satura dēļ, kas jau pirms tam tika patērēts uz SEI slāņa izveidi 1. cikla laikā. No 31. līdz 100. ciklam var novērot, ka uzlādes/izlādes kapacitātes turpina samazināties, bet jau ne tik strauji, sasniedzot 100. ciklā 108 mAh g^{-1} (uzlāde) un 79 mAh g^{-1} (izlāde). Kuloniskās efektivitātes līkne parāda, ka no 1. līdz 30. ciklam dotās vērtības pakāpeniski palielinās no 41 % līdz 67 %, norādot uz SEI slāņa pakāpenisko degradācijas mazināšanos, kā rezultātā palielinās uzlādes/izlādes kapacitātes apgriezeniskums. Savukārt, tālākās uzlādes/izlādes veiktspējas testēšanas laikā, Kuloniskā efektivitāte paliek praktiski nemainīga sasniedzot līdz pat 73 % (100. cikls).

Izmantojot 1 M NaNO_3 elektrolītu (3.7.b att.). Salīdzinājumā ar veiktspējas testēšanas rezultātiem, izmantojot 5 M LiNO_3 (3.7.a att.), 1 M NaNO_3 gadījumā uzlādes/izlādes kapacitāšu vērtības 100 ciklu garumā ir par ~ 60 -104 reizēm zemākas. Tik ievērojami zema veiktspēja var būt saistīta ar lielāku Na^+ rādiusu ($1,02 \text{ \AA}$) [89,90], salīdzinājumā ar Li^+ ($0,76 \text{ \AA}$) [121], kā rezultātā, interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā var notikt būtiskas elektroda tilpuma izmaiņas, izraisot anoda materiāla degradāciju

¹ Ātrums, kurā baterija tiek uzlādēta vai izlādēta vienas stundas laikā.

[122,123]. Šis faktors būtiski ietekmē uzlādes/izlādes veiktspēju, kas noved pie pazeminātām kapacitāšu vērtībām [124]. Kopumā, uzlādes/izlādes veiktspēja 100 ciklu garumā uzrāda līdzīgu uzvedību kā 5 M LiNO₃ elektrolīta lietošanas gadījumā. Pēc 1. cikla sākotnējo kapacitāšu vērtības sastāda 16 mAh g⁻¹ (uzlāde) un 6 mAh g⁻¹ (izlāde), taču pēc 40. cikla to vērtības ir samazinājušās par ~5-8 reizēm: 1,9 mAh g⁻¹ (uzlāde), 1,3 mAh g⁻¹ (izlāde). Līdzīgi kā 5 M LiNO₃ gadījumā, tik straujš kapacitātes kritums ir saistīts ar pakāpenisko SEI slāņa degradāciju, kur to galvenie komponenti (Na₂O, Na₂O₂, Na₂CO₃) ir arī viegli šķīstoši ūdens vidē. Pēc 40. cikla uzlādes/izlādes kapacitāšu vērtības praktiski paliek nemainīgas līdz pat 100. ciklam, sasniedzot 1,7 mAh g⁻¹ (uzlāde) un 1,2 mAh g⁻¹ (izlāde). No 1. līdz 40. ciklam Kuloniskā efektivitāte palielinās no 37 % līdz 67 %, taču tālākās veiktspējas testēšanas tā paliek nemainīga un 100. ciklā sasniedz 69 %.

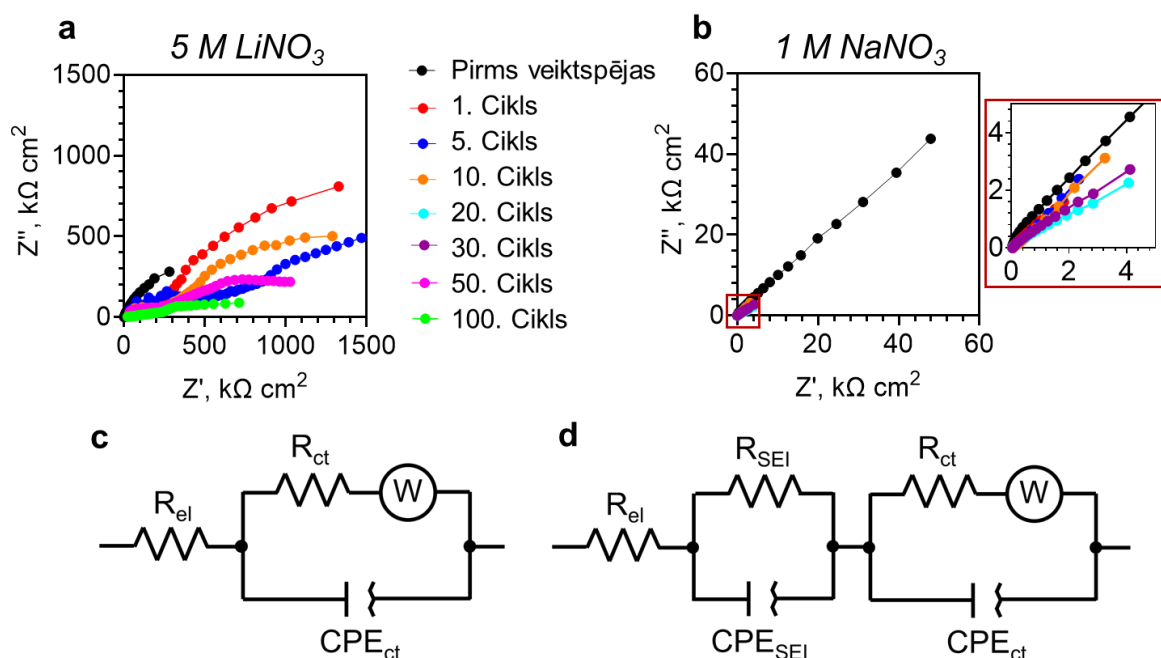


3.7. attēls. GCD mērījumi Bi₂Se₃ plānām kārtinām 100 ciklu garumā pie 1 C strāvas (~0,2 A g⁻¹) izmantojot: **a** – 5 M LiNO₃ elektrolītu, **b** – 1 M NaNO₃ elektrolītu.

Lai izpētītu Bi₂Se₃ plāno kārtiņu elektroķīmisko īpašību izmaiņas veiktspējas testēšanas laikā (3.7. att.), papildus abu elektrolītu (5 M LiNO₃ – 3.8.a att. un 1 M NaNO₃ – 3.8.b att.) gadījumos tika veikti arī elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) mērījumi. Iegūto impedanču hodogrammu raksturošanai tika izmantota standarta slēguma shēma (Rendla shēma), kas atspoguļo elektroķīmiskās īpašības uz elektrolīta/elektroda robežvirsmas. Papildus tam, dotā slēguma shēma tika modificēta aizstājot kondensatora (C) elementu ar konstantas fāzes elementu (CPE), kas raksturo darba elektroda dubultslāņa kapacitāti un tā virsmas neviendabīgumu. Abu elektrolītu (5 M LiNO₃, 1 M NaNO₃) gadījumos, iegūto impedanču hodogrammas tika aprakstītas pēc vienādām ekvivalentām slēguma shēmām (3.8.c,d att.), kas norāda uz līdzīgām elektroķīmiskām īpašībām uz elektrolīta/elektroda robežvirsmas.

Krustpunkts ar Z' asi raksturo elektrolīta pretestību (R_{el}) (3.8.c att.). Vidējo frekvenču diapazonā var novērot pusapli, kas raksturo Bi₂Se₃ plāno kārtiņu lādiņa pārnese pretestību (R_{ct}). Slēguma ķēdes papildus esošais elements (CPE_{ct}) norāda uz Bi₂Se₃ plāno kārtiņu virsmas neviendabīgumu vai tā dubultslāņa kapacitāti. Zemo frekvenču diapazonā linearitātes apgabals norāda uz Vārburga elementu (W), kas raksturo jonu un/vai molekulu difūziju uz

elektroda robežvirsmas. Izveidojoties SEI slānim uz elektroda virsmas, pēc 1. cikla augsto frekvenču diapazonā var novērot papildus pusapli, kas raksturo dotā slāņa pretestību (R_{SEI}), kā arī tā virsmas neviendabīgumu un dubultslāņa kapacitāti (CPE_{SEI}) (3.8.d att.).



3.8. attels. Elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) rezultāti Bi₂Se₃ plānām kārtiņām ūdens elektrolītu lietošanas gadījumā: **a** – Nikvista diagramma izmantojot 5 M LiNO₃, **b** – Nikvista diagramma izmantojot 1 M NaNO₃, **c** – ekvivalentā slēguma shēma pirms veiktspējas uzsākšanas, **d** – ekvivalentā slēguma shēma elektroķīmisko mērījumu laikā.

Bi₂Se₃ plāno kārtiņu pretestību vērtības (R_{el} , R_{ct} , R_{SEI}) tika aprēķinātas, izmantojot Levenberga-Markvāda algoritmu, pirms un GCD mērījumu laikā (3.1. tabula): 5 M LiNO₃ – 1., 5., 10., 25., 50., 100. cikls, 1 M NaNO₃ – 1., 5., 10., 20., 30. cikls.

Abu elektrolītu lietošanas gadījumos var novērot, ka aprēķinātās R_{el} vērtības ir praktiski nemainīgas un atrodas vienas kārtas robežās, norādot uz augstu elektrolīta stabilitāti: $0,058 \pm 0,007$ kΩ cm² (5 M LiNO₃ 100 ciklu garumā) un $0,041 \pm 0,002$ kΩ cm² (1 M NaNO₃ 30 ciklu garumā). Veiktspējas testēšanas laikā, abu elektrolītu lietošanas gadījumos, var novērot pakāpenisko R_{ct} vērtību palielināšanos, kas iespējams norāda uz darba elektroda strukturālām un teksturālām izmaiņām. Taču 5 M LiNO₃ gadījumā, pēc 100. cikla R_{ct} vērtības ir samazinājušas par ~4 reizēm, kas var būt saistīts ar Bi₂Se₃ plāno kārtiņu elektroķīmiskām un mehāniskām izmaiņām. Aprēķinātās R_{SEI} pretestību vērtībās 100 (5 M LiNO₃) un 30 (1 M NaNO₃) ciklu garumā pakāpeniski samazinās, norādot uz SEI slāņa degradāciju (piem., plaisu veidošanās).

Savstarpēji salīdzinot pretestību vērtības var novērot, ka izmantojot 1 M NaNO₃ elektrolītu, R_{SEI} un R_{ct} vērtības ir aptuveni par divām kārtām zemākas nekā 5 M LiNO₃ gadījumā, kas iespējams var norādīt uz būtisku SEI slāņa un Bi₂Se₃ plāno kārtiņu degradāciju nātrija ūdens elektrolītu vidē, tādējādi negatīvi ietekmejojot uzlādes/izlādes veiktspēju. Šo faktu apstiprina arī iegūto GCD veiktspējas rezultātu zemās kapacitāšu vērtības (3.7.b att.).

3.1. tabula. Ekvivalentās shēmas pretestību vērtības ($k\Omega\text{ cm}^2$) Bi_2Se_3 plānām kārtiņām 5 M LiNO_3 un 1 M NaNO_3 elektrolītos atkarībā no ciklu skaita.

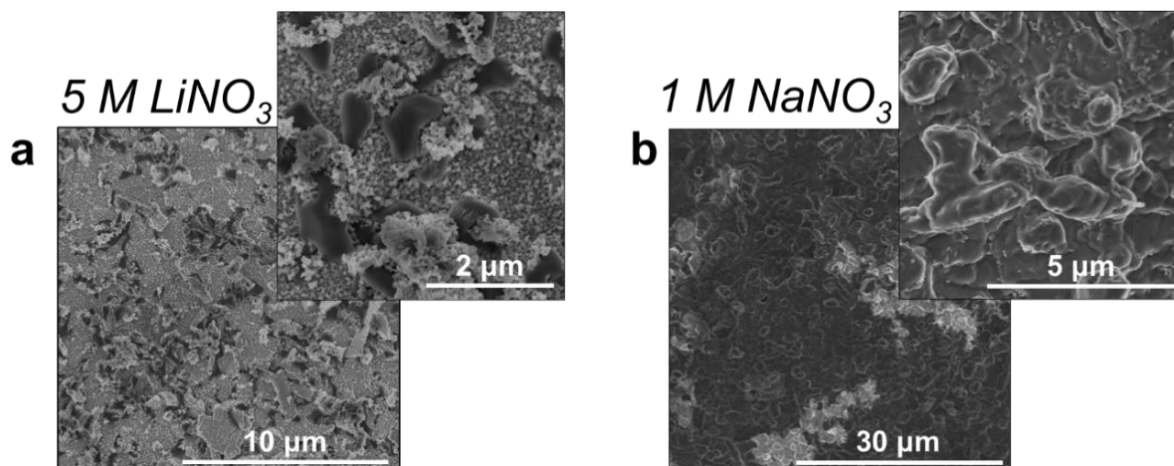
Elektrolīts	Pretestība	Pirms ^a	Cikls							
			1	5	10	20	25	30	50	100
5 M LiNO_3	R_{el} ,	0,032	0,045	0,054	0,057	-	0,061	-	0,063	0,065
	R_{SEI} ,	-	812	467	386	-	282	-	103	91
	R_{ct} ,	892	323	420	306	-	467	-	603	264
1 M NaNO_3	R_{el} ,	0,036	0,041	0,041	0,039	0,043	-	0,041	-	-
	R_{SEI} ,	-	0,273	0,157	0,096	0,058	-	0,071	-	-
	R_{ct} ,	1,586	0,900	1,010	1,155	1,178	-	1,221	-	-

^aPretestību vērtības pirms veikspējas testēšanas uzsākšanas

3.1.3. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu izmaiņu raksturošana pēc elektroķīmiskās izpētes

Pēc 5 ciklu ciklisko voltampērlīkņu uzņemšanas (3.2. att.), darba elektroda virsma tika uzmanīgi noskalota no 3 līdz 5 reizēm ar dejonizēto ūdeni ($0,055\ \mu\text{S cm}^{-1}$) un izžāvēta istabas temperatūrā ($25\ ^\circ\text{C}$). Lai novērotu morfoloģiskas izmaiņas uz Bi_2Se_3 plāno kārtiņu virsmas, tika veikta SEM analīze. Savukārt, ķīmiskā sastāva izvērtēšanai attiecīgi tika izmantotas XPS (5 M LiNO_3 gadījumā) un SEM-EDX (5 M LiNO_3 un 1 M NaNO_3 gadījumā) analīzes metodes.

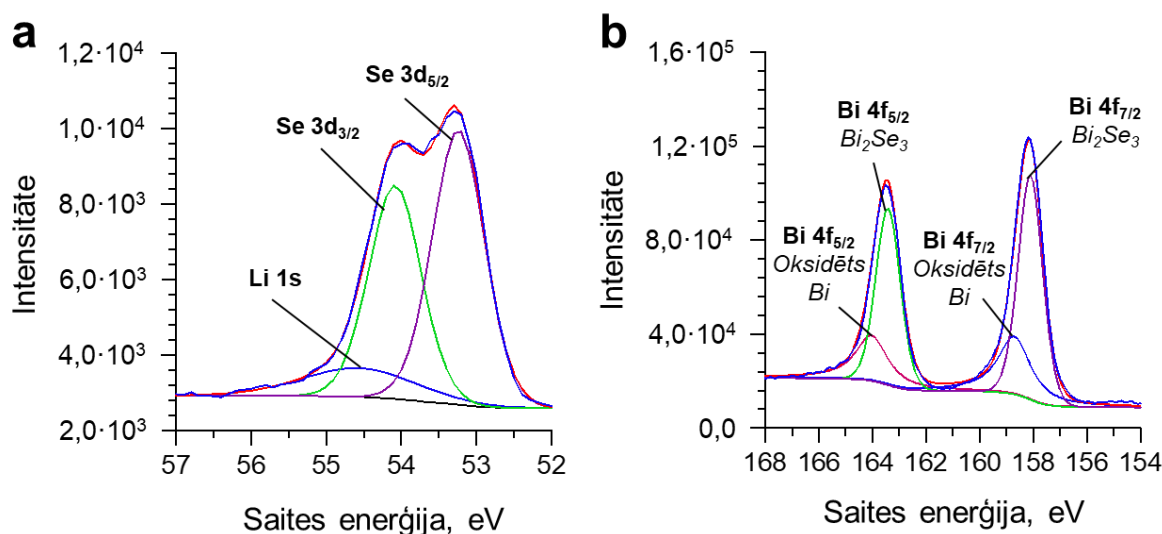
Abu elektrolītu izmantošanas gadījumos var novērot, ka Bi_2Se_3 plāno kārtiņu virsma ir pārklāta ar neviendabīgu amorfo slāni, kas iespējams ir SEI slānis (5 M LiNO_3 – 3.9.a att.; 1 M NaNO_3 – 3.9.b att.).



3.9. attēls. Bi_2Se_3 plāno kārtiņu morfoloģiskas izmaiņas pēc ciklisko voltampērlīkņu uzņemšanas 5 ciklu garumā: **a** – SEM attēls izmantojot 5 M LiNO_3 elektrolītu, **b** – SEM attēls izmantojot 1 M NaNO_3 elektrolītu.

5 M LiNO_3 elektrolīta gadījumā no iegūtiem XPS spektra datiem var novērot manāmu Li 1s maksimumu (3.10.a att.), kas iespējams norāda uz SEI slāņa galveno savienojumu klātbūtni (Li_2O , Li_2CO_3). Papildus var novērot arī Bi 4f_{5/2} maksimumus (3.10.b att.), kas attiecas uz oksidēto Bi formu, norādot uz Bi_2O_3 klātbūtni. Iespējams, ka Bi_2O_3 varēja izveidoties uz elektroda virsmas 1. cikla laikā, reaģējot Bi_2Se_3 ar izšķīdušo skābekli, taču izveidojoties SEI slānim, tā turpmāka izveidošanās varētu tikt kavēta. Pēc ciklisko

voltampērliķņu uzņemšanas 5 ciklu garumā vēl joprojām var novērot Bi_2Se_3 klātbūtni, uz ko norāda attiecīgie Se (Se $3d_{3/2}$, Se $3d_{5/2}$ – 3.10.a att.) un Bi (Bi $4f_{5/2}$, Bi $4f_{7/2}$ – 3.10.b att.) maksimumi.



3.10. attēls. Rentgenstaru fotoelektronu spektrometra (XPS) spektrs Bi_2Se_3 plānām kārtiņām 5 M LiNO_3 elektrolītā pēc ciklisko voltampērliķņu uzņemšanas 5 ciklu garumā: **a** – Se 3d un Li 1s spektrs, **b** – Bi 4f spektrs.

Iegūtā SEM-EDX spektra atomārās masas (%) ķīmiskā sastāva izvērtējums (3.2. tabula) norāda uz nebūtisku Se šķīšanu ūdens elektrolīta pirmo 5 ciklu laikā, demonstrējot augstu Bi_2Se_3 plāno kārtiņu stabilitāti ūdens elektrolītu vidē. Savukārt, 1 M NaNO_3 elektrolīta gadījumā, pēc 5. cikla var novērot Na saturs pieaugumu par ~7 reizēm, tādējādi apstiprinot SEI slāņa (Na_2O , Na_2O_2 , Na_2CO_3) klātbūtni uz elektroda virsmas.

3.2. tabula. SEM-EDX spektra atomārās masas (%) saturs Bi_2Se_3 plānām kārtiņām 5 M LiNO_3 un 1 M NaNO_3 elektrolītu gadījumos pirms elektroķīmiskiem mērījumiem un pēc 5. cikla.

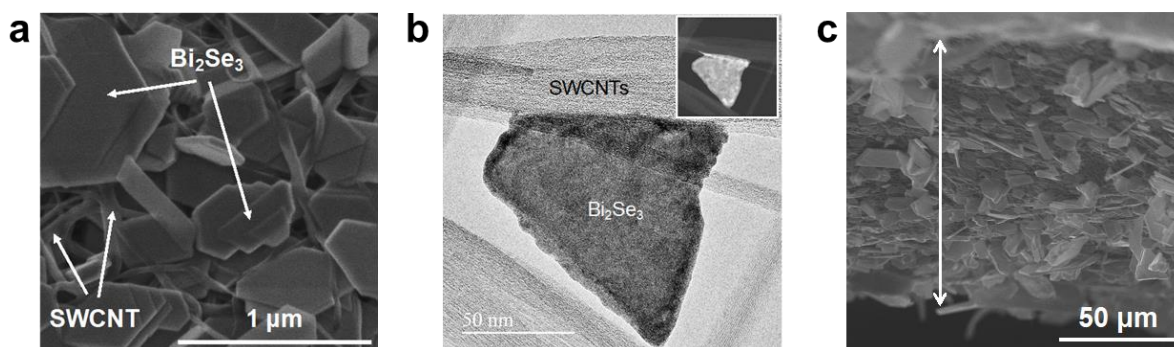
Elements	Pirms elektroķīmiskiem mērījumiem		Pēc 5. cikla	
	5 M LiNO_3	1 M NaNO_3	5 M LiNO_3	1 M NaNO_3
Bi	$41,0 \pm 1,0$	27 ± 2	46 ± 2	$10,2 \pm 1,2$
Se	$59,2 \pm 1,1$	41 ± 2	54 ± 2	$9,4 \pm 1,2$
Na	-	$2,7 \pm 1,3$	-	$18,3 \pm 1,4$

3.2. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru raksturošana pielietojumam LIB un SIB sistēmās

3.2.1. Morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums

Sintezēto $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru virsma sastāv no nanostrukturētām Bi_2Se_3 nanoplāksnēm izmērā 0,2-2,0 μm , kas tieši aug uz individuāliem SWCNT saišķu tīklojumiem, kuru diametrs ir robežās 20-80 nm (3.11.a att.). Turklāt, var novērot, ka vairākums no Bi_2Se_3 nanoplāksnēm aug perpendikulāri SWCNT saišķu tīklojuma virsmai un

ir orientēti līdzās SWCNT. Doto faktu apstiprina arī TEM/STEM analīze (3.11.b att.), kur var novērot, ka brīvi stāvoša Bi_2Se_3 nanoplāksne ir ar vienu malu cieši saistīta (perpendikulāri c-asij) ar SWCNT saišķa virsmu. Savukārt, šķērsriezuma SEM attēli (3.11.c att.) norāda uz relatīvi augstu Bi_2Se_3 nanoplākšņu daudzumu tieši uz elektroda virsmas, kas pakāpeniski samazinās elektroda struktūras iekšienē.



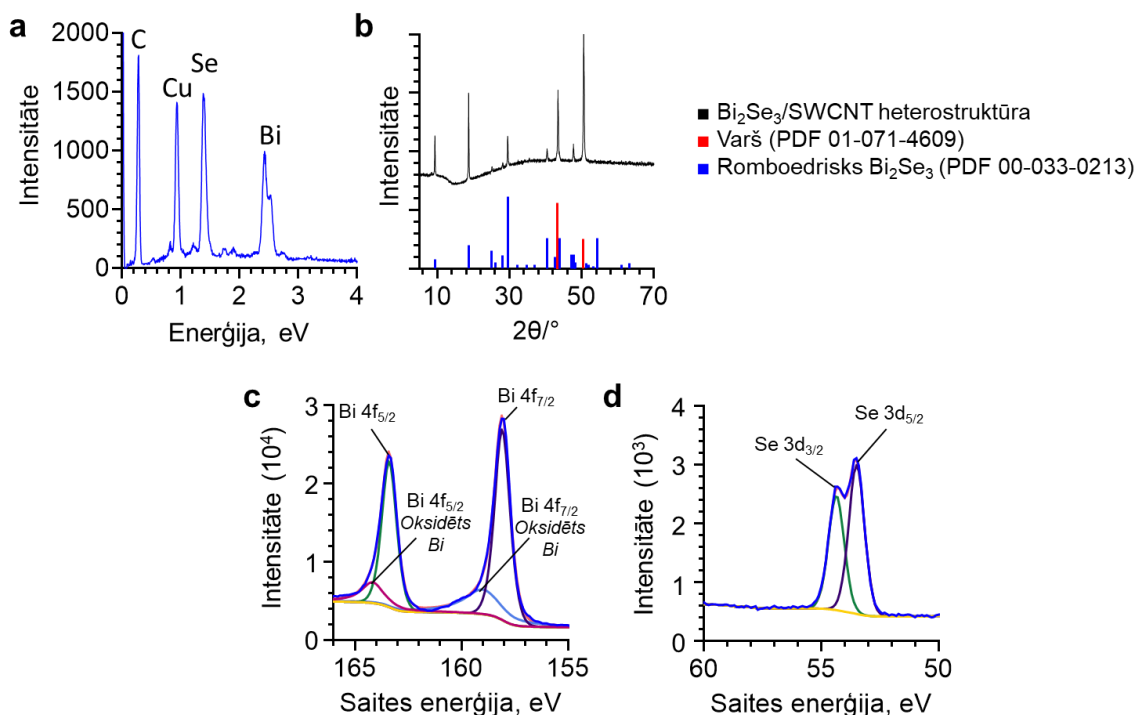
3.11. attēls. Sintezēto $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru morfoloģija: **a** – skenējoša elektrona mikroskopa (SEM) attēls $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ virsmai, **b** – transmisijas elektronu mikroskopa (TEM) attēls uzauzdētām Bi_2Se_3 nanostruktūram uz SWCNT saišķiem (ielikumā – skenējošā transmisijas starojuma elektrona mikroskopa (STEM) attēls), **c** – šķērsriezuma SEM attēls.

SEM-EDX spektra (3.12.a att.) un rentgendifrakcijas ainas (3.12.b att.) iegūtie dati apstiprina sintezēto $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru ķīmisko sastāvu. Par Bi_2Se_3 autentiskumu norāda sekojošie analīžu rezultāti:

1. No SEM-EDX spektra datiem noteiktā Se/Bi atomārā attiecība norāda uz pareizo Bi_2Se_3 stehiometriju (aprēķinātā – 1,43; teorētiskā – 1,50);
2. Rentgendifrakcijas ainas signāli norāda uz Bi_2Se_3 romboedrisko (R-3m) kristālisko struktūru (Kartītes Nr. PDF 00-033-0213) ar sekojošiem kristālrežģa parametriem: $a = b = 4,13960 \text{ \AA}$; $c = 28,63600 \text{ \AA}$.

Abu analīžu dati (SEM-EDX, XRD) liecina arī par vara klātbūtni, norādot uz strāvas kolektora pamatni. Turklāt, SEM-EDX spektrā var novērot papildus intensīvu oglekļa signālu, kas apstiprina SWCNT klātbūtni paraugā.

Sintezētā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru materiāla ķīmisko sastāvu apstiprina arī iegūtie XPS spektra rezultāti. Bi 4f spektrā (3.12.c att.) var novērot maksimumus pie 158,0 eV ($4f_{7/2}$) un 163,3 eV ($4f_{5/2}$), kas norāda uz Bi_2Se_3 fāzi. Maksimumi pie 158,9 eV ($4f_{7/2}$) un 164,2 eV ($4f_{5/2}$) var būt saistīti ar ļoti plānu Bi_2O_3 klātbūtni uz elektroda virsmas [125]. Savukārt, Se 3d spektra (3.12.d att.) maksimumi ($3d_{3/2} - 53,3 \text{ eV}$, $3d_{5/2} - 54,2 \text{ eV}$), norāda uz selēna klātbūtni Bi_2Se_3 fāzē.



3.12. attēls. Sintezēto $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru ķīmiskā sastāva izvērtējums: **a** – rentgenstaru enerģijas dispersijas spektrometra (SEM-EDX) spektrs, **b** – rentgendifrakcijas (XRD) aina, **c** – rentgenstaru fotoelektronu spektrometra (XPS) Bi 4f spektrs, **d** – XPS Se 3d spektrs.

3.2.2. Elektroķīmisko procesu raksturošana LIB un SIB sistēmās

Elektroķīmisko procesu raksturošanai tika uzņemtas cikliskās voltampērlīknes potenciāla diapazonā 0,01-2,50 V (LIB – pret Li^+/Li ; SIB – pret Na^+/Na), ar izvērse ātrumu $0,1 \text{ mV s}^{-1}$, 10 ciklu garumā. Doto elektroķīmisko mērījumu veikšanai, tika izvēlēts analizēt $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{SWCNT}$ masas attiecību (1:1), kas uzrādīja vislabāko veiktspēju LIB un SIB sistēmās (3.18. att.). No iegūtām cikliskām voltampērlīknēm var novērot sekojošus strāvas maksimumus:

1. **LIB sistēma** (3.13.a att.): 5 katodiskie (I, II, III, IV, V), 4 anodiskie (VI, IX, X, XII) maksimumi;
2. **SIB sistēma** (3.13.b att.): 4 katodiskie (I, II, III, IV), 5 anodiskie (VII, VIII, X, XI, XII) maksimumi.

Analoģiski kā litija (5 M LiNO_3) un nātrija (1 M NaNO_3) ūdens elektrolītu gadījumos (3.2. att.), arī LIB un SIB sistēmās strāvas maksimumu izkārtojums ir aptuveni vienāds, norādot uz līdzīgu Li^+ un Na^+ mijiedarbību ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru.

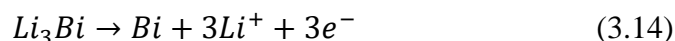
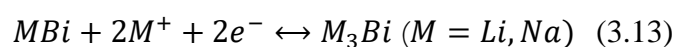
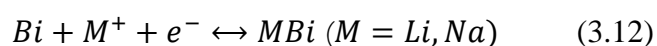
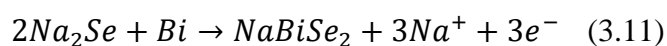
Uz Li^+/Na^+ interkalācijas un deinterkalācijas procesiem Bi_2Se_3 starpslāņu telpā norāda attiecīgie strāvas maksimumi I un XII (3.1) [28,104]. Maksimumi II un X norāda uz apmaiņas reakciju starp Bi_2Se_3 un $\text{Li}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}$ (3.2) [28,106,126]. SIB sistēmas gadījumā var novērot vēl papildus strāvas maksimumu XI, kas norāda uz NaBiSe_2 veidošanos, Na^+ reaģējot ar Na_2Se (3.11) [126,127]. Pēc 1. cikla LIB sistēmā var novērot neapgrīzenisko strāvas maksimumu III, kas norāda uz SEI slāņa izveidošanos uz elektroda virsmas [128,129]. Taču pēc 2. cikla dotais strāvas maksimums netiek novērots, kas norāda uz SEI slāņa izveidošanos

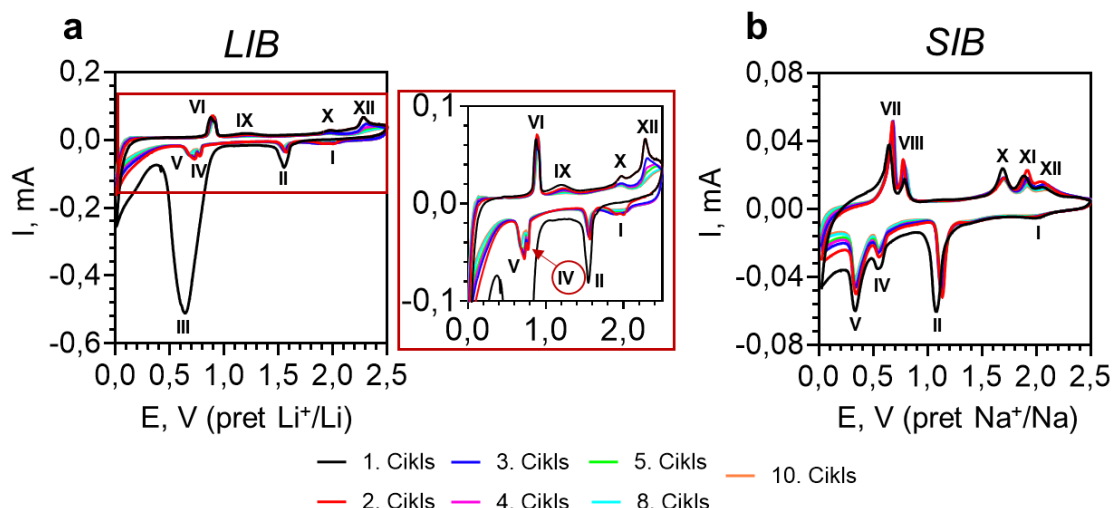
[129]. Svarīgi ir piebilst, ka strāvas maksimums III pārklājas ar intermetālisko reakciju veidošanas maksimumiem IV un V, norādot uz doto savienojumu (LiBi, Li₃Bi) iespējamo klatbūtni SEI slāņa sastāvā [28,129,130]. SIB sistēmas gadījumā, strāvas maksimums III netiek novērots, taču tā vietā par SEI slāņa klatbūtni liecina maksimuma II potenciāla nobīde par ~0,2 V, kas ir novērojams no 1. līdz 2. ciklam. Tik dažāds strāvas maksimumu izkārtojums SEI slāņa izveidošanas procesam galvenokārt var būt saistīts ar tā dažādu ķīmisko sastāvu, kas ir atkarīgs no tā, kāds elektrolīts tiek izmantots [131,132]. Abu bateriju sistēmu gadījumos, katodiskie strāvas maksimumi IV un V norāda uz intermetālisko savienojumu veidošanas reakciju norisi, kas attiecīgi notiek divos posmos, veidojot LiBi/NaBi (3.12) un Li₃Bi/Na₃Bi (3.13) [28,133,134]. Turklāt, dotās reakcijas notiek arī apgriezeniski, taču katrā bateriju sistēmā to mehānisms ir dažāds:

1. **LIB sistēma:** anodiskais strāvas maksimums VI norāda uz Li₃Bi pārvēršanos atpakaļ par metālisko Bi un Li⁺ (3.14) [23,135];
2. **SIB sistēma:** apgriezeniskā intermetālisko savienojumu izveidošanās notiek divos posmos, uz ko norāda attiecīgie strāvas maksimumi VII (3.13) un VIII (3.12) [106,134].

LIB sistēmā var novērot vēl vienu papildus anodisko maksimumu IX, kas iespējams ir saistīts ar blakusreakciju, kur Li⁺ reaģē ar SWCNT virsmas esošām -COOH funkcionālām grupām (3.15) [136]. Savukārt, SIB sistēmā šāds strāvas maksimums netiek novērots, kas iespējams ir saistīts ar vājāku Na⁺ mijiedarbību ar -COOH grupām. Šis faktors galvenokārt var būt saistīts ar to, ka salīdzinājumā ar Li⁺ joniem, Na⁺ jonam ir lielāks jonu rādiuss un zemāks lādiņa blīvums, kas noved pie vājākas elektrostatiskās pievilkšanas pie -COOH grupas elektronu mākoņa [137].

Abu bateriju sistēmu gadījumos var novērot strāvās maksimumu nobīdi lielāku potenciālu virzienā, kas iespējams norāda uz polarizācijas efektu [138], kā arī uz strukturālām un teksturālām anoda materiāla izmaiņām [139].



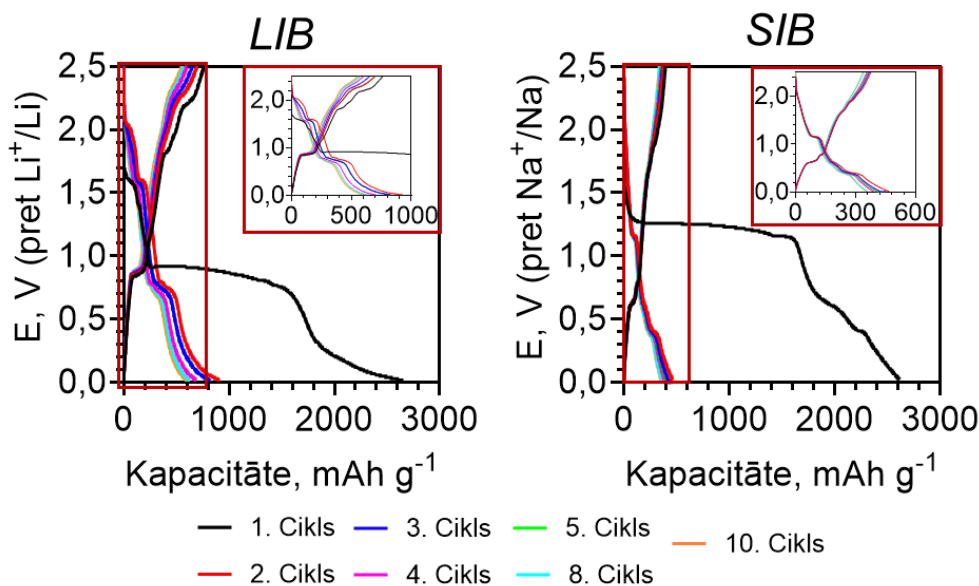


3.13. attēls. Cikliskās voltampērliķnes $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūrām pirmo 10 uzlādes/izlādes ciklu laikā ar izvēršes ātrumu $0,1 \text{ mV s}^{-1}$: **a** – LIB sistēmas gadījumā (0,01 – 2,50 V pret Li^+/Li), **b** – SIB sistēmas gadījumā (0,01 – 2,50 V pret Na^+/Na).

Iegūtie uzlādes/izlādes profili pirmajiem 10 cikliem (3.14. att) saskan ar iegūtiem CV rezultātiem (3.13. att.). Abu bateriju sistēmu gadījumos, 1. ciklā var novērot izstieptu plato pie 0,80 V (LIB) un 1,25 V (SIB), kas norāda uz SEI slāņa izveidošanos. Uzlādes un izlādes plato līknes pie 2,10 V (LIB), 2,01 V (SIB) un 2,30 V (LIB), 2,20 V (SIB), norāda attiecīgi uz Li^+/Na^+ interkalācijas un deinterkalācijas procesiem. Uz apmaiņas reakciju norisi starp Bi_2Se_3 un $\text{Li}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}$ (3.2) norāda attiecīgās plato līknes: uzlāde – 1,60 V (LIB), 1,15 V (SIB); izlāde – 2,00 V (LIB), 1,65 V (SIB). Savukārt, SIB sistēmas gadījumā tiek papildus novērota neliela izlādes plato līkne pie 1,90 V, kas norāda uz NaBiSe_2 veidošanos (3.11). Par intermetālisko savienojumu veidošanās reakcijas norisi LIB un SIB sistēmu gadījumos var novērot nelielas plato līknes pie sekojošiem potenciāliem:

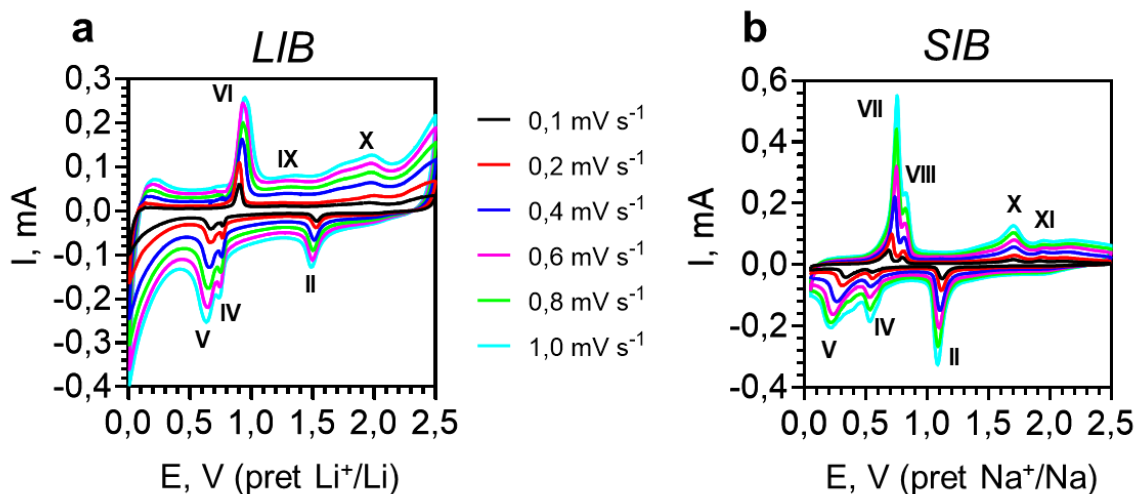
1. **LIB sistēma** (3.12, 3.13, 3.14): uzlāde (0,75/0,80 V), izlāde (0,90 V);
2. **SIB sistēma** (3.12, 3.13): uzlāde (0,63 V/0,83 V), izlāde (0,55 V/0,36 V).

Pēc 5. cikla starp iegūtām uzlādes/izlādes profilu līknēm vairs nenovēro būtiskas atšķirības, kas norāda uz augstu anoda materiāla strukturālo stabilitāti [138] un augstu Li^+/Na^+ uzglabāšanas apgrieziskumu [128,140]. Turklāt, uzlādes/izlādes profilu pārklāšanās var arī norādīt uz SEI slāņa stabilizācijas procesa beigām, kas tālāko ciklu garumā nodrošina augstu stabilitāti un uzlabotu veiktspēju uzlādes/izlādes procesu laikā [141]. Būtiski ir atzīmēt arī to, ka no uzlādes/izlādes profilu datiem nav novērojamas plato līknes, kas būtu attiecināmas uz SWCNT saistītiem elektroķīmiskiem procesiem, norādot uz faradisko procesu neesamību.



3.14. attēls. Uzlādes/izlādes profili $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūrām pirmo 10 ciklu laikā ar strāvas blīvumu $0,1 \text{ A g}^{-1}$: **a** – LIB sistēmas gadījumā ($0,01 - 2,50 \text{ V}$ pret Li^+/Li), **b** – SIB sistēmas gadījumā ($0,01 - 2,50 \text{ V}$ pret Na^+/Na).

Elektroķīmisko procesu un mehānismu noteikšanai $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūrām tika uzņemtas vairākas cikliskās voltampērlīknes izvērse ātruma diapazonā no $0,1$ līdz $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (3.15. att.).

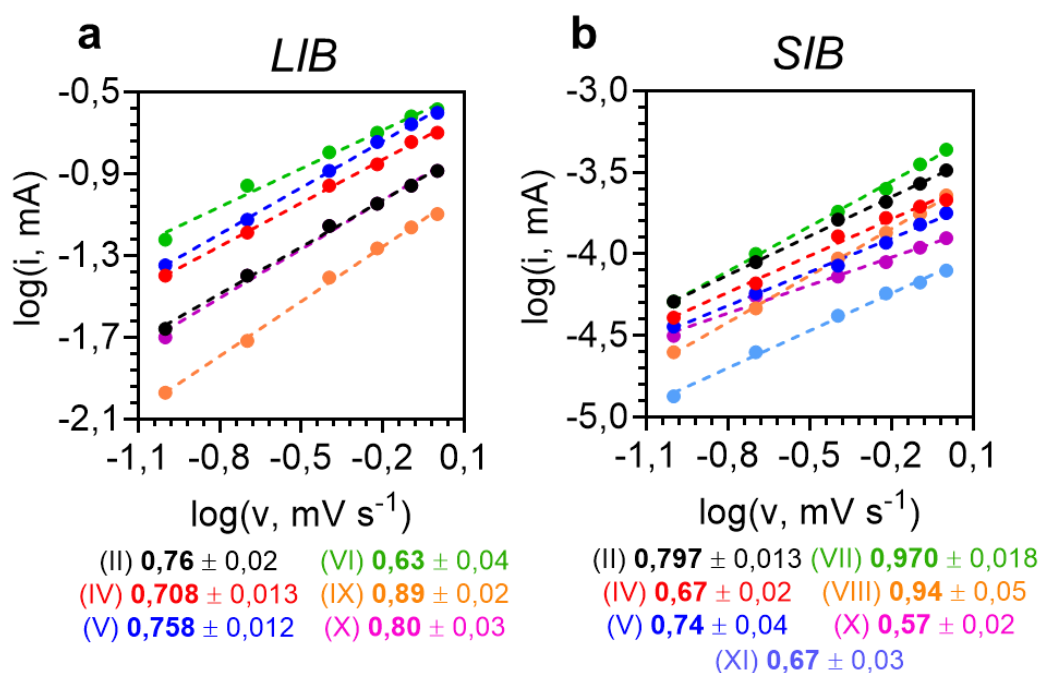


3.15. attēls. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūru cikliskās voltampērlīknes izvērse ātruma diapazonā $0,1 - 1,0 \text{ mV s}^{-1}$: **a** – LIB sistēmas gadījumā ($0,01 - 2,50 \text{ V}$ pret Li^+/Li), **b** – SIB sistēmas gadījumā ($0,01 - 2,50 \text{ V}$ pret Na^+/Na).

Pēc vienādojuma (3.9) tika noteikta $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūru dominējošā stadija ņemot vērā sekojošus elektroķīmiskos procesus, kas ir saistīti ar Li^+/Na^+ mijiedarbību ar Bi_2Se_3 :

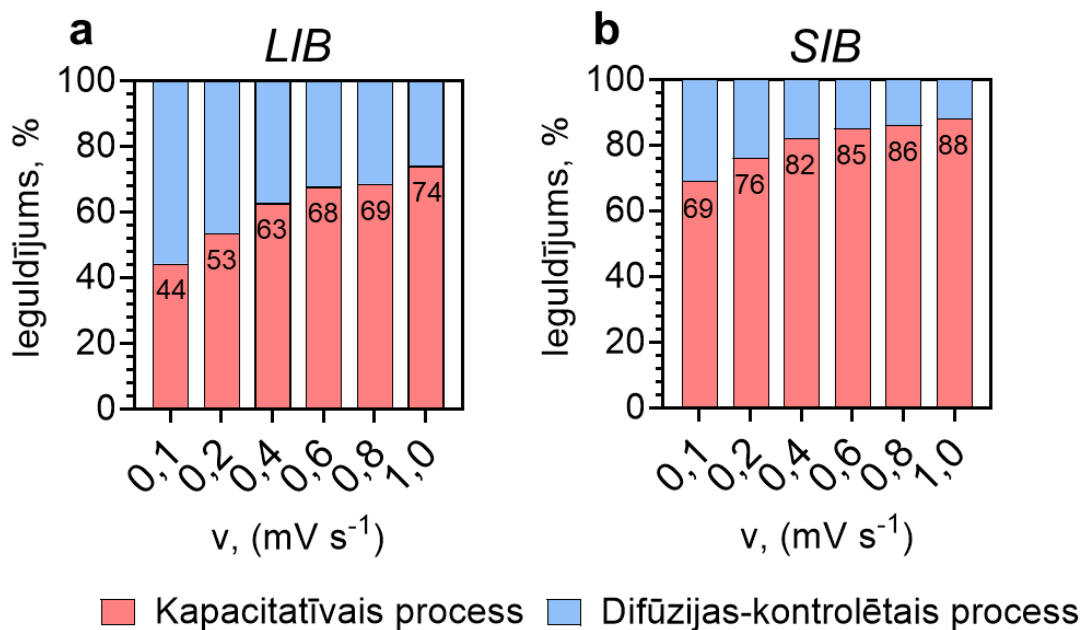
1. **LIB sistēma:** apmaiņas (II, X) un intermetālisko savienojumu veidošanas (IV, V, VI) reakcijas;
2. **SIB sistēma:** apmaiņas (II, X, XI) un intermetālisko savienojumu veidošanas (IV, V, VII, VIII) reakcijas.

Aprēķinātās b-koeficientu vērtības (3.16. att) norāda uz būtisku kapacitatīvo un difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījumu abu bateriju sistēmu gadījumos (LIB: 0,63 – 0,80; SIB: 0,65 – 0,98). Visaugstākā b-koeficienta vērtība LIB (b = 0,80) un SIB (b = 0,98) sistēmās norāda uz nozīmīgu kapacitīvo procesu ieguldījumu. Tik nozīmīgs kapacitatīvo procesu ieguldījums (pseido-kapacitāte un elektriskā dubultslāņa kapacitāte) galvenokārt var būt saistīts ar paša anoda slāņainu un nanostrukturētu struktūru (Bi_2Se_3), kā arī ar ogļekļa saturošu aktīvo materiālu klātbūtni (SWCNT) [142], kas nodrošina augstu reakcijas ātrumu. Turklāt, LIB sistēmas gadījumā, ar SWCNT saistītiem elektroķīmiskiem procesiem, maksimuma IX b-koeficienta vērtība ir arī samēra augsta (0,89), apstiprinot būtisku kapacitatīvo procesa ieguldījumu.



3.16. attēls. b-koeficientu noteikšana $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūrām izmantojot funkcionālu sakarību $\log(i)=f(\log(v))$: **a** – LIB sistēma, **b** – SIB sistēma.

Procesu (kapacitīvo un difūzijas-kontrolēto) ieguldījuma noteikšana pēc vienādojuma (3.10) apstiprina būtisku kapacitatīvo procesu nozīmīgumu LIB un SIB sistēmu gadījumos (3.17. att.). Pie viszemākā nomērītā izvērse ātruma ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$), kapacitatīvo procesu ieguldījums sastāda 44 % (LIB) un 69 % (SIB). Savukārt, pakāpeniski palielinot izvērse ātrumu līdz $1,0 \text{ mV s}^{-1}$, kapacitatīvo procesu ieguldījums kļūst arvien nozīmīgāks sasniedzot 74 % (LIB) un 88 % (SIB).



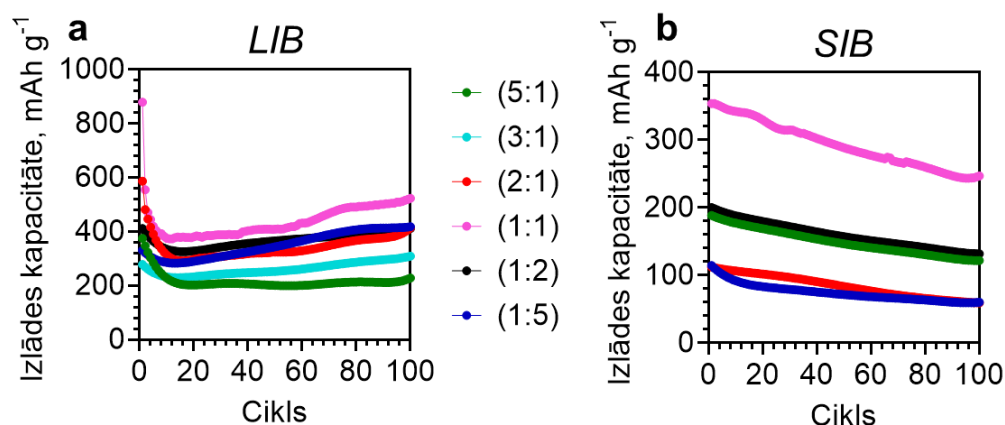
3.17. attēls. Kapacitatīvo un difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījums (%) $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūrām: **a** – LIB sistēmā, **b** – SIB sistēmā.

Lai izvērtētu dažādu $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūru masas attiecību ietekmi uz elektroķīmisko veiktspēju LIB un SIB sistēmās, tika veikti īstermiņa GCD mērījumi 100 ciklu garumā ar strāvas blīvumu $0,1 \text{ A g}^{-1}$ sekojošiem $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{SWCNT}$ paraugu masu attiecībām: LIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (3:1), (5:1); SIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (5:1).

LIB sistēmā (3.18.a att.) paraugs ar masas attiecību (1:1) uzrāda visaugstāko sākotnējo izlādes kapacitāti (879 mAh g^{-1}), kas ievērojami pārsniedz Bi_2Se_3 (491 mAh g^{-1}) [21] un SWCNT ($\sim 300 \text{ mAh g}^{-1}$) [143] teorētisko kapacitāšu vērtības. Tik ievērojami augsta sākotnējā izlādes kapacitāte var būt saistīta ar izteiktiem kapacitatīviem procesiem, kas norisinās uz elektroda virsmas un tiek nodrošināts pateicoties lielākam elektrolīta/elektroda robežvirsmas laukumam [142]. No 1. līdz 5. ciklam paraugiem ar masu attiecībām (1:5), (1:2) un (1:1) var novērot pakāpenisku izlādes kapacitātes samazināšanos (1:5 – no 331 mAh g^{-1} līdz 301 mAh g^{-1} ; 1:2 – no 412 mAh g^{-1} līdz 364 mAh g^{-1} ; 1:1 – no 879 mAh g^{-1} līdz 419 mAh g^{-1}), kas iespējams ir saistīts ar SEI slāņa izveidošanos un tā tālāko stabilizāciju [28]. Paraugiem ar masu attiecībām (2:1), (3:1) un (5:1) izlādes kapacitātes kritums tiek novērots līdz pat 10. – 15. ciklam, kas iespējams ir saistīts ar papildus Bi_2Se_3 tilpuma izplešanas procesu [97], ko galvenokārt izraisa relatīvi zems SWCNT saturs. Turpmākas veiktspējas testēšanas laikā no 6. līdz 100. ciklam visu masu attiecību paraugiem (izņemot 5:1) var novērot pakāpenisku izlādes kapacitātes pieaugumu, kas var būt saistīts ar elektroda aktivācijas vai elektrolīta sadalīšanas procesiem [144]. Elektroda aktivācijas process galvenokārt ietver Se-C saišu veidošanās starp SWCNT un Se, kas novērš Se šķīšanu elektrolītā, nodrošinot labāku elektrovadāmību [145], kā arī ievērojami palielina kapacitatīvo procesu ieguldījumu. Paraugam ar masas attiecību (5:1) šāds izlādes kapacitātes pieaugums 100 ciklu garumā netiek novērots, kas var būt saistīts ar zemu SWCNT saturu, kā rezultāta Se-C saišu veidošanās nav tik efektīva. Pēc 100. cikla starp visiem izanalizētiem anoda

materiāliem, paraugs ar masas attiecību (1:1) uzrāda visaugstāko izlādes kapacitāti (523 mAh g^{-1}), kas ir ievērojami lielāka nekā tā teorētiskā vērtība, ko galvenokārt nodrošina izteikti kapacitatīvie procesi uzlādes/izlādes laikā [146,147].

SIB sistēmas (3.18.b att.) veiktspējas testēšanas rezultāti starp paraugiem ar dažādām masu attiecībām uzrāda līdzīgu tendenci kā LIB gadījumā (3.18.a att.). Paraugam ar masas attiecību (1:1) ir ~2-3 reizes augstāka sākotnēja izlādes kapacitāte (354 mAh g^{-1}) nekā citu masu attiecību kombinācijām: (1:5) – 114 mAh g^{-1} , (1:2) – 200 mAh g^{-1} , (2:1) – 112 mAh g^{-1} un (5:1) – 188 mAh g^{-1} . Turpmākās veiktspējas testēšanas laikā visu masu attiecību paraugiem tiek novērots pakāpenisks izlādes kapacitātes samazinājums 100 ciklu garumā, kas var būt saistīts ar elektrolīta sadalīšanos un/vai SEI slāņa degradāciju. Pēc 100. cikla paraugs (1:1) uzrāda ~2-4 reizes augstāku izlādes kapacitāti (247 mAh g^{-1}) nekā citu masu attiecību paraugi. Būtiski ir atzīmēt, ka SIB sistēmā netiek novērota pakāpeniskā kapacitātes palielināšanās, kas būtu saistīta ar elektroda aktivāciju (Se-C saišu izveidošanos). Šis faktors var būt saistīts ar abu bateriju sistēmu dažādiem reakciju mehānismiem [148]. Iespējams, ka SIB sistēmas gadījumā, katrā cikla laikā neapgriezeniski veidojoties NaBiSe_2 (ko apstiprina iegūtie CV dati – 3.13.b .att), tas varētu mazināt brīvā Se daudzumu, un līdz ar to traucējot Se-C saišu izveidošanos uz SWCNT virsmas.



3.18. attēls. Galvanostatiskās uzlādes/izlādes (GCD) īstermiņa veiktspējas mērījumi $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūram ar dažādām $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{SWCNT}$ masu attiecībām 100 ciklu garumā ar strāvas blīvumu $0,1 \text{ A g}^{-1}$: **a** – LIB sistēma, **b** – SIB sistēma.

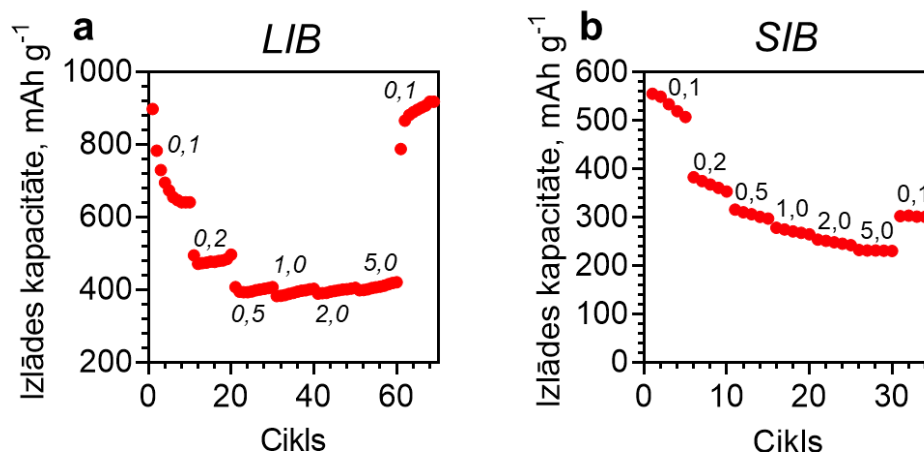
Tik ievērojami augsta veiktspēja paraugam (1:1) LIB un SIB sistēmu gadījumos (3.14. att.) galvenokārt var būt saistīta ar izteiktiem kapacitatīviem procesiem, kas tiek nodrošināts pateicoties efektīvai Bi_2Se_3 nanostrukturēšanai ap SWCNT saišķu tīklojumu, veidojot sinerģisku mijiedarbību. Porains $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ tīklojums nodrošina lielāku virsmas laukumu starp elektroda materiālu un elektrolītu, vairāk vietas priekš materiāla izplešanas uzlādes/izlādes laikā, augstāku elektrovadītspēju kā arī papildus vietu Li^+/Na^+ kapacitatīvai uzglabāšanai [146,147]. Palielinot Bi_2Se_3 relatīvo masu attiecīgiem LIB (2:1, 3:1, 5:1) un SIB (2:1, 5:1) sistēmu paraugiem, tiek novērota veiktspējas pasliktināšanās, kas var būt saistīta ar pārāk augstu Bi_2Se_3 saturu anodā, izraisot Bi_2Se_3 nepilnīgu iespiešanos SWCNT tilpumā, kā rezultātā nanostrukturēts Bi_2Se_3 pārmērīgi uzkrājas uz elektroda virspuses [149]. Tādējādi

elektrodiem ar augstu Bi_2Se_3 saturu netiek nodrošināts tiešs $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ elektriskais un mehāniskais kontakts, kā rezultātā tas noved pie zemākas elektrovadītspējas. Pie tam pārāk zems SWCNT saturs elektroda materiālā var izraisīt būtiskas tilpuma izmaiņas [25], kas negatīvi ietekmē elektroda struktūru, padarot to trauslu. LIB un SIB sistēmās izanalizētiem paraugiem ar relatīvu augstu SWCNT saturu (1:2, 1:5), var arī novērot vājāku veiktspēju uzlādes/izlādes laikā. Šis faktors var būt saistīts ar to, ka, palielinot SWCNT masu elektrodā, tas ievērojami samazina kapacitāti, kas ir saistīts ar relatīvi zemu aktīvā materiāla (Bi_2Se_3) masu paraugā.

Lai izvērtētu $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūru izlādes kapacitāšu vērtību atkarību no pielikta strāvas blīvuma, tika veikta ātrumspejas analīze diapazonā no 0,1 līdz 5,0 A g^{-1} (3.19. att.). Pie sekojošām strāvas blīvuma vērtībām (0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 un 5,0 A g^{-1}), paraugs ar masas attiecību (1:1) uzrādīja attiecīgas izlādes kapacitāšu vērtības:

1. **LIB sistēma** (3.19.a att.): 650, 479, 402, 397, 400 un 420 mAh g^{-1} ;
2. **SIB sistēma** (3.19.b att.): 534, 361, 306, 267, 247 un 231 mAh g^{-1} .

Neskatoties uz to, ka palielinoties strāvas blīvumam izlādes kapacitāte pakāpeniski samazinās, tomēr pie vislielākā lietotā strāvas blīvuma (5,0 A g^{-1}), paraugs ar masas attiecību (1:1) vēl joprojām uzrāda samēra augstu izlādes kapacitāti, norādot uz augstu anoda materiāla stabilitāti un tā apgriezeniskumu. Turklāt, LIB sistēmas gadījumā var novērot, ka atgriežoties atpakaļ pie 0,1 A g^{-1} (61. – 70. cikls), izlādes kapacitāte ir ievērojami palielinājusies salīdzinājumā ar sākotnējam kapacitātes vērtībām (1. – 10. cikls). Šis faktors galvenokārt var būt saistīts ar ievērojami ātrāku elektroda aktivāciju, kas norisinās pie lielāka strāvas blīvuma.



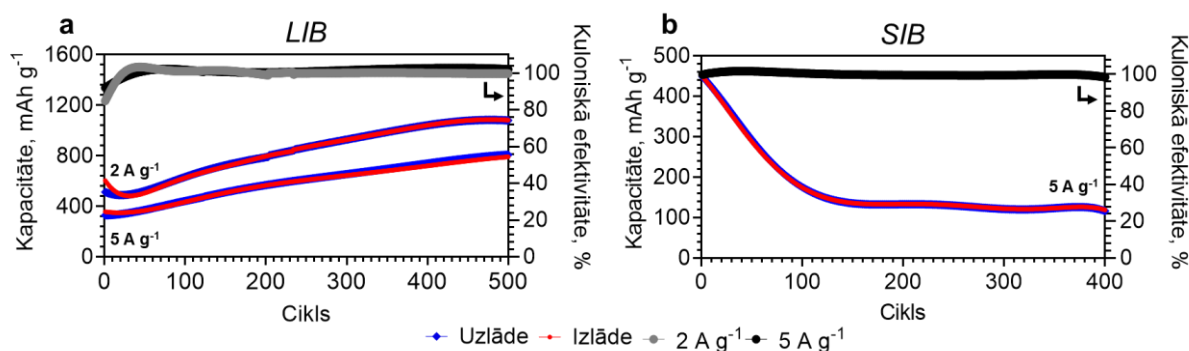
3.19. attēls. Ātrumspejas mērījumi $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūram strāvas blīvuma diapazonā no 0,1 līdz 5,0 A g^{-1} : **a** – LIB sistēma (70 cikli), **b** – SIB sistēma (35 cikli).

Lai izvērtētu $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūru veiktspēju ilgāka laika periodā un pie intensīvākiem uzlādes/izlādes apstākļiem, tika veikti ilgtermiņa GCD mērījumi.

LIB sistēmā (3.20.a att.) pie augstākām strāvas blīvuma vērtībām (2 un 5 A g^{-1}), paraugs ar masu attiecību (1:1) uzrāda augstu veiktspēju 500 ciklu garumā. Abos gadījumos (pie 2 un 5 A g^{-1}) var novērot, ka sākotnēji kapacitāte samazinās līdz 20. ciklam, kas iespējams ir saistīts ar SEI slāņa izveidošanos un tā tālāko stabilizācijas procesu. Svarīgi ir piebilst arī to, ka dotā tendence tiek novērota arī īstermiņa veiktspējas testēšanā (3.18.a att.).

Pie 2 A g⁻¹, var novērot, ka uzlādes/izlādes kapacitātes vērtības pakāpeniski pieaug līdz pat 480. ciklam, sasniedzot tā maksimāli pieļaujamo vērtību (1085 mAh g⁻¹), kas norāda uz tālāku elektroda aktivācijas procesu. Arī turpinot veiktspējas testēšanu, uzlādes/izlādes kapacitāte paliek praktiski nemainīga (~1080 mAh g⁻¹) līdz pat 500. ciklam, norādot, ka turpmāk elektroda aktivācijas process nenotiek. Veicot veiktspējas testēšanu pie vēl augstākas strāvas blīvuma vērtības (5 A g⁻¹), tiek novērots, ka kapacitāte turpina pieaugt līdz pat 500. ciklam sasniedzot 809 mAh g⁻¹. Būtiski ir atzīmēt, ka pirmajos 100 ciklos sasniedzamās uzlādes/izlādes kapacitātes vērtības pie 2 A g⁻¹ ir ievērojami augstākas nekā īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā pie 0,1 A g⁻¹ (3.18.a att.). Šis faktors var būt saistīts ar to, ka veicot mērījumus pie lielākiem strāvas blīvumiem, tas palielina temperatūru baterijas šūnā, nodrošinot augstāku jonu mobilitāti un labāku elektroda procesa kinētiku [25]. Savukārt, veiktspējas mērījumi pie 5 A g⁻¹, uzrāda zemākas kapacitātes vērtības, kas galvenokārt var būt saistīts ar paaugstinātu mehānisko stresu, kā rezultātā anoda materiāls tiek pakļauts intensīvākai degradācijai uzlādes/izlādes laikā. Turklāt, salīdzinoši augsts strāvas blīvums var veicināt elektrolīta sadalīšanos, kā arī palielina Li⁺ patēriņu uzlādes/izlādes procesu laikā, kas izraisa kapacitātes samazināšanos [150]. Kuloniskā efektivitāte pie 2 un 5 A g⁻¹ ir tuva 100 %, kas norāda uz augstu anoda materiāla stabilitāti un uzlādes/izlādes apgriezeniskumu.

SIB sistēmas (3.20.b att.) gadījumā ilgtermiņa veiktspējas testēšana tika veikta 400 ciklu garumā pie strāvas blīvuma 5 A g⁻¹. Pirmajos 140 ciklos uzlādes/izlādes kapacitāte ir samazinājusies par ~3 reizēm (no 449 mAh g⁻¹ uz 139 mAh g⁻¹), kas šajā gadījumā var būt saistīts gan ar SEI slāņa degradāciju, gan ar iespējamām strukturālām anoda materiāla izmaiņām. Tālākās veiktspējas testēšanas laikā uzlādes/izlādes kapacitāšu vērtības paliek praktiski nemainīgas, un pēc 400. cikla tās sasniedz 120 mAh g⁻¹, norādot uz stabilu anoda materiāla veiktspēju. Līdzīgi kā LIB sistēmas gadījumā, arī šeit Kuloniska efektivitāte ir tuva 100 %, norādot uz augstu stabilitāti un izcilu uzlādes/izlādes apgriezeniskumu.



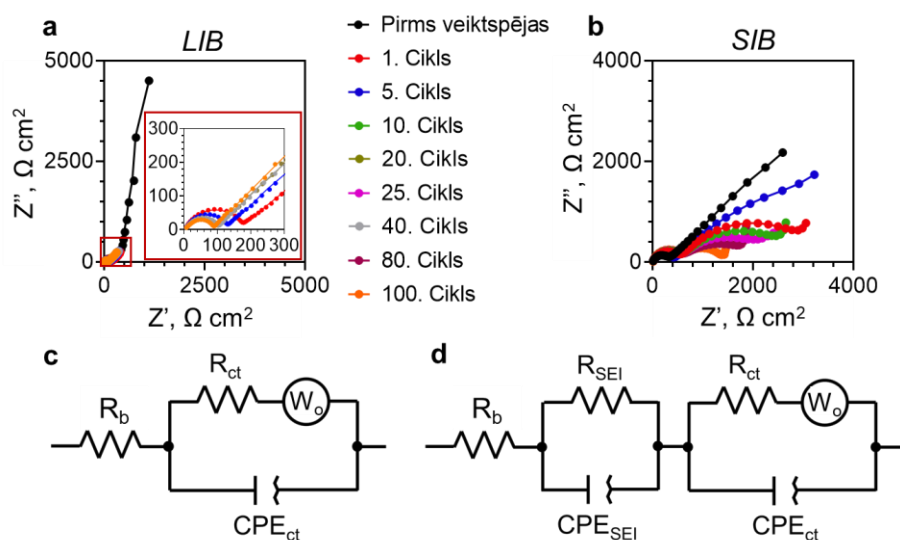
3.20. attēls. Galvanostatiskās uzlādes/izlādes (GCD) ilgtermiņa mērījumi Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūram: **a** – LIB sistēmā 500 ciklu garumā pie 2 un 5 A g⁻¹, **b** – SIB sistēmā 400 ciklu garumā pie 5 A g⁻¹.

Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūru elektroķīmisko izmaiņu noteikšanai tika uzņemti EIS spektri pirms īstermiņa veiktspējas testēšanas uzsākšanas un tā laikā pie sekojošiem cikliem:

1. **LIB sistēma:** 1., 5., 20., 40., 100. cikls (3.21.a att.);
2. **SIB sistēma:** 1., 5., 10., 25., 80., 100. cikls (3.21.b att.).

Iegūtās EIS hodogrāfu līknes tika aprakstītas pēc līdzīgām ekvivalentām slēguma shēmām (3.21.c,d att.), kā tas tika aprakstīts Bi_2Se_3 plānām kārtiņām izmantojot litija un nātrija ūdens elektrolītus (3.1.3. nodaļa). Svarīgi ir atzīmēt, ka $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūru veiktspējas testēšana tika veikta divelektrodu pusšūnā, kas pēc struktūras atšķiras no trīselektrodu sistēmas. Tādējādi, šis faktors var izraisīt sekojošas izmaiņas slēguma shēmu elementos:

1. krustpunkts ar Z' asi raksturo elektrolīta tilpuma “*bulk*” pretestību (R_b), kas ietver elektrolīta, separatora un katodmateriāla (LIB – litija folija, SIB – nātrija folija) pretestību;
2. lineārais apgabals, kas ir novērojams no Nikvista diagrammas zemo frekvenču diapazonā, norāda uz atvērto Vārburga elementa (W_o) klātbūtni, kas raksturo jonu un/vai molekulu difūziju starp elektrolīta/elektroda robežvirsmu.



3.21. attēls. Elektroķīmiskās impedances spektroskopijas (EIS) rezultāti $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūrām pirms īstermiņa veiktspējas testēšanas un tās laikā: **a** – Nikvista diagramma LIB sistēmai, **b** – Nikvista diagramma SIB sistēmai, **c** – ekvivalentā slēguma shēma pirms īstermiņa veiktspējas uzsākšanas, **d** – ekvivalentā slēguma shēma īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā.

Ekvivalentās ķēdes pretestību (R_b , R_{SEI} , R_{ct}) vērtības tika aprēķinātas izmantojot Simpleksa algoritmu (3.3. tabula).

Abu bateriju sistēmu gadījumos var novērot, ka 100 ciklu garumā R_b vērtības ir savstarpēji līdzīgas un vienas kārtas robežās, norādot uz augstu elektrolīta stabilitāti: (3,4 ± 0,4 Ω cm²), SIB (6,5 ± 1,7 Ω cm²). LIB sistēmas gadījumā var novērot, ka R_{ct} vērtības samazinās no 173 Ω cm² (1. cikls) līdz 24 Ω cm² (100. cikls), kas iespējams ir saistīts ar elektroda aktivācijas procesu (piem., Se-C saišu veidošanās uz SWCNT virsmas), palielinot uzlādes/izlādes kapacitāti. Šo faktu apstiprina arī īstermiņa uzlādes/izlādes veiktspējas testēšanas rezultāti (3.18.a att.). Taču SIB sistēmas gadījumā tiek novērota pakāpeniskā R_{ct} vērtību palielināšanās no 678 Ω cm² (1. cikls) līdz 1204 Ω cm² (100. cikls), kas var norādīt uz

Bi₂Se₃/SWCNT degradāciju un/vai nehomogēna SEI slāņa ietekmi. LIB sistēmā R_{SEI} vērtības pakāpeniski samazinās no 350 Ω cm² (1. cikls) līdz 56 Ω cm² (100. cikls), norādot uz nebūtisku SEI slāņa degradāciju. Savukārt, SIB gadījumā SEI slānis paliek stabils līdz pat 10. ciklam, taču tālākās veiktspējas testēšanas laikā tas sabrūk uz ko norāda R_{SEI} vērtību pakāpeniskais kritums.

Savstarpēji salīdzinot R_{SEI} un R_{ct} pretestību vērtības, var novērot, ka SIB gadījumā tās ir aptuveni par kārtu augstākas nekā LIB sistēmai. Iespējams, ka SIB gadījumā ievērojami augstas R_{SEI} vērtības norāda uz biežāka un izolējošāka SEI slāņa izveidošanos uz elektroda virsmas. Turklāt, stabila SEI slāņa izveidošanos varēja nodrošināt FEC šķīdinātāja klātbūtne elektrolītā [151]. Savukārt, augstas R_{ct} vērtības uzlades/izlādes laikā var norādīt uz lēnāku lādiņa pārneš, ko galvenokārt ietekmē lielais Na⁺ rādiuss, kas ir raksturīgs SIB sistemām [152,153].

3.3. tabula. Ekvivalentās shēmas pretestību vērtības (Ω cm²) Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūrām LIB un SIB sistēmās atkarībā no ciklu skaita.

Sistēma	Pretestība	Pirms ^a	Cikls							
			1	5	10	20	25	40	80	100
LIB	R _b	3,1	3,2	3,2	-	3,3	-	3,4	-	4,1
	R _{SEI}	-	350	76	-	70	-	68	-	56
	R _{ct}	190	173	50	-	23	-	28	-	24
SIB	R _b	11,1	9,5	6,3	4,9	-	4,9	-	6,4	6,8
	R _{SEI}	-	2787	3510	2280	-	1442	-	553	353
	R _{ct}	348	678	359	524	-	646	-	1158	1204

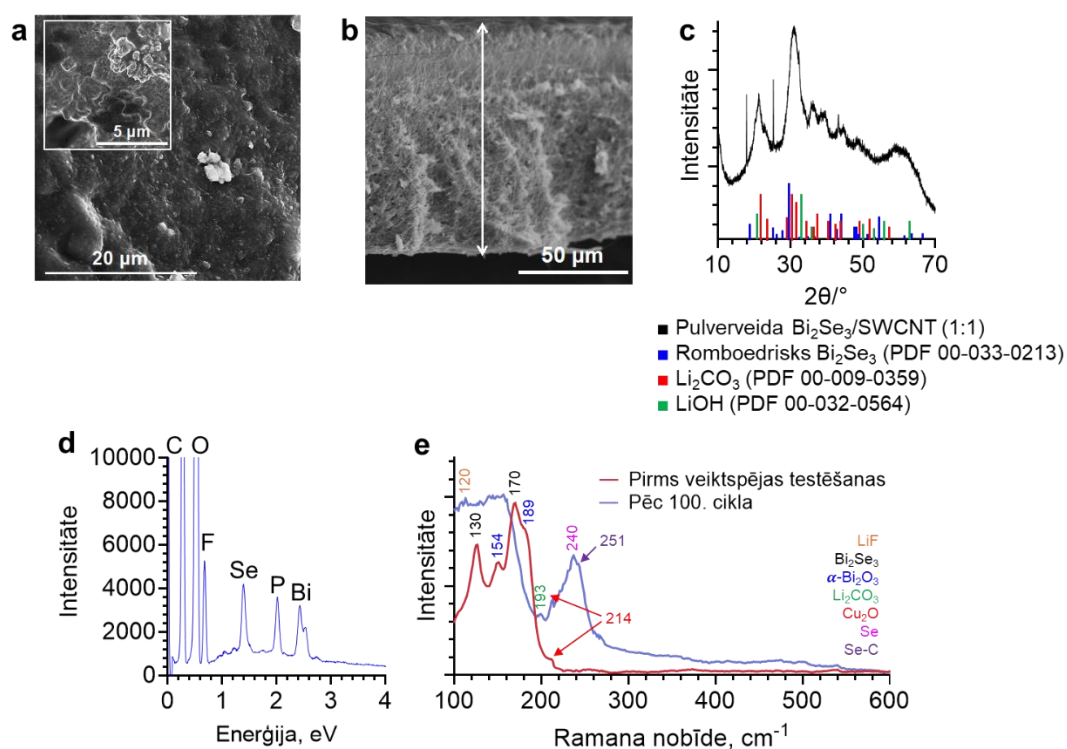
^aPretestību vērtības pirms veiktspējas testēšanas uzsākšanas

3.2.3. Heterostruktūru izmaiņu raksturošana pēc veiktspējas testēšanas

Pēc īstermiņa veiktspējas testēšanas (100 cikli, 0,1 A g⁻¹), CR2032 pusšūna tika izjaukta, lai izņemtu Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) anoda materiālu. Lai atbrīvotos no elektrolīta pārpalikumiem, elektroda virsma, tika ~3-4 reizēm izskalota ar izopropanolu un izžāvēta istabas temperatūrā (25 °C).

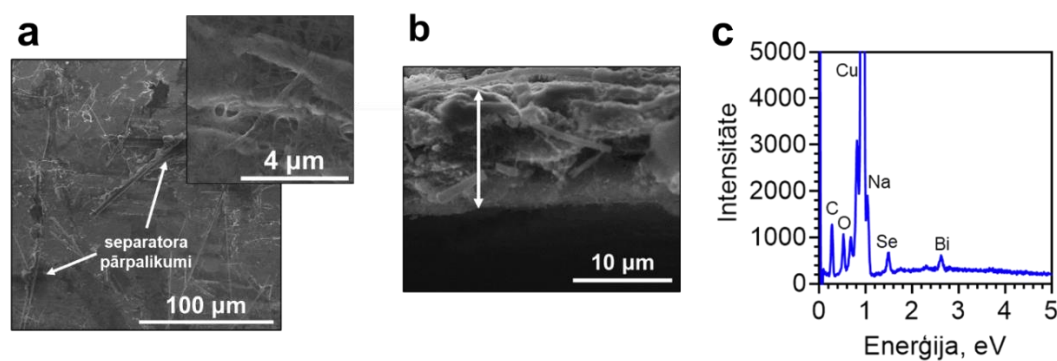
LIB sistēmas gadījumā var novērot, ka anoda materiāla virsma ir pārklāta ar amorfū plēvi, kas var liecināt par SEI slāņa klātbūtni (3.22.a att.). Turklāt, šķērsriezuma SEM attēls (3.22.b att.) norāda, ka SEI slānis ir izveidojies ne tikai uz elektroda virsmas, bet gan visā tā materiāla tilpumā, kas ir ļoti raksturīgs nanostrukturētiem elektroda materiāliem [154]. Iegūtā rentgendifrakcijas aina pulverveida Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) paraugam, vēl joprojām norāda uz romboedriskas Bi₂Se₃ formas (Kartītes Nr. PDF 00-033-0213) klātbūtni (3.22.c att.). Papildus var novērot intensīvus Li₂CO₃ (Kartītes Nr. PDF 00-009-0359) un LiOH (Kartītes Nr. PDF 00-032-0564) signālus, kas pierāda SEI slāņa klātbūtni. SEM-EDX spektra dati (3.22.d att.), liecina, ka pēc 100 ciklu garās veiktspējas testēšanas, Se/Bi atomārā attiecība (eksperimentāla – 1,57) vēl joprojām ir tuva teorētiskai (1,50), norādot uz labu Bi₂Se₃ stabilitāti. Savstarpēji salīdzinot iegūtos Ramana spektroskopijas (3.22.e att.) datus (pirms īstermiņa veiktspējas testēšanas un pēc 100. cikla) var novērot, ka spektra diapazonā no 100 līdz 170 cm⁻¹, izteiktu Bi₂Se₃ un Bi₂O₃ smaīļu vietās, pēc 100. cikla var novērot vairāku

smailu pārklāšanos. Diapazonā no 130 cm^{-1} līdz 170 cm^{-1} , var novērot plato apgabalu, kas var norādīt uz iespējamo kristāliskā Bi_2Se_3 un Bi_2O_3 joslu pārklāšanos. Savukārt, smaile pie 120 cm^{-1} , norāda uz LiF klātbūtni, kas ir vēl viens no SEI slāņa galveniem komponentiem. Analogiski var novērot arī Li_2CO_3 smaile pie 193 cm^{-1} , kas līdzvērtīgi tika pierādīts arī ar XRD analīzi (3.22.c att.). Papildus smailes pie $\sim 240\text{ cm}^{-1}$ un $\sim 251\text{ cm}^{-1}$ attiecīgi norāda uz Se un Se-C klātbūtni, tādējādi pierādot Se-C saišu veidošanos elektroda uzlādes/izlādes laikā. Doto Se-C saišu veidošanās kavē selēna šķīšanu elektrolītā un nodrošina labāku elektrovadāmību, kā rezultātā tiek palielināta uzlādes/izlādes kapacitāte (3.18.a att.) un arī kapacitātais ieguldījums (3.17.a att.). Papildus abu Ramana spektru gadījumos var novērot arī Cu_2O klātbūtni pie $\sim 214\text{ cm}^{-1}$, norādot uz vara strāvas kolektora pamatni.



3.22. attēls. Bi_2Se_3 /SWCNT (1:1) heterostruktūras morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums pēc īstermiņa veiktspējas testēšanas ($0,1\text{ A g}^{-1}$, 100 cikli) LIB sistēmā: **a** – SEM attēls (ielikumā – SEM attēls lielākā palielinājumā), **b** – šķērsgriezuma SEM attēls, **c** – rentģendifrakcijas aina, **d** – SEM-EDX spektrs, **e** – Ramana spektrs.

SIB sistēma. Analogiski kā LIB sistēmas gadījumā, arī šeit pēc veiktspējas testēšanas gan uz elektroda virsmas (3.23.a att.), gan visā tā tilpumā (3.23.b att.) var novērot amorfo SEI slāni. Turklāt, uz elektroda virsmas var novērot pārsveida daļiņas izmērā $\sim 20\text{-}120\text{ }\mu\text{m}$, kas ir separatora mikrošķiedras pārpalikumi. SEM-EDX spektrā (3.23.c att.) līdz ar Bi_2Se_3 klātbūtni (Bi, Se signāli), var novērot arī intensīvus Na un O signālus, tādējādi apstiprinot SEI slāņa klātbūtni (Na_2O).



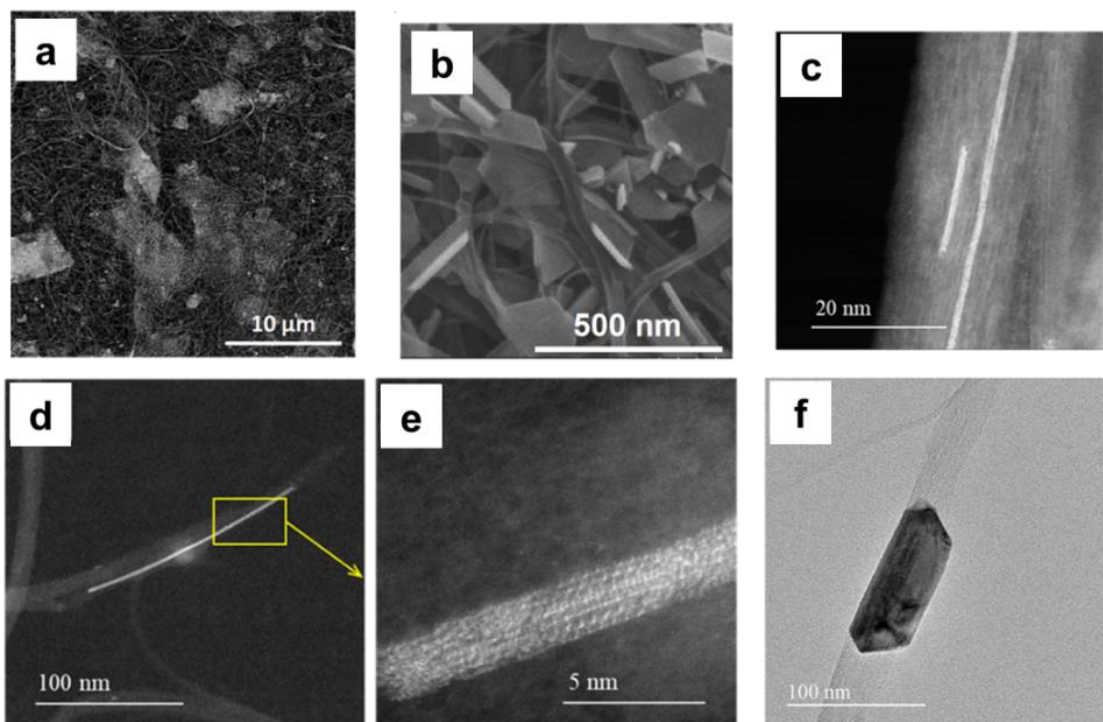
3.23. attēls. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūras morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums pēc īstermiņa veiktspējas testēšanas ($0,1 \text{ A g}^{-1}$, 100 cikli) SIB sistēmā: **a** – SEM attēls (ielikumā – SEM attēls lielākā palielinājumā), **b** – šķērsriezuma SEM attēls, **c** – SEM-EDX spektrs.

3.3. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru raksturošana pielietojumam LIB un SIB sistēmās

3.3.1. Morfoloģijas un ķīmiskā sastāva izvērtējums

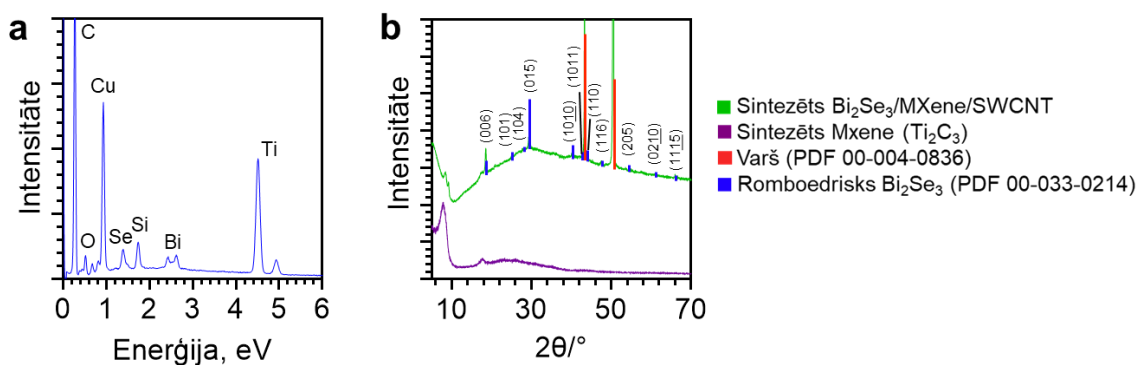
$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru sintēzei, tika izmantotas SWCNT ar diametru no 20 līdz 80 nm, kuru garums sastādīja līdz pat vairākiem mikrometriem. No iegūtiem SEM attēliem (3.24.a att.) var novērot, ka uz stikla pamatnes uzputinātai SWCNT/MXene (1:1) suspensijai netiek novērota MXene nanoplāksņu aglomerācija, bet gan to izkliede visā SWCNT saišķu tīklojumā, kas spēj nodrošināt lielāku elektroda virsmas laukumu, kā arī labāku elektrovadāmību. Tā kā SWCNT saišķiem ir lielāks īpatnējais elektroda virsmas laukums ($1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [155]) nekā MXene ($\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [156]), tad visticamāk, palielināts SWCNT saturs elektrodā spēj nodrošināt vēl lielāku īpatnējo elektroda virsmas laukumu.

Pēc Bi_2Se_3 sintēzes uz SWCNT/MXene tīklojuma var novērot, ka elektroda virsēja kārtā ir pārklāta ar nejauši orientētām Bi_2Se_3 nanoplāksnītēm, kuru izmērs sastādā no 100 līdz 500 nm (3.24.b att.). Turklāt, nanostrukturēts Bi_2Se_3 nepārklāj vienmērīgi SWCNT virsmu, bet gan to augšana notiek starp SWCNT saišķiem (3.24.c-e att.). Šāds augšanas mehānisms nodrošina nehomogēnu Bi_2Se_3 nanoplāksnīšu veidošanos, kas ar vienu malu ir cieši saistīts ar SWCNT saišķiem (3.24.f att.).



3.24. attēls. Sintezēto heterostruktūru morfoloģija: **a** – SEM attēls SWCNT/MXene (1:1) suspensijas maisījumam uz stikla pamatnes, **b** – SEM attēls $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrai, **c** – **e** – skenējošā transmisijas elektrona mikroskopa (STEM) attēli, kas ilustrē adatomu aglomerācijas sākumstadiju un Bi_2Se_3 nukleāciju uz SWCNT saišķa $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrai, **f** – transmisijas elektrona mikroskopa (TEM) attēls vienai Bi_2Se_3 nanoplāksnei uz SWCNT saišķa $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrai.

Iegūtie SEM-EDX spektra dati norāda uz Bi un Se signāliem, kā arī papildus var novērot Ti un C, kas ir attiecināmi uz MXene (Ti_3C_2) un SWCNT klātbūtni (3.25.a att.). Iegūtā rentgendifrakcijas aina apstiprina romboedrisko Bi_2Se_3 fāzi (Kartītes Nr. PDF 00-033-0214), kā arī norāda uz vara strāvas kolektora un MXene klātbūtni $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūrā (3.25.b att.).



3.25. attēls. Sintezētās $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūras ķīmiskā sastāva izvērtējums: **a** – SEM-EDX spektrs, **b** – rentgendifrakcijas aina.

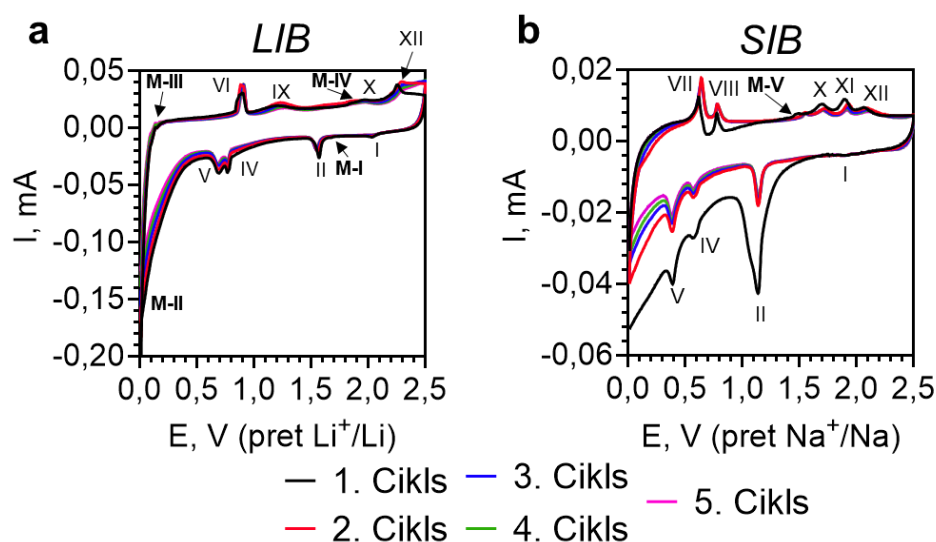
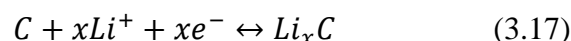
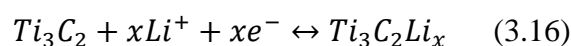
3.3.2. Elektroķīmisko procesu raksturošana LIB un SIB sistēmās

CV līknes ($0,01 - 2,50 \text{ V} / 0,1 \text{ mV s}^{-1}$) tika uzņemtas paraugiem ar vislabāko veiktspēju (3.31. att.), kam ir sekojošas $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{:MXene:SWCNT}$ masas attiecības: LIB – 1:1:2 (3.26.a att.), SIB – 2:1:1 (3.26.b att.). Abu bateriju sistēmu gadījumos var novērot, ka katodiskie (I, II, IV, V) un anodiskie (VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII) strāvas maksimumi ir analogiski ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{/SWCNT}$ heterostruktūru, norādot uz vienādiem elektroķīmiskiem procesiem (3.2.2. nodaļa). Tomēr līdz ar augstākminētiem strāvas maksimumiem, var novērot arī sekojoši jaunus maksimumus: LIB (M-I, M-II, M-III, M-IV), SIB (M-V).

LIB sistēmas (3.26.a att.) gadījumā nelielas intensitātes strāvas maksimumi M-I un M-IV, norāda uz iespējamo Li^+ reakciju (interkalācija/deinterkalācija) ar MXene (Ti_3C_2) (3.16) [157]. Šīs reakcijas klātbūtne, iespējams, var liecināt par to, ka neskatoties uz MXene nanoplāksņu pārklāšanu ar biezu Bi_2Se_3 slāni, Li^+ interkalācijas process MXene materiālā vēl joprojām tiek nodrošināts. Savukārt, strāvas maksimumi M-II un M-III, iespējams, norāda uz Li^+ interkalācijas/deinterkalācijas procesiem SWCNT materiālā (3.17) [158–160].

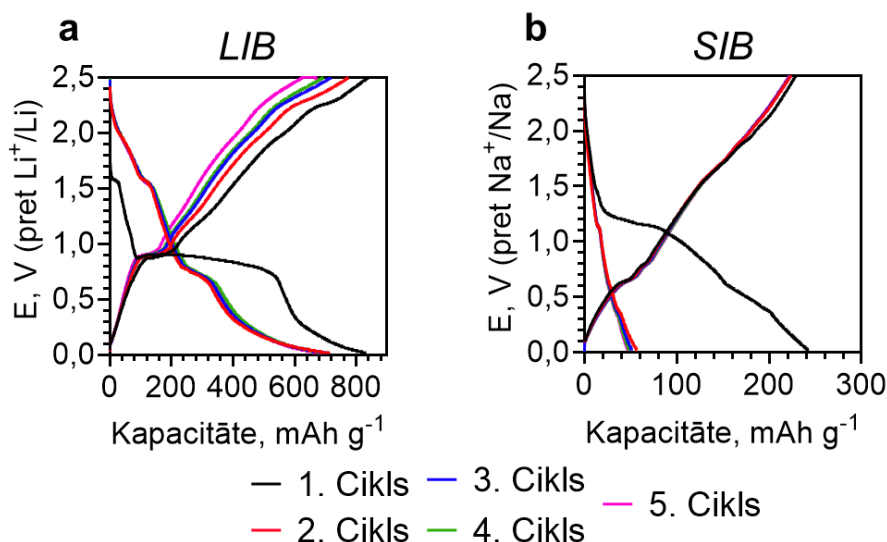
SIB sistēmā (3.26.b att.) papildus var novērot tikai vienu neapgrīzenisko strāvas maksimumu M-V, kas iespējams norāda Na^+ iesprūšanu [161,162] starp MXene nanoplāksnēm [163]. Dotā elektroķīmiskā reakcija ir nelabvēlīga, jo tā var izraisīt būtisku MXene agregāciju, ietekmējot Na^+ pārnēsi, kā rezultātā var ievērojami pasliktināties baterijas veiktspēja [86].

Līdzīgi kā $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{/SWCNT}$ heterostruktūras gadījumā, (3.13. att.) arī šeit var novērot strāvas maksimumu nobīdi (1. – 5. cikls) lielākā potenciāla virzienā, norādot uz iespējamo polarizācijas efektu [138] un strukturālām/teksturālām elektroda materiāla izmaiņām [139].



3.26. attēls. Cikliskās voltampērlīknes $\text{Bi}_2\text{Se}_3\text{/MXene/SWCNT}$ heterostruktūrām pirmo 5 uzlādes/izlādes ciklu laikā ar izvērzes ātrumu $0,1 \text{ mV s}^{-1}$: **a** – LIB sistēmas gadījumā (1:1:2) paraugam ($0,01 - 2,50 \text{ V}$ pret Li^+/Li), **b** – SIB sistēmas gadījumā (2:1:1) paraugam ($0,01 - 2,50 \text{ V}$ pret Na^+/Na).

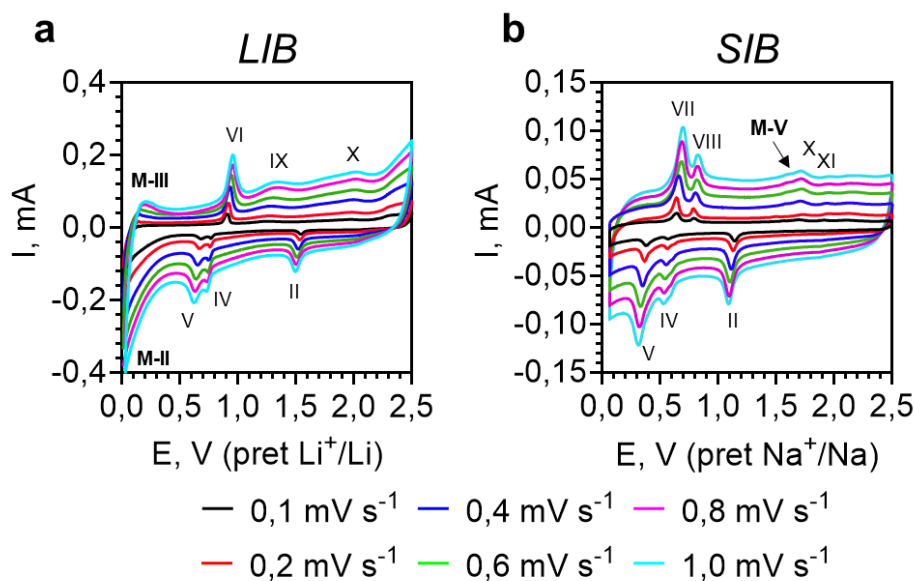
Uzņemto uzlādes/izlādes profilu (3.27. att.) līkņu plato potenciāli LIB un SIB sistēmām ir analogiski ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūrām (3.14. att.), kas attiecīgi saskan arī ar iegūtiem $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ CV līkņu datiem (3.26. att.). Tomēr kā galveno atšķirību var norādīt uz LIB sistēmas izlādes ($\sim 2,30$ V) un uzlādes ($\sim 2,00$ V) plato līkņu rajoniem, kas vienlaicīgi norāda uz Li^+ interkalācijas/deinterkalācijas procesiem ar Bi_2Se_3 (3.1) un MXene (3.16) materiāliem.



3.27. attēls. Uzlādes/izlādes profili $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūram pirmo 5 ciklu laikā pie strāvas blīvuma $0,1 \text{ A g}^{-1}$: **a** – LIB sistēmas gadījumā (1:1:2) paraugam (0,01 – 2,50 V pret Li^+/Li), **b** – SIB sistēmas gadījumā (2:1:1) paraugam (0,01 – 2,50 V pret Na^+/Na).

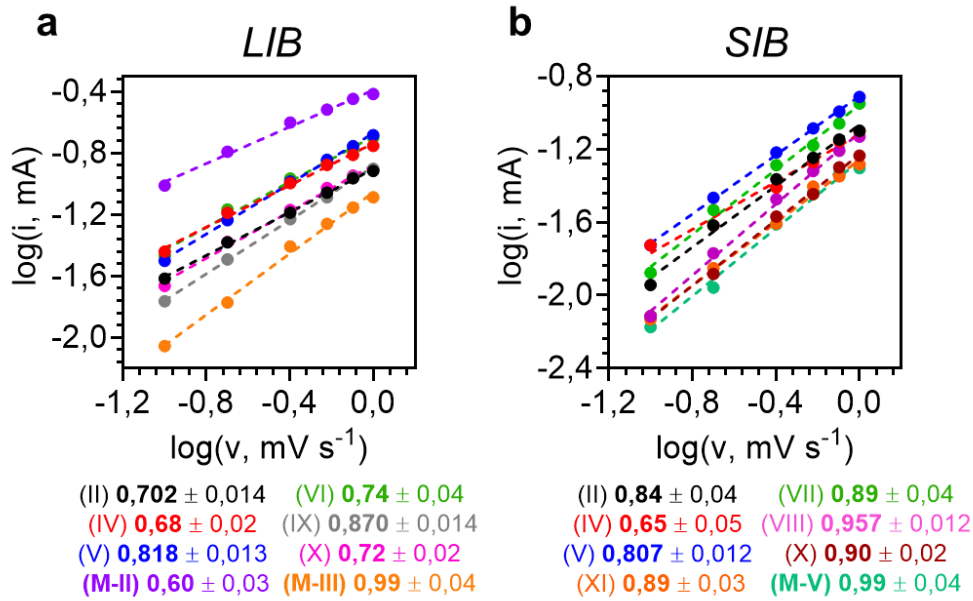
No uzņemtām CV līknēm izvēršes ātruma diapazonā $0,1 - 1,0 \text{ mV s}^{-1}$ (3.28. att.), tika noteikta $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru procesu dominējoša stadija pēc vienādojuma (3.9), sekojošām elektroķīmiskām reakcijām:

- LIB sistēma:** apmaiņas reakcija (II, X), intermetālisko savienojumu veidošanas reakcija (IV, V, VI), Li^+ saistīšanās ar $-\text{COOH}$ (IX), Li^+ interkalācija un deinterkalācija ar SWCNT (M-II, M-III);
- SIB sistēma:** apmaiņas reakcija (II, X, XI), intermetālisko savienojumu veidošanas reakcija (IV, V, VII, VIII), Na^+ iesprūšanu starp MXene (M-V).



3.28. attēls. Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostruktūru iegūtas cikliskās voltampērlīknes izvērse ātruma diapazonā 0,1 – 1,0 mV s⁻¹: **a** – LIB sistēmas gadījumā (0,01 – 2,50 V pret Li⁺/Li), **b** – SIB sistēmas gadījumā (0,01 – 2,50 V pret Na⁺/Na).

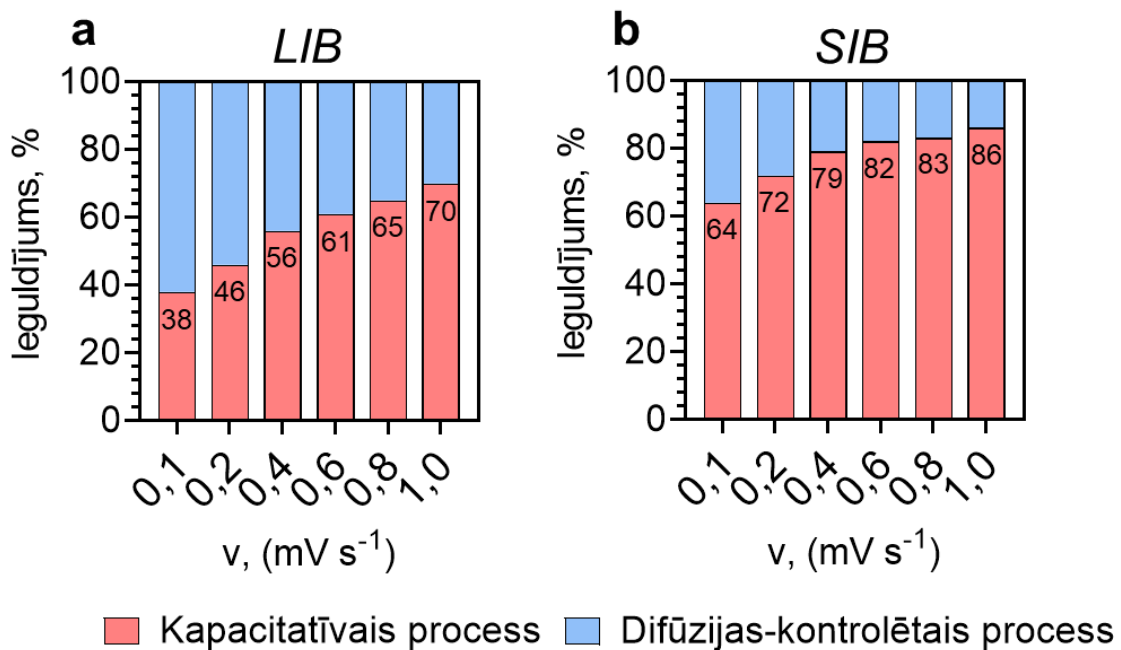
Li⁺/Na⁺ saistošiem procesiem ar Bi₂Se₃ (II, IV, V, VI, VII, VIII, X, XI) norāda uz būtisku kapacitatīvo procesu (pseido-kapacitāte un elektriskā dubultslāņa kapacitāte) ieguldījumu abu bateriju sistēmu gadījumos (3.29. att.): LIB ($b = 0,70 - 0,87$), SIB ($b = 0,65 - 0,96$). Līdzīga tendence tiek novērota arī LIB sistēmā ar SWCNT saistītiem procesiem (IX, M-II, M-III), norādot uz kapacitatīvo procesu klātbūtni uz SWCNT virsmas ($b = 0,60 - 0,99$) [142]. Savukārt, ar MXene saistītiem procesiem (LIB sistēma) dominējošā stadija netika aprēķināta, jo to strāvas smaile maksimumā ir nenozīmīga. Šis fakts, iespējams, var norādīt, ka MXene salīdzinājumā ar SWCNT darbojas kā tīrs kondensators, kas spēj nodrošināt visa anoda materiāla strukturālo stabilitāti. Taču SIB sistēmā Na⁺ iesprūšana starp MXene nanoplaksnēm (M-V) arī norāda uz būtisku kapacitatīvo procesu ieguldījumu ($b = 0,99$).



3.29. attēls. b-koeficientu noteikšana $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūram izmantojot funkcionālu sakarību $\log(i)=f(\log(v))$: **a** – LIB sistēmā paraugam (1:1:2), **b** – SIB sistēmā paraugam (2:1:1).

Procentuāli aprēķinātais difūzijas-kontrolēto/kapacitatīvo procesu ieguldījums pēc (3.10) vienādojuma, apstiprina kapacitatīvā procesa dominanci abu bateriju sistēmu gadījumos (3.30. att.). Gan LIB, gan SIB sistēmā var novērot sekojošu kapacitatīvo procesu ieguldījuma pieaugumu atkarībā no potenciāla izvērzes ātruma:

1. **LIB sistēmā:** no 38 % ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$) līdz 70 % ($1,0 \text{ mV s}^{-1}$);
2. **SIB sistēmā:** no 64 % ($0,1 \text{ mV s}^{-1}$) līdz 86 % ($1,0 \text{ mV s}^{-1}$).

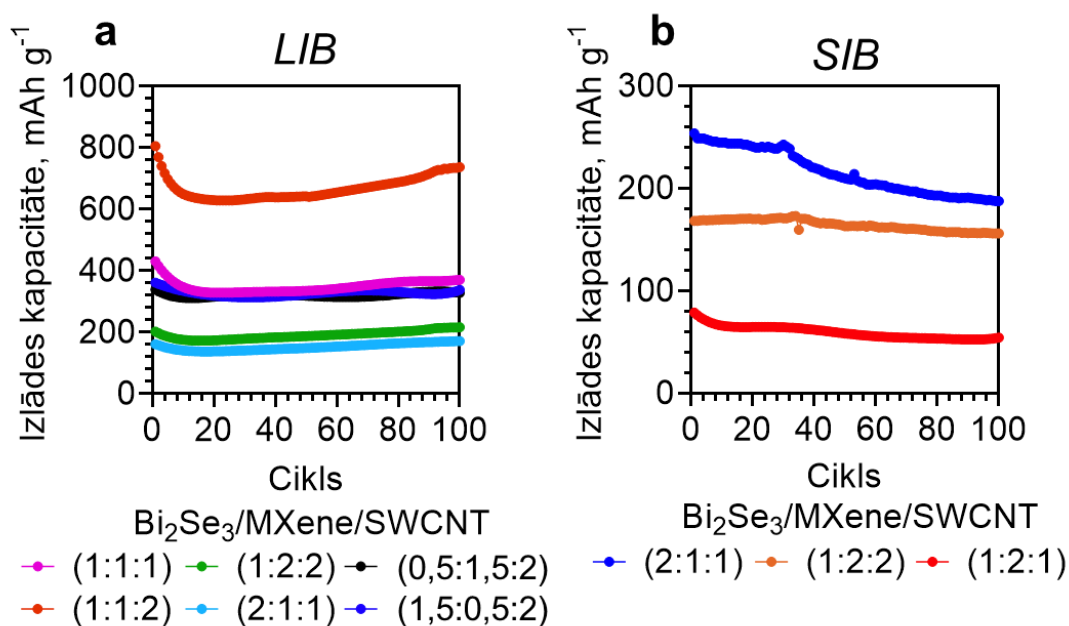


3.30. attēls. Kapacitatīvo un difūzijas-kontrolēto procesu ieguldījums (%) $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūram: **a** – LIB sistēmā paraugam (1:1:2), **b** – SIB sistēmā paraugam (2:1:1).

Īstermiņa GCD veiktspējas testēšana (100 cikli, $0,1 \text{ A g}^{-1}$) tika veikta sekojošiem $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūru $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MXene}:\text{SWCNT}$ masas attiecību paraugiem: LIB – (1:1:1, 1:2:2, 0,5:1,5:2, 1:1:2, 2:1:1, 1,5:0,5:2), SIB – (2:1:1, 1:2:2, 1:2:1).

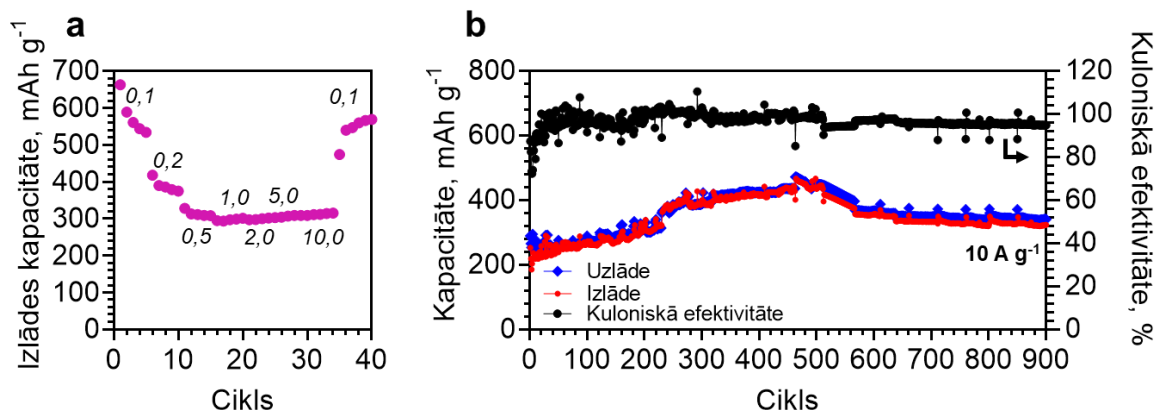
LIB sistēma (3.31.a att.). $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) uzrāda ~2-5 reizēm lielāku sākotnēju izlādes kapacitāti (806 mAh g^{-1}) nekā citu masu attiecību paraugi. Turklāt, (1:1:2) parauga sākotnējā izlādes kapacitāte ievērojami pārsniedz (~1,7-2,7 reizes) arī Bi_2Se_3 (491 mAh g^{-1}) [22], SWCNT (~ 300 mAh g^{-1}) [143] un MXene (Ti_3C_2) (~ 320 mAh g^{-1}) [94] teorētisko kapacitāšu vērtības. Tik ievērojami augsta sākotnējā izlādes kapacitāte, iespējams, tiek nodrošināta, pateicoties izteiktiem kapacitatīviem procesiem, līdzīgi kā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūras gadījumā (3.18.a att.). No 1. līdz 10. ciklam paraugam ar masas attiecību (1:1:2) var novērot pakāpenisku izlādes kapacitātes samazināšanos no 806 uz 651 mAh g^{-1} , norādot uz SEI slāņa izveidošanos [28] un tā tālāko stabilizācijas procesa ietekmi [141]. Līdzīgs kapacitātes kritums tiek novērots arī citu masu attiecību paraugiem. No 11. līdz 100. ciklam (1:1:2) paraugam pakāpeniski palielinās izlādes kapacitāte, kas norāda uz elektroda aktivācijas procesu (Se-C saišu izveidošanās), kas novērš Se šķīšanu elektrolītā, nodrošinot labāku elektrovadāmību, kā arī ievērojami palielina kapacitatīvo procesu ieguldījumu [145]. Visstraujākais izlādes kapacitātes pieaugums tiek novērots tieši (1:1:2) paraugam, kas iespējams ir saistīts ar relatīvi augstu SWCNT saturu paraugā. Turklāt, citu masu attiecību paraugiem izlādes kapacitātes pieaugums ir nebūtisks. Pēc 100. cikla (1:1:2) paraugam novēro visaugstāko izlādes kapacitāti (738 mAh g^{-1}), kas ir ~2-7 reizēm lielāka nekā citu masu attiecību paraugiem: 371 mAh g^{-1} (1:1:1), 217 mAh g^{-1} (1:2:2), 172 mAh g^{-1} (2:1:1), 329 mAh g^{-1} (0,5:2:1,5), 338 mAh g^{-1} (1,5:2:0,5). Savstarpēji salīdzinot pārējo masu attiecību kombinācijas, var secināt, ka pārmērīgs Bi_2Se_3 saturs elektroda materiālā var izraisīt būtiskas tilpuma izmaiņas, kā rezultātā ievērojami samazinās kapacitāte un izmainās elektroda struktūra. Savukārt, palielinot MXene un/vai $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ saturu, tas var izraisīt savstarpēju salipšanu, kā arī ievērojami samazina aktīvā materiala (Bi_2Se_3) saturu, negatīvi ietekmējot LIB sistēmas veiktspēju. Šie augstākminētie faktori tiek apstiprināti, savstarpēji salīdzinot dažādu masu attiecību paraugus.

SIB sistēmas gadījumā (3.31.b att.), paraugs ar masas attiecību (2:1:1) uzrāda visaugstāko veiktspēju nekā pārējas izanalizētas masas attiecības. Turklāt, svarīgi ir piebilst, ka LIB sistēmā paraugs (2:1:1) uzrādā viszemāko veiktspēju, starp pārējo masas attiecību paraugiem. Salīdzinot sākotnējās izlādes kapacitātes vērtības, (2:1:1) paraugam tā ir ~1,5-3,0 reizēm augstāka (254 mAh g^{-1}). Turpmākās veiktspējas testēšanas laikā var novērot, ka visu masu attiecību paraugiem izlādes kapacitāte samazinās 100 ciklu garumā, kas iespējams ir saistīts gan ar elektrolīta sadalīšanos, gan ar SEI slāņa degradāciju. Pēc 100. cikla paraugs (2:1:1) sasniedz 188 mAh g^{-1} augstu kapacitāti, kas ir ~15-70 % lielāka nekā pārējām masas attiecību paraugiem. Salīdzinājumā ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1), $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (2:1:1) heterostruktūra uzrāda zemāku veiktspēju. Galvenokārt, tas var būt saistīts ar Na^+ iesprūšanas procesu starp MXene nanoplāksnēm, kas izraisa MXene agregāciju, ierobežojot jonu pārnesei elektrodā [86]. To labi pierāda paraugs (1:2:1), kam ir visaugstākais MXene saturs, kā arī viszemākā veiktspēja 100 ciklu garumā.



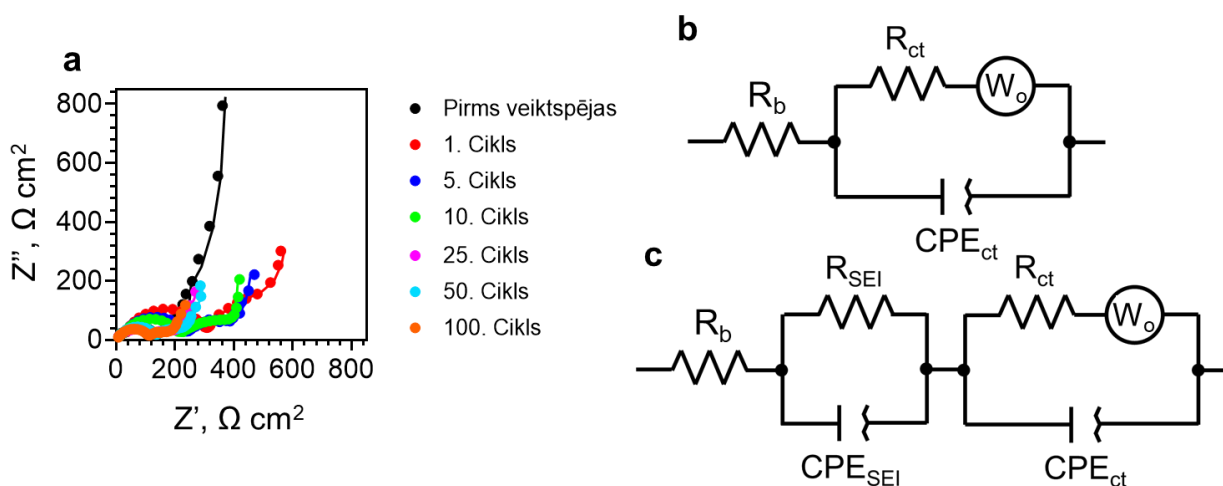
3.31. attēls. Galvanostatiskās uzlādes/izlādes (GCD) īstermiņa veiktspējas mērījumi $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūram ar dažādām $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MXene}:\text{SWCNT}$ masu attiecībām 100 ciklu garumā ar strāvas blīvumu $0,1 \text{ A g}^{-1}$: **a** – LIB sistēma, **b** – SIB sistēma.

Tā kā LIB sistēmas gadījumā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūra ar masas attiecību (1:1:2) uzrādīja vislabāko veiktspēju, tad attiecīgi tika veikta papildus ilgtermiņa GCD veiktspējas testēšana un ātrumspejas analīze. Paraugam ar masas attiecību (1:1:2) var novērot augstu un stabilu izlādes kapacitāti ($306 \pm 6 \text{ mAh g}^{-1}$) strāvas blīvuma diapazonā $0,1-10,0 \text{ A g}^{-1}$ (3.32.a att.). Ilgtermiņa veiktspējas testēšanas rezultāti (1:1:2) paraugam (3.32.b att.) uzrāda augstu veiktspēju 900 ciklu garumā pie augsta strāvas blīvuma ($10,0 \text{ A g}^{-1}$). Acīmredzami, ka šī veiktspēja ir ievērojami augstāka nekā īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā, kas var būt saistīts ar būtisku kapacitatīvo procesu pieaugumu tieši pie lielākām strāvas blīvuma vērtībām. No 1. līdz 3. ciklam var novērot pakāpenisku kapacitātes kritumu no 252 mAh g^{-1} uz 185 mAh g^{-1} . Taču tālākas veiktspējas testēšanas laikā seko straujš kapacitātes pieaugums līdz pat 465. ciklam sasniedzot 460 mAh g^{-1} . Līdzīgi kā īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā, straujš kapacitātes pieaugums ir saistīts ar elektroda aktivācijas procesu (Se-C saišu veidošanās uz SWCNT virsmas). No 465. līdz 690. ciklam var novērot kapacitātes kritumu no 433 mAh g^{-1} uz 330 mAh g^{-1} , norādot uz elektroda aktivācijas beigām un uz iespējamo anoda materiāla degradāciju. Pēc 690. cikla uzlādes/izlādes kapacitātes vērtības paliek praktiski nemainīgas, kā rezultātā tās sasniedz 320 mAh g^{-1} pēc 900. cikla. Kuloniskā efektivitāte ir tuva 100 %, norādot uz augstu anoda materiāla stabilitāti un uzlādes/izlādes procesu apgriezeniskumu.



3.32. attēls. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūras veiktspējas testēšana LIB sistēmā: **a** – ātrums spējas analīze strāvas blīvuma diapazonā $0,1 - 10,0 \text{ A g}^{-1}$ (40 cikli), **b** – ilgtermiņa GCD veiktspējas testēšana pie strāvas blīvuma 10 A g^{-1} (900 cikli).

Iegūto EIS hodogrāfu līknes (1:1:2) paraugam LIB sistēmā (3.33.a att.) pirms un īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā (1., 5., 10., 25., 50. un 100. cikls.) var tikt aprakstītas pēc 3.33.b,c attēla redzamajām ekvivalentām slēguma shēmām, kas ir analogiskas ar $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūras gadījumu. (3.21.c,d att.).



3.33. attēls. Elektroķīmiskās impedances spektroskopijas rezultāti $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrām LIB sistēmā pirms īstermiņa veiktspējas testēšanas un tā laikā: **a** – Nikvista diagramma, **b** – ekvivalentā slēguma shēma pirms īstermiņa veiktspējas uzsākšanas, **c** – ekvivalentā slēguma shēma īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā.

Pretestību (R_b , R_{SEI} , R_{ct}) vērtības tika aprēķinātas pēc Simpleksa algoritma (3.4. tabula). Visu 100 ciklu garumā var novērot, ka R_b pretestību vērtības ir vienas kārtas robežās ($10,7 \pm 1,8 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$), norādot uz augstu elektrolīta stabilitāti. Līdzīgi kā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūru gadījumā (3.3. tabula), arī šeit 100 ciklu garumā tiek novērota R_{ct} vērtību samazināšanās no $465 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ (1. cikls) līdz $92 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ (100. cikls), kas var būt saistīts ar elektroda aktivācijas procesu (piem., Se-C saišu veidošanās uz SWCNT virsmas). Savukārt, R_{SEI} vērtības 100 ciklu garumā samazinās no $291 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ (1. cikls) līdz $152 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ (100. cikls), norādot uz nebūtisku SEI slāņa degradāciju.

3.4. tabula. Ekvivalentās shēmas pretestību vērtības ($\Omega \text{ cm}^2$) $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrām LIB sistēmā atkarībā no ciklu skaita.

Pretestība	Pirms ^a	Cikls					
		1	5	10	25	50	100
R_b	15,5	13,7	11,3	11,2	10,1	9,6	8,3
R_{SEI}	-	291	231	199	158	160	152
R_{ct}	135	465	317	263	116	97	92

^aPretestību vērtības pirms elektroķīmisko mērījumu uzsākšanas

3.4. Pētīto anodmateriālu veiktspējas savstarpējs salīdzinājums

LIB sistēma. Bi_2Se_3 plānām kārtiņām veiktspējas testēšanas rezultāti ($\sim 0,2 \text{ A g}^{-1}$), izmantojot ūdens elektrolītu (5 M LiNO_3), uzrāda par $\sim 85\text{-}90 \%$ zemāku izlādes kapacitāti nekā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrām (3.5.tabula). Tas galvenokārt var būt saistīts ar ūdens elektrolīta izmantošanas ierobežojumiem (ūdens sadalīšanās potenciāla diapazons u.c.) [13,14]. Salīdzinot ar citiem pētījumiem par anoda materiāliem organiskajos elektrolītos (Bi_2Se_3 ar mikrostienīšu un ziedveida struktūru), var secināt, ka Bi_2Se_3 plānām kārtiņām pie salīdzinoši lielāka strāvas blīvuma ir gandrīz līdzīga izlādes kapacitāte. Turklāt, Bi_2Se_3 organiskajos elektrolītos zema veiktspēja galvenokārt var būt saistīta ar selēna šķīdību, kas negatīvi ietekmē materiāla struktūras stabilitāti. Savukārt, litija ūdens elektrolītā, netiek novērota būtiska selēna šķīdība (3.1.3. nodaļa), tādējādi uzrādot augstu Bi_2Se_3 plāno kārtiņu strukturālo stabilitāti. Kopumā salīdzinot un izvērtējot Bi_2Se_3 plāno kārtiņu veiktspēju var secināt, ka dotais materiāls var būt perspektīvs anoda elektrods LIB sistēmā litija ūdens elektrolītā.

Īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā ($0,1 \text{ A g}^{-1}$) 100 ciklu garumā, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūrai var novērot par $\sim 30 \%$ augstāku izlādes kapacitāti (738 mAh g^{-1}) nekā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) (523 mAh g^{-1}). Tik salīdzinoši augsta veiktspēja galvenokārt ir sasniedzama, pateicoties MXene (Ti_3C_2) klātbūtnei paraugā, kas nodrošina gan materiāla augsto strukturālo stabilitāti, gan ievērojami palielina kapacitatīvo procesu ietekmi, kas veicina ātrāku $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ elektroda aktivāciju uzlādes/izlādes laikā. Savstarpēji salīdzinot ar citu zinātnieku pētīto anodu materiālu īstermiņa veiktspēju var novērot, ka Bi_2Se_3 uz oglekļa allotropa bāzes modifikācijas ($\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{grafēns}$, $\text{CNTs}@C@Bi_2\text{Se}_3$) ir par $\sim 62\text{-}88 \%$ augstāka izlādes kapacitāte nekā Bi_2Se_3 (mikrostienīšu un ziedveida struktūrai). Turklāt, svarīgi ir piebilst, ka $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{grafēna}$ un $\text{CNTs}@C@Bi_2\text{Se}_3$ elektrodi ir pagatavoti mehāniskā maisījuma formā. Savukārt, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) un $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūru veiktspēja īstermiņa testēšanas laikā ir par $\sim 18\text{-}73 \%$ augstāka nekā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{grafēnam}$ un $\text{CNTs}@C@Bi_2\text{Se}_3$. Ilgtermiņa veiktspējas testēšana pie lielākām strāvas blīvuma vērtībām un ilgākā uzlādes/izlādes laikā, abu pētīto heterostruktūru materiāli uzrāda par $\sim 24\text{-}78 \%$ augstāku izlādes kapacitāti nekā $\text{CNTs}@C@Bi_2\text{Se}_3$. Turklāt, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) pie ievērojami augstas strāvas blīvuma vērtības (10 A g^{-1}), 900 ciklu garumā uzrāda augstu un stabilu veiktspēju, demonstrējot doto anoda materiālu stabilu darbību LIB sistēmā pie intensīvākā uzlādes/izlādes režīma. Salīdzinot $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) un

Bi₂Se₃/MXene/SWCNT (1:1:2) heterostruktūru veiktspēju ar citu autoru pētītiem anoda materiāliem var secināt, ka dotie anoda materiāli var būt perspektīvi pielietojumam LIB sistēmās.

3.5. tabula. Izlādes kapacitāšu vērtību salīdzinājums ar literatūrā aprakstītiem anoda materiāliem LIB sistēmās.

Anods	Īstermiņa veiktspēja		Ilgtermiņa veiktspēja		Atsauce
	Strāvas blīvums	Izlādes kapacitāte	Strāvas blīvums	Izlādes kapacitāte	
Bi ₂ Se ₃ plānās kārtiņas ^a	~0,2 A g ⁻¹ (1 C)	79 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Netika veikts		
Bi ₂ Se ₃ /SWCNT (1:1)	0,1 A g ⁻¹	523 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	2 A g ⁻¹ 5 A g ⁻¹	1080 mAh g ⁻¹ 809 mAh g ⁻¹ (500 cikli)	Dotais pētījums
Bi ₂ Se ₃ /MXene/SWCNT (1:1:2)	0,1 A g ⁻¹	738 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	10 A g ⁻¹	320 mAh g ⁻¹ (900 cikli)	
Bi ₂ Se ₃ mikrostienīši	0,05 A g ⁻¹	55 mAh g ⁻¹ (50 cikli)	Nav norādīts		[20,164]
Bi ₂ Se ₃ /grafēns	0,05 A g ⁻¹	205 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Nav norādīts		[20,25]
CNTs@C@Bi ₂ Se ₃	0,1 A g ⁻¹	431 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	1 A g ⁻¹	243 mAh g ⁻¹ (300 cikli)	[28]
Bi ₂ Se ₃ ziedveida struktūra	0,1 A g ⁻¹	77 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Nav norādīts		[28]

^aVeiktspēja mērīta izmantojot litija ūdens elektrolītu (5 M LiNO₃)

SIB sistēma. Bi₂Se₃ plānās kārtiņas nātrija ūdens elektrolītā (1 M NaNO₃) uzrāda ievērojami zemāku izlādes kapacitāti salīdzinājumā ar pētītām heterostruktūram un citiem anoda materiāliem SIB sistēmā. Tik zema veiktspēja galvenokārt ir saistīta ar būtisku anoda materiāla degradāciju, ko izraisa lielais Na⁺ rādiuss interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā (3.1.2. nodaļa) [89,90].

Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūra īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā uzrāda par ~24 % augstāku izlādes kapacitāti nekā Bi₂Se₃/MXene/SWCNT (2:1:1). Salīdzinājumā ar LIB sistēmu (3.3. tabula), SIB gadījumā MXene klātbūtne anoda materiālā pasliktina uzlādes/izlādes veiktspēju, kas ir saistīts ar Na⁺ iesprušānu starp MXene nanoplāksnēm, izraisot to agregāciju [86]. Savstarpēji salīdzinot Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūras īstermiņa veiktspēju ar citiem zinātnieku pētītiem anoda materiāliem, tad tā izlādes kapacitāte ir par ~11-82 % augstāka nekā Bi₂Se₃, Bi₂S₃ un Bi₂Se₃/MXene gadījumos. Turklāt, var novērot, ka īstermiņa veiktspējas testēšanas laikā Bi₂Se₃/Bi₂O₃ izlādes kapacitāte ir par ~20 % augstāka nekā Bi₂Se₃/SWCNT (1:1). Taču ir svarīgi piebilst, ka salīdzinājumā ar ilgtermiņa veiktspējas testēšanas rezultātiem, Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūrai ir neabšaubāmi labāka veiktspēja, jo pie ievērojami augstāka strāvas blīvuma (5 A g⁻¹) spēj nodrošināt līdz pat 120 mAh g⁻¹ (400. cikls) augstu izlādes kapacitāti nekā Bi₂O₃/Bi₂Se₃ gadījumā (310 mAh g⁻¹, 100 cikli, 1 A g⁻¹). Tādējādi savstarpēji salīdzinot pētīto anodu veiktspēju var secināt, ka Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostruktūras materiāls var būt perspektīvs kā anods SIB sistēmā.

3.6. tabula. Izlādes kapacitāšu vērtību salīdzinājums ar literatūrā aprakstītiem anoda materiāliem SIB sistēmā.

Anods	Īstermiņa veiktspēja		Ilgtermiņa veiktspēja		Atsauce
	Strāvas blīvums	Izlādes kapacitāte	Strāvas blīvums	Izlādes kapacitāte	
Bi ₂ Se ₃ plānās kārtiņas ^a	~0,2 A g ⁻¹ (1 C)	1,2 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Netika veikts		
Bi ₂ Se ₃ /SWCNT (1:1)	0,1 A g ⁻¹	247 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	5 A g ⁻¹	120 mAh g ⁻¹ (400 cikli)	Dotais pētījums
Bi ₂ Se ₃ /MXene/SWCNT (2:1:1)	0,1 A g ⁻¹	188 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Netika veikts		
Bi ₂ Se ₃ /Bi ₂ O ₃	0,1 A g ⁻¹	310 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	1 A g ⁻¹	243 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	[72]
Bi ₂ Se ₃	0,1 A g ⁻¹	45 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Nav norādīts		[72]
Bi ₂ S ₃	0,5 A g ⁻¹	110 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Nav norādīts		[165]
Bi ₂ S ₃ /MXene	0,5 A g ⁻¹	220 mAh g ⁻¹ (100 cikli)	Nav norādīts		[165]

^aVeiktspēja mērīta izmantojot nātrija ūdens elektrolītu (1 M NaNO₃)

Secinājumi

1. Bi_2Se_3 plānās kārtiņas litija ūdens elektrolītā (5 M LiNO_3) demonstrē augstāku elektroķīmisko veiktspēju salīdzinājumā ar nātrija ūdens elektrolītu (1 M NaNO_3), ko nodrošina pirmo 5 ciklu laikā izveidojies stabils SEI slānis, kas nodrošina ātru Li^+ transportu interkalācijas/deinterkalācijas procesu laikā. Litija ūdens elektrolīta gadījumā, pēc 100. cikla pie 1 C ($\sim 0,2 \text{ A g}^{-1}$) Bi_2Se_3 plānās kārtiņas uzrāda augstu kapacitāti (79 mAh g^{-1}) ar 73 % Kulonisko efektivitāti salīdzinājumā ar nātrija ūdens elektrolītu (kapacitāte – $1,2 \text{ mAh g}^{-1}$, Kuloniskā efektivitāte – 69 %). Šie rezultāti parāda, ka Bi_2Se_3 plānās kārtiņas var būt kā potenciāls anoda materiāls litija jonu bateriju (LIB) sistēmā ūdens elektrolītā.
2. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostruktūras ar masas attiecību (1:1) uzrāda līdz pat 523 mAh g^{-1} un 247 mAh g^{-1} augstu izlādes kapacitāti (100 cikli, $0,1 \text{ A g}^{-1}$) attiecīgi LIB un nātrija jonu bateriju (SIB) sistēmās. Turklāt, LIB sistēmā izlādes kapacitāte ievērojami pārsniedz atsevišķu komponentu (Bi_2Se_3 , SWCNT) teorētisko kapacitāšu vērtības. Pie lielākiem strāvas blīvumiem $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostruktūra uzrāda augstu un stabilu veiktspēju (LIB – 1080 mAh g^{-1} , 2 A g^{-1} / 809 mAh g^{-1} , 5 A g^{-1} (500 cikli); SIB – 243 mAh g^{-1} , 5 A g^{-1} (400 cikli)), sasniedzot Kulonisko efektivitāti līdz pat $\sim 100 \%$.
3. LIB sistēmā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostruktūra ar masas attiecību (1:1:2) uzrāda par $\sim 30 \%$ augstāku veiktspēju nekā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1), nodrošinot līdz pat 739 mAh g^{-1} ($0,1 \text{ A g}^{-1}$, 100 cikli) augstu izlādes kapacitāti. Pie ievērojami augstākas strāvas blīvuma (10 A g^{-1}), $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostruktūra spēj sasniegt līdz pat 320 mAh g^{-1} (900 cikli) augstu izlādes kapacitāti ar $\sim 100 \%$ Kulonisko efektivitāti. Tik ievērojami augsta veiktpēja norāda uz to, ka MXene (Ti_3C_2) klātbūtne heterostruktūras materiālā būtiski palielina kapacitatīvo procesa ieguldījumu, kā arī nodrošina papildus lādiņa vietas uzlādes/izlādes laikā. Savukārt, SIB sistēmā MXene klātbūtne heterostruktūrā uzrāda par $\sim 24 \%$ zemāku veiktspēju nekā $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) gadījumā, kam galvenais faktors var būt saistīts ar Na^+ iesprūšanu starp MXene nanoplāksnēm, tādējādi izraisot to agregāciju.

Pateicības

Izsaku vislielāko pateicību maniem promocijas darba zinātniskajiem vadītājiem profesoram *Dr. chem. Donātam Ertam* un profesoram *Dr. chem. Arturam Vīksnam* par ieguldīto laiku, milzīgu atbalstu, vērtīgiem ieteikumiem un konstruktīvajiem padomiem visa promocijas darba tapšanas laikā.

Vēlos pateikt milzīgu paldies visiem saviem kolēģiem no Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūta, it īpaši, *Dr. phys. Janai Andžānei*, *Dr. phys. Raimondam Meijam* un *Dr. chem. Yelyzavetai Rublovai* par sadarbību, radošām idejām, atbalstu un pieredzi gan projekta, gan promocijas darba tapšanas laikā. Es esmu pateicīgs par unikālu iespēju piedalīties un attīstīties strādājot ERAF projektā “Inovatīvu bez-saistvielas anodu elektrodu izveide litija jonu baterijām”, identifikācijas Nr. 1.1.1.1/19/A/139.

Liels paldies Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedras kolektīvam par atbalstu, motivēšanu, kā arī aizraujoši pavadītu laiku. Īpaši vēlos pateikties *Mg.chem. Zentai Balcerbulei* par to, ka saskatīja manī potenciālu un atbalstīja mani no bakalaura darba izstrādes laika.

Nobeigumam vēlos izteikt pateicību savai ģimenei (mammai **Helēnai Pizikai**, tētim **Oļegam Lazarenko**) par neizsakāmu ticību maniem spēkiem, atbalstu, uzmundrinājumu un palīdzību visos dzīves apstākļos. Vēlos pateikties arī tuviniekiem (tantei **Nadeždai Pizikai**, onkulim **Valērijam Pizikam**), draudzenei (**Sofijai Golubovai**) par atbalstu, sapratni un morālo palīdzību.



**UNIVERSITY OF
LATVIA**

INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS

VITĀLIJS LAZARENKO

**ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF Bi_2Se_3
HETEROSTRUCTURES AS ANODE IN LITHIUM AND
SODIUM ION BATTERIES**

DOCTORAL THESIS (COLLECTION OF SCIENTIFIC ARTICLES)

Submitted for the degree of Doctor of Sciences (Ph.D.) in Natural
Sciences (in the field of Chemistry)
Subfield of Analytical Chemistry

Riga, 2024

The Doctoral Thesis was carried out at the Institute of Chemical Physics and the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Latvia from 2020 to 2024.



**UNIVERSITY
OF LATVIA**

This work was supported by:

- 1) European Regional Development Fund Project (ERDF) “Development of innovative binder-free anode electrodes for Li-ion batteries” No. 1.1.1.1/19/A/139.
- 2) European Social Fund grant “Strengthening of the capacity of doctoral studies at the University of Latvia within the framework of the new doctoral model” No. 8.2.2.0/20/I/006.

NATIONAL
DEVELOPMENT
PLAN 2020



EUROPEAN UNION
European Regional
Development Fund

INVESTING IN YOUR FUTURE

The Thesis contains a Summary in Latvian and English and five scientific articles.

The form of the Doctoral Thesis is the collection of scientific articles in Chemistry, Analytical Chemistry.

Supervisors:

prof., *Dr. chem.* **Donāts Erts** (UL ICP)

prof., *Dr. chem.* **Arturs Viksna** (UL FC)

Reviewers:

4) *Dr. chem.* **Agris Bērziņš** (University of Latvia)

5) *Dr. chem.* **Baiba Turovska** (Latvian Institute of Organic Synthesis)

6) *Habil. Dr.* **Arūnas Ramanavičius** (Vilnius University)

The Thesis will be defended in a public session of the Promotional Committee of Chemistry, University of Latvia at 14:00 on September 12, 2024, at the University of Latvia, Academic Centre for Natural Sciences, Riga, Jelgavas Street 1.

The Thesis are available at the Library of the University of Latvia, Raina Blvd. 19, Riga.

University of Latvia Promotional Committee of Chemistry:

chairman: _____ / prof., *Dr. chem.* **Edgars Sūna** /
(signature)

secretary: _____ / asoc. prof., *Dr. chem.* **Vita Rudoviča** /
(signature)

© University of Latvia, 2024

© Vitālijs Lazarenko, 2024

Abstract

In the framework of the Doctoral thesis, the electrochemical characterization of Bi_2Se_3 thin films, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$, and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures were carried out to investigate their potential use as anode materials for lithium (LIB) and sodium (SIB) ion batteries. For the first time, electrochemical characterization of synthesized Bi_2Se_3 thin films was tested for LIB and SIB systems using aqueous electrolytes. In addition, a new type of binder-free heterostructure anode materials was developed based on Bi_2Se_3 , SWCNT, and MXene components ($\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$), exhibiting improved physical and electrochemical properties. The electrochemical characterization of synthesized heterostructures was carried out in LIB and SIB systems using non-aqueous electrolytes. Multiple heterostructures were synthesized with different material component mass ratios (Bi_2Se_3 , SWCNT, MXene) to find the best anode material with the highest performance. The results of this work demonstrated the perspective use of Bi_2Se_3 thin films in the LIB system (aqueous electrolyte media) exhibiting high performance during battery charge/discharge processes. Currently, synthesized heterostructure materials showed significantly higher performance than well-known anode materials, demonstrating their potential use in LIB and SIB systems.

Keywords: lithium-ion batteries, sodium-ion batteries, anode materials, bismuth selenide (Bi_2Se_3), single-walled carbon nanotubes (SWCNT), MXene (Ti_3C_2), nanostructuring, electrochemical characterization, battery performance

Contents

Abstract	64
Abbreviations	66
Introduction	67
List of publications	70
1. Research background	73
1.1. The characterization of lithium and sodium ion batteries.....	73
1.2. The characterization, interaction, and application of bismuth selenide (Bi_2Se_3), carbon nanotubes (CNT), and MXene composites.....	75
2. Experimental section	79
2.1. The synthesis of Bi_2Se_3 and their heterostructures	79
2.2. The electrochemical characterization of synthesized anode materials	80
2.2.1. The characterization of electrochemical cell.....	80
2.2.2. The description of electrochemical equipment	81
2.3. The characterization of the morphology and chemical composition of anode materials.	81
3. Results and discussion	82
3.1. The characterization of nanostructured Bi_2Se_3 thin films in lithium and sodium aqueous electrolytes	82
3.1.1. The analysis of morphology and chemical composition.....	82
3.1.2. The characterization of electrochemical processes in the lithium and sodium aqueous electrolytes.....	83
3.1.3. The characterization of the changes of Bi_2Se_3 thin films after the electrochemical processes.....	90
3.2. The characterization of Bi_2Se_3 /SWCNT heterostructures as anodes in the LIB and SIB systems.	91
3.2.1. The analysis of morphology and chemical composition.....	91
3.2.2. The characterization of electrochemical processes in the LIB and SIB systems	93
3.2.3. The characterization of the changes of heterostructure after the short-term cycling performance.....	103
3.3. The characterization of Bi_2Se_3 /MXene/SWCNT heterostructures as anodes in the LIB and SIB systems	105
3.3.1. The analysis of morphology and chemical composition.....	105
3.3.2. The characterization of electrochemical processes in the LIB and SIB systems	106
3.4. The performance comparison of the studied anode materials	114
Conclusions	117
Izmantotā literatūra / References	119
Publikācijas / Publications	132

Abbreviations

CV – cycling voltammetry
CNT – carbon nanotube
CNF – carbon nanofiber
CPE – constant phase element
DEC – diethyl carbonate
EC – ethylene carbonate
EDX – energy-dispersive X-ray spectroscopy
EES – efficient energy system
EIS – electrochemical impedance spectroscopy
FEC – fluoroethylene carbonate
GCD – galvanostatic charge/discharge
LIB – lithium-ion battery
MWCNT – multi-walled carbon nanotube
PC – propylene carbonate
PVD – physical vapour deposition
SEI – solid electrolyte interphase
SEM – scanning electron microscope
SIB – sodium-ion battery
STEM – scanning transmission electron microscope
SWCNT – single-walled carbon nanotube
TEM – transmission electron microscope
XRD – X-ray diffraction
XPS – X-ray photoelectron spectroscopy

Introduction

In the last 20 years, the development of different battery systems used in portable devices (mobile phones, laptops, etc.), electric vehicles, and large-scale stationary batteries has become a critically important task [1,2].

Since 1991, lithium-ion batteries (LIBs) have dominated the worldwide market as one of the most advanced forms of efficient energy system (EES) technologies and their demand still increases [3,4]. In 2017, the LIB global market was worth ~11 billion euros, but in 2023, it increased up to 65 billion euros. The main LIB advantages over lead-acid and nickel-hybrid batteries are high nominal voltage (~3.7 V), high cycling lifespan (>2000 cycles), and environmental friendliness [5–7].

Sodium-ion batteries (SIBs) have gained significant attention as potential replacements for LIBs. The development of SIBs has more perspectives as the abundance of sodium in the Earth's crust is higher than lithium, which can reduce the cost of manufacturing large-scale energy storage systems [8]. Both sodium and lithium share similar chemical and physical properties, but the larger mass, ionic radius, and standard potential of Na⁺ can cause lower reversible capacity, energy density, and shorter lifespan [9,10]. However, despite these drawbacks, SIBs have relatively lower self-discharge than LIBs [9].

LIB and SIB systems consist of non-aqueous electrolytes, which are highly flammable and explosive in contact with air [11,12]. An alternative way to minimize these risks would be a replacement of non-aqueous electrolytes with aqueous electrolytes. This option is more environmentally friendly, safer, and cheaper. The commercialization of these batteries is hindered due to the serious limitations: low potential window (~1.23 V), low charge/discharge performance, and decomposition of the water [13,14]. However, in the last 5 years, the demand for different forms of EES has increased, leading to a huge interest in the development of different anode materials that would be suitable for use in lithium and sodium aqueous electrolytes [15–17].

Bismuth selenide (Bi₂Se₃) is one of the most promising anode materials for LIBs and SIBs. This material has a unique layer structure [18,19] providing high ionic and thermal conductivity [20]. In addition, Bi₂Se₃ has high electrical conductivity [21], high density [22], and theoretical capacity [21], allowing to production of small electrical devices. The layered crystalline structure of Bi₂Se₃ ensures the efficient transport of lithium and sodium ions during the intercalation/deintercalation processes [18,19,23]. However, a significant volume expansion and dissolution of selenium remains the main drawback of Bi₂Se₃, leading to electrode degradation and deterioration of battery performance [21,24,25].

In addition, studies that could be aimed at the investigation of the potential use of Bi₂Se₃ in LIB and SIB systems (aqueous electrolyte media) have not been carried out until now and are realized in the framework of the doctoral thesis.

The modification of Bi₂Se₃ (active material) with carbon allotropes (graphene [26], carbon nanotubes (CNTs) [27], etc.) can significantly improve physical and electrochemical properties. The most reported technique for the preparation of nanostructured Bi₂Se₃ (Bi₂Se₃/graphene [25], CNTs@C@Bi₂Se₃ [28], etc.) is a slurry-coating method, which

involves the preparation of mechanical solvent (mixture) and its deposition on the current collector (e.g., copper or aluminium) [29]. However, anodes formed by this method usually have significant defects such as unstable mechanical and electrical contact between main electrode components, causing deterioration of its performance [29,30].

To solve these issues, in the framework of the doctoral thesis is developed a new technique of direct nanostructuring of Bi_2Se_3 (active material) around the SWCNT bundle network (binder-free material) using the physical vapour deposition (PVD) method. This nanostructuring technique has the following advantages:

1. A formation of direct electrical and mechanical contact between Bi_2Se_3 and the SWCNT network provides good electrical contact [31], leading to a significant increase in the electrochemical performance;
2. The flexible and porous buckypaper-type SWCNT bundle network ensures resilience against material expansion and contraction during the charge/discharge processes;
3. Bi_2Se_3 nanostructuring in combination with the SWCNT network ensures a significant increment of charge/discharge capacity.

To achieve even higher performance of Bi_2Se_3 , MXene (Ti_3C_2) can be used along with the SWCNT bundle. In recent years, MXene has gained high interest in the energy field [32,33] due to its unique properties (large specific surface area, high flexibility, and good electrical conductivity [34,35]). The nanostructuring of Bi_2Se_3 around porous the MXene/SWCNT network can help to achieve the following aspects:

1. MXene provides high structural stability for nanostructured Bi_2Se_3 , resulting in capacity increment during the charge/discharge processes;
2. The porous SWCNT network prevents MXenes from self-stacking and ensures the conductive backbone for the Bi_2Se_3 growth;
3. A direct mechanical and electrical contact between Bi_2Se_3 and MXene/SWCNT network protects the MXenes from oxidation.

The aim of the doctoral thesis

Investigate the electrochemical characteristics of Bi_2Se_3 thin films in the aqueous electrolytes and develop a new type of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure anodes for LIB and SIB systems.

The tasks of the doctoral thesis

1. Synthesize and investigate the electrochemical properties of Bi_2Se_3 thin films in lithium and sodium aqueous electrolytes to show the possibilities of their use as anode material in LIB and SIB systems;
2. Develop a new type of binder-free $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure anode electrodes with improved physical and electrochemical properties;
3. Perform electrochemical characterization of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures to estimate the prospective use as anodes in LIB and SIB systems.

Scientific novelty

1. The possibilities of using Bi_2Se_3 thin films in lithium and sodium aqueous electrolytes are presented for the first time;
2. A new type of binder-free $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure anode electrodes has been developed for LIB and SIB systems;
3. Reaction mechanisms that represent the interaction between electrolyte and electrode (ion intercalation/deintercalation processes, electron transfer, etc.) have been described.

Practical significance

A new type of binder-free $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure electrodes with improved physical and electrochemical properties are proposed. The performance of developed heterostructures significantly exceeds well-known anode material parameters, demonstrating their potential use in LIB and SIB systems and commercialization.

List of publications

Publications

1. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Kons, A.; Sarakovskis, A.; Viksna, A.; Erts, D. Bi₂Se₃ nanostructured thin films as perspective anodes for aqueous rechargeable lithium-ion batteries. *Batteries*. **2022**, 8(10), 144. (Q2; IF₂₀₂₂=**4.0**).
V. Lazarenko carried out 70 % of the experimental work, contributed to writing the article (80 %), prepared the experimental results according to the journal guidelines, as well as contributed to answering the questions and remarks given by the reviewers.
2. Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Skrastina, A.; Rublova, Y.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Viksna, A.; Erts, D. The electrochemical characterization of nanostructured Bi₂Se₃ thin films in an aqueous Na electrolyte. *Batteries*. **2022**, 8(3), 25. (Q2; IF₂₀₂₂=**4.0**).
V. Lazarenko carried out 50 % of the experimental work, contributed to writing the article (35 %), prepared the experimental results according to the journal guidelines, as well as contributed to answering the questions and remarks given by the reviewers.
3. **Lazarenko, V.**; Meija, R.; Rublova, Y.; Kons, A.; Voikiva, V.; Andzane, J.; Lohmus, R.; Sarakovskis, A.; Kong, X.; Kallio, T.; Viksna, A.; Erts, D. Bi₂Se₃@SWCNT heterostructures with beyond theoretical capacity as perspective binder-free anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. **2024**, 593, 233964. (Q1; IF₂₀₂₃=**9.2**).
V. Lazarenko carried out 70 % of the experimental work, contributed to writing the article (80 %), prepared the experimental results according to the journal guidelines, as well as contributed to answering the questions and remarks given by the reviewers.
4. Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Kons, A.; Voikiva, V.; Andzane, J.; Gogotsi, O.; Baginskiy, I.; Zahorodna, V.; Sarakovskis, A.; Pludonis, A.; Sutka, A.; Viksna, A.; Erts, D. Electrochemical properties of bismuth chalcogenide/MXene/CNT heterostructures for application in Na-ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*. **2023**, 38, e00768. (Q1; IF₂₀₂₃=**9.6**).
V. Lazarenko carried out 50 % of the experimental work, contributed to writing the article (35 %), prepared the experimental results according to the journal guidelines, as well as contributed to answering the questions and remarks given by the reviewers.

5. Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Felsharuk, A.; Andzane, J.; Gogotsi, O.; Baginskiy, I.; Zahorodna, V.; Dutovs, A.; Voikiva, V.; Lohmus, R.; Viksna, A.; Erts, D. High-performance Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructures as binder-free anodes in lithium-ion batteries. *Materials Chemistry Frontiers*. **2024**, 8, 1651-1663. (Q1; IF₂₀₂₄=**7.0**).

V. Lazarenko carried out 65 % of the experimental work, contributed to writing the article (50 %), prepared the experimental results according to the journal guidelines, as well as contributed to answering the questions and remarks given by the reviewers.

Not included publications

1. Rublova, Y.; Meija, R.; Kong, X.; **Lazarenko, V.**; Andzane, J.; Sarakovskis, A.; Viksna, A.; Kallio, T.; Erts, D. Binder-free Cu_{1.9}Bi_{0.1}Se@SWCNT hybrid anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Ceramics International*. **2024**, 50(9), 14808-14822 (IF=**5.53**).
2. Rublova, Y.; Kong, X.; **Lazarenko, V.**; Andzane, J.; Meija, R.; Viksna, A.; Kallio, T.; Erts, D. Surface engineering of binder-free anodes of Bi and Cu compounds with Se and carbon nanotubes to improve lithium-ion batteries. *Batteries and Supercaps*. **2024**, 7(2), e20200398 (IF=**6.04**).
3. Rublova, Y.; Meija, R.; **Lazarenko, V.**; Andzane, J.; Svirkstis, J.; Erts, D. Modification of single-walled carbon nanotube networks anodes for application in aqueous lithium-ion batteries. *Batteries*. **2023**, 9(5), 260 (IF=**4.14**).
4. Rublova, Y.; **Lazarenko, V.**; Meija, R.; Voikiva, V.; Skrastina, A.; Andzane, J.; Viksna, A.; Erts, D. Characteristics of the SEI-layer formation on the Bi₂Se₃ anode in LiNO₃ and NaNO₃ solutions by electrochemical impedance spectroscopy. *Proceedings of International Workshop on Impedance Spectroscopy, IWIS 2022*. **2022**, 15, 85-87.
5. **Lazarenko, V.**; Rudovica, V.; Viksna, A.; Bertins, M.; Burlakovs, J.; Lazdina, D. The effect of bottom and fly wood ash on the rare earth element content in forest soil and blueberries (*Vaccinium Myrtillus L.*). *Key Engineering Materials*. **2022**, 933, 200-206 (IF=**0.48**).
6. Krjukovica, V.; Balcerbule, Z.; **Lazarenko, V.**; Bertins, M.; Viksna, A. Lichens (*Xanthoria parietina*) bio-indicators for sulphur and metallic elements for pollution investigation in Riga city. *Key Engineering Materials*. **2021**, 903, 106-110 (IF=**0.48**).
7. **Lazarenko, V.**; Babica, K.; Balcerbule, Z.; Bertins, M.; Viksna, A. Variations of some metallic elements in different parts of lingonberries (*Vaccinium vitis-idaea l.*). *Key Engineering Materials*. **2021**, 903, 9-14 (IF=**0.48**).
8. **Lazarenko, V.**; Balcerbule, Z.; Rudovica, V.; Viksna, A. Variations of phosphorus, sulphur and nitrogen content in lichens in the former manufacturing areas. *Chemistry Journal of Moldava*. **2020**, 15(2), 38-44 (IF=**0.37**).

9. **Lazarenko, V.**; Rudovica, V.; Viksna, A.; Zvaigzne, Z. A.; Okmanis, M. Use of wood ash in the forest and its effect on the concentration of essential and heavy metallic elements in soil and blueberries (*Vaccinium myrtillus l.*). *Key Engineering Materials*. **2020**, 850, 179-183 (IF=0.48).

Major conferences

1. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Viksna, A.; Erts, D. The Investigation of Bi₂Se₃@SWCNT Heterostructure as Anode for Lithium-ion Batteries, *AMSE 2023*, Vienna, Austria, **2023**.
2. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Kons, A.; Sarakovskis, A.; Viksna, A.; Erts, D. The Investigation of Nanostructured Bi₂Se₃ Thin films as Anodes for Aqueous Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *RSC Chemical Nanoscience and Nanotechnology Network Annual Symposium, Symposium London*, United Kingdom, **2023**.
3. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Voikiva, V.; Kons, A.; Viksna, A.; Erts, D. Nanostructure Bi₂Se₃ thin films as a perspective anode for aqueous rechargeable lithium-ion batteries, "*Functional Materials and Nanotechnologies*" and "*Nanotechnologies and Innovations in the Baltic Sea Region*" (*FM&NT – NIBS 2022*), Riga, Latvia, **2022**.
4. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andžāne, J.; Voikiva, V.; Viksna, A.; Okotrub, A.; Erts, D. Electrochemical properties of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) using LiNO₃ aqueous electrolyte. *Advanced Materials and Technologies 2021*, Palanga, Lithuania, **2021**.
5. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Vokiva, V.; Viksna, A.; Erts, D. Application of innovative Bi₂Se₃ thin films as anodes in aqueous rechargeable lithium-ion batteries, *EcoBalt 2021*, Riga, Latvia, **2021**.
6. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andžāne, J.; Voikiva, V.; Kauranens, E.; Viksna, A., Erts, D. Electrochemical processes in single-walled carbon nanotubes (SWCNT) from aqueous solution. *The 79th International Scientific Conference of The University of Latvia*, Riga, Latvia, **2020**.
7. **Lazarenko, V.**; Rublova, Y.; Meija, R.; Andzane, J.; Vokiva, V.; Viksna, A.; Erts, D. Investiagtion of nanostructured Bi₂Se₃ thin films as anodes for aqueous rechargeable lithium-ion batteries, *The 80th International Scientific Conference of The University of Latvia*, Riga, Latvia, **2022**.
8. **Lazarenko, V.**; Meija, R.; Rublova, Y; Andzane, J.; Viksna, A.; Erts, D. Bi₂Se₃/SWCNT Heterostructures as Perspective Binder-free Anode Materials for Lithium- and Sodium-ion Batteries, *The 82nd International Scientific Conference of The University of Latvia*, Riga, Latvia, **2024**.

1. Research background

1.1. The characterization of lithium and sodium ion batteries

Lithium-ion batteries (LIBs). Since 1991, LIBs have been considered the most capable forms of efficient energy system (EES) technologies [3,4]. Over time, LIBs have gained a huge presence in the global market by becoming the main choice of consumers due to their unique characteristics: high nominal voltage (~ 3.7 V), high energy density (>270 Wh kg^{-1}), and long cycling lifespan (>2000 cycles) [5–7]. LIBs are widely used in portable devices (mobile phones, computers, etc) [4,36], electric vehicles [37], and large-scale stationary batteries (wind and solar power plants), where the produced electrical energy is stored and transported [38]. Graphite is used as an anode material for LIB, as it has a low cost (875 \$ per 1 t), high stability, and electrical conductivity ($3 \cdot 10^5$ S m^{-1}). However, the low theoretical capacity (372 mAh g^{-1}) of graphite material remains the main drawback, which could significantly limit LIB demand in the future [39,40]. This scenario can be triggered by the rapid development of high-tech, causing even higher demand after more powerful EES. On the other hand, lithium (3860 mAh g^{-1}) [41] or silicon (4200 mAh g^{-1}) [42] could serve as promising anode materials for the LIB system as it has ~ 10 -11 times higher theoretical capacity than graphite. Still, distinctly low electrical conductivity and low Li^+ diffusion can lead to LIB performance deterioration [41,42]. Moreover, lithium's development faces several technological complications (production cost, environmental hazard risks, limited possibilities of disposal, etc.), which significantly hinders its development as an anode for the LIB system [43]. The main goal is to select and develop anodes that could provide high charge/discharge capacities over a long battery lifetime and ensure high mechanical stability, and good electrical conductivity. As a result, to improve the performance of LIBs, a wide variety of different anode materials (TiX_2 (X= O, S, Se) [44], SnO_2 [45], MnO [46], MoS_2 [47], etc.) have been extensively investigated in the last 10 years [48].

Sodium-ion batteries (SIBs). The ever-increasing demand for LIBs in everyday life causes a significant increment in production cost [12,49]. Lithium abundance in the Earth's crust is depleted leading to an increment of Li_2CO_3 mineral price (2010 – \$5 180 per 1 t, 2022 – \$37 000 per 1 t) [50]. Such a negative tendency promotes the interest in investigating alternative forms of EES. SIBs can be considered a potential alternative to LIBs due to their similar physical and chemical properties [51]. Moreover, the deposits of sodium in the Earth's crust are higher than lithium (Na – 2.83 %, Li – 0.01 %), making the production of SIBs much cheaper [8]. At this moment, the development of SIBs is hindered due to serious shortcomings. The main drawback is a large atomic mass (1.06 Å) and radius (23 g mol^{-1}) of sodium (lithium – radius 0.76 Å; atomic mass 6.9 g mol^{-1}) [9,52], which can cause a significant volume change during the Na^+ intercalation/deintercalation processes leading to the deterioration of electrode structure. This factor negatively affects the battery performance by causing a decrement in charge/discharge capacity and reducing the lifespan [9,10]. Multiple studies have been carried out to improve the performance of SIB with the

modification of electrodes (cathode/anode), electrolytes, and separators or even the replacement with more efficient analogous. Until now, several potential cathode materials (Na_xVO_2 , VO_2 [53], NaFeO_2 [54], etc.) with high performance have been selected for SIB development. In turn, the anode material development with improved physical and chemical properties has encountered a significant limitation (low cycling performance, electrode volume expansions [55], etc.) that hinders the overall progress of SIBs [56]. Analogously to the LIBs, metallic sodium could be a potential anode material for SIBs due to its significantly high theoretical capacity (1166 mAh g^{-1}) [57], but it has multiple technological limitations (environmental hazard risks, limited possibilities of disposal, low electrical conductivity, etc.) hindering its practical application [58]. For example, TiO_2 is currently considered one of the potential anode materials for SIB due to its high theoretical capacity (335 mAh g^{-1}) [59] and stability. However, TiO_2 has low electrical conductivity and slow Na^+ diffusion which causes a significant drop of charge/discharge capacity leading to the deterioration of battery performance [60–62].

LIB and SIB systems use non-aqueous electrolytes, which pose a high hazard risk in contact with the ambient environment due to their high flammability and explosiveness. This risk factor is extremely high in the case of battery damage (e.g., defect in the structural hermeticity) [63]. The non-aqueous electrolytes consist of inorganic salt (e.g., LIB – LiPF_6 , SIB – NaClO_4) dissolved in the mixture of organic solvents (e.g., carbonate/diethyl carbonate, propylene carbonate/fluoroethylene carbonate) [11,12]. Moreover, the manufacturing of LIB and SIB with non-aqueous electrolytes takes place in the gloveboxes under an inert (argon) atmosphere, which significantly increases the production cost [64]. The alternative solution to mitigate these risks is to replace lithium and sodium non-aqueous electrolytes with aqueous electrolytes using water-soluble salt compounds (LIB – LiCl , LiNO_3 [13], SIB – NaCl , NaNO_3 [65]). Back in 1994, the Canadian scientist Dahn and his research group, for the first time, demonstrated a LIB system based on the lithium aqueous electrolyte (5 M LiNO_3) by developing a cell system that consisted of LiMn_2O_4 (cathode) and $\text{VO}_2(\text{B})$ (anode). This battery system exhibited an average voltage of 1.5 V with an energy density of 75 Wh kg^{-1} , which was ~ 2 times higher than the Pb-acid battery system (30 Wh kg^{-1}) [66]. For a long time, investigations on the development of aqua-based batteries were suspended due to serious limitations such as low voltage window ($\sim 1.23 \text{ V}$), poor cycling performance, and decomposition of water, making these batteries commercially unviable [13,14]. Over the last 5 years, the requirement for a cheap, safe, and environmentally friendly EES has extensively gained huge interest for both LIB and SIB system development [15–17]. To this moment, significant progress has been made in the development of cathode materials [64] with improved chemical and physical properties that are suitable for aqueous electrolytes: LIB (LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 [13], etc.), SIB ($\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, MoO_3 , $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$ [65], etc). On the other hand, the research on anode materials has hindered the progress of LIB and SIB system development in aqueous electrolyte media for the following reasons: low charge/discharge capacity, short lifetime, and rapid capacity fade [17,64,67]. A correct choice of the aqueous electrolyte plays a crucial role in battery performance. The most common aqueous electrolytes for LIB and SIB systems

are LiNO_3 and Na_2SO_4 respectively. Among different lithium aqueous electrolytes, LiNO_3 exhibits higher electrochemical stability than LiCl and Li_2SO_4 [68] and can be prepared in high concentrations (up to 9 M) which provides even higher mobility of Li^+ [69,70]. Na_2SO_4 is a commonly used aqueous electrolyte in the SIB system, but its high anion reactivity (SO_4^{2-}) can cause significant limitations. The combination of Bi_2Se_3 with Na_2SO_4 can cause the formation of various crystalline hydrates ($\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) on the electrode surface [71], resulting the deterioration of anode performance. To overcome this issue, the alternative approach for the SIB system is to replace Na_2SO_4 with a NaNO_3 electrolyte.

1.2. The characterization, interaction, and application of bismuth selenide (Bi_2Se_3), carbon nanotubes (CNT), and MXene composites

Bismuth selenide (Bi_2Se_3) is a bismuth chalcogenide class compound (Bi_2X_3 X = S, Se, Te) that has been widely used in several fields (thermoelectric sensors, photodetectors, optical filters, etc.) [20]. Among other chalcogenides, Bi_2Se_3 has a high theoretical capacity (491 mAh g^{-1}) [21], high density (7.47 g cm^{-3}) [22], and good electrical conductivity (10^6 S cm^{-1}) [21], which makes it a promising anode material for LIB [19,21] and SIB [72] systems. Bi_2Se_3 has a unique layered arrangement (perpendicular to the trigonal C-axis) consisting of five atomic planes of Bi_2Se_3 forming a quintuple layer ($\cdots\text{Se}^1\text{-Bi-Se}^2\text{-Bi-Se}^1\cdots$), where between Se^1 atoms are located Wan der Waals gaps (Fig. 1.1) [18,19]. The quintuple layer thickness is $\sim 1 \text{ nm}$, which is sufficient to ensure the large-scale transportation of Li^+ and Na^+ during the intercalation/deintercalation processes [23]. However, a significant volume expansion and dissolution of selenium remain the main drawbacks, hindering the application of Bi_2Se_3 as an anode for LIB and SIB systems, causing anode material degradation and rapid decrement of charge/discharge capacity [21,24,25]. On the other hand, no studies have been carried out to this date on the potential use of Bi_2Se_3 as an anode material for LIB and SIB systems using aqueous electrolytes.

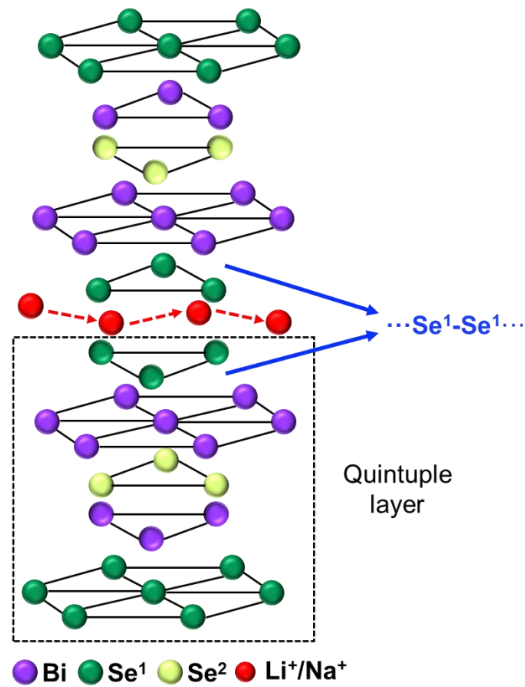


Figure 1.1. Crystal lattice structure of bismuth selenide (Bi_2Se_3).

The most common method to improve the electrochemical performance of anode materials involves nanostructuring with carbon allotropes such as graphene [26], carbon nanotubes (CNT) [27], or carbon nanofibers (CNF) [73]. This method can significantly improve the performance of anode material by providing a highly conductive structural backbone to the electrode [74,75]. Among several types of carbon allotropes, single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have attracted considerable interest as a binder-free material for anode nanostructuring due to their porosity, high surface-to-volume ratio, tensile strength (>60 GPa) [76], and high conductivity (10^7 S cm^{-1}), which is almost for two orders higher than for multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) (10^5 S cm^{-1}) [31,77]. SWCNTs consist of single-layer folded graphite sheets forming one-dimensional (1D) cylindrical tubes (Fig. 1.2) [31]. The nanostructuring of an active material along with a porous SWCNT network can significantly improve the performance by increasing mechanical stability, and electrical conductivity as well as providing high resilience against significant volume changes [78,79].

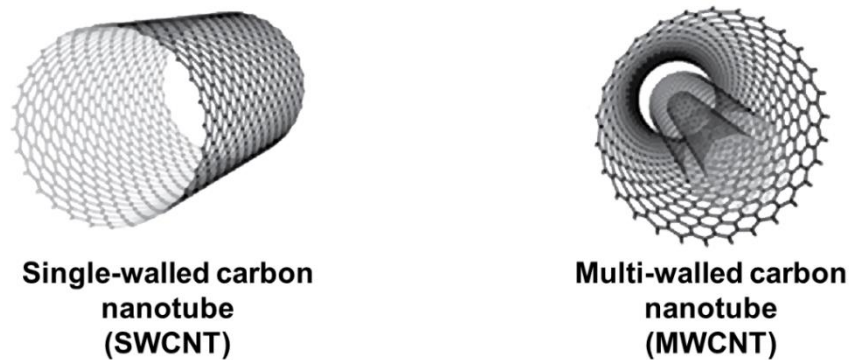


Figure 1.2. Schematic illustration of carbon nanotubes (CNTs).

MXene can also be used as a binder-free material for anode nanostructuring, which has created a high resonance in the energy field [32,33,80]. MXene is a two-dimensional (2D) transition metal carbide and carbonitride class compound with the general formula $M_{n+1}X_nT_x$, where M is a transition metal group element, X is C and/or N, T represents functional groups (-OH, -F and/or -O), and $n = 1, 2$ or 3 [81,82]. Due to the high specific surface area, high flexibility, and electrical conductivity [34,35], MXene has become a promising anode material for use in LIB systems [83–85]. However, the application of MXene in SIB system has been hindered by the formation of aggregates, self-stacking [86,87], and relatively low interlayer space (0.977 nm) [32,88], which is not sufficient to ensure large-scale transportation of Na^+ [87] due to its high ionic radius (1.02 Å) [89,90]. Among the different MXenes, titanium carbide (Ti_3C_2) [91,92] has the highest theoretical capacity ($\sim 320 \text{ mAh g}^{-1}$) [93], which can increase twice via the formation of a double-layer of Li^+ between the MXene sheets [94]. Despite the high theoretical capacity, in real-life scenarios, the surface of Ti_3C_2 can consist of different functional groups, which can lead to the significant decrement of initial capacity (LIB system: $Ti_3C_2(OH)_2 - 130 \text{ mAh g}^{-1}$ [95], $Ti_3C_2F_3 - 67 \text{ mAh g}^{-1}$ [96]). To overcome these issues an innovative technique could be a modification of MXene along with CNTs, which can serve as a stable backbone for active anode material, providing high charge/discharge capacity, high mechanical stability, and flexibility [82].

The most reported technique to prepare nanostructured anodes is a slurry-coating method. This method involves the preparation of mechanical solvent (mixture) by mixing both anode components (binder-free and active material) and coating them on the current collector (e.g., copper or aluminium). This technique is widely used for research purposes and in the industry [29]. For the LIB system, a slurry-coating method was also applied to prepare nanostructured Bi_2Se_3 together with different carbon allotropes ($Bi_2Se_3/graphene$ [25], $CNTs@C@Bi_2Se_3$ [28], Bi_2Se_3/CNF [97], etc.). The results of these works demonstrated that in comparison to pristine Bi_2Se_3 , a modification along with carbon allotropes significantly increased the charge/discharge capacity and its lifespan [25,28,97]. The same technique was also applied to investigate different anode materials in the SIB system: Sb/Sb_2O_3-C [98], $CNT@SnO_2@PPy$ [99] and $SeP@HCG$ [100]. To develop a high-quality anode, multiple synthesis parameters must be strictly controlled (mechanical solvent mixing speed, current collector coating speed, drying temperature, etc.). If the parameters are not controlled, the resulting anode material will present critical defects (e.g., fragility, mechanical cracks, non-uniform electrode thickness), leading to unstable mechanical and electrical contact between the electrode and current collector, causing deterioration of its performance [29,30]. A significant progress could be achieved by a direct nanostructuring of the active material around the binder-free structural network, which could improve the overall performance of anode material. In comparison with a slurry-coating method, this method allows for increase even higher performance of anode material due to the following advantages:

1. A direct electrical and mechanical contact between the active material and binder-free network provides high electron and charge transfer kinetics. In addition, this nanostructured anode material design ensures high ion transport efficiency and ion migration between electrolyte/electrode interface during the charge/discharge processes;
2. The nanostructuring of active material around the binder-free network provides robustness against volume expansion processes, preventing degradation of the active material and its separation from the current collector substrate during the long battery operation;
3. The production cost of nanostructured anode materials is lower than with the slurry-coating method. Moreover, the nanostructured anodes have low active material mass and exhibit high flexibility and bendability [101].

2. Experimental section

2.1. The synthesis of Bi_2Se_3 and their heterostructures

Nanostructured Bi_2Se_3 thin films were synthesized on a glass substrate using the physical vapour deposition (PVD) method (Fig. 2.1). A detailed description of the synthesis of Bi_2Se_3 thin films is summarized in publications No.1 (pp. 2-3) and No.2 (pp. 2-3).

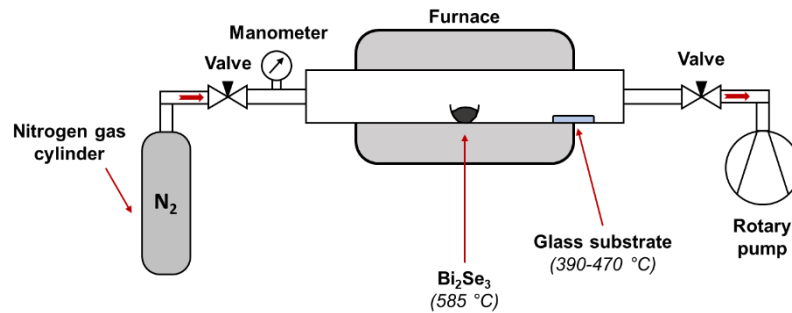


Figure 2.1. Schematic illustration of the physical vapour deposition (PVD) equipment for the synthesis of nanostructured Bi_2Se_3 thin films.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructures were synthesized on a copper current collector substrate using the spray-coating and PVD methods (Fig. 2.2) in the following $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{SWCNT}$ mass ratios LIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (3:1), (5:1); SIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (5:1). A detailed description of the synthesis of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructures is summarized in publications No.3 (p. 2) and No.4 (p. 2).

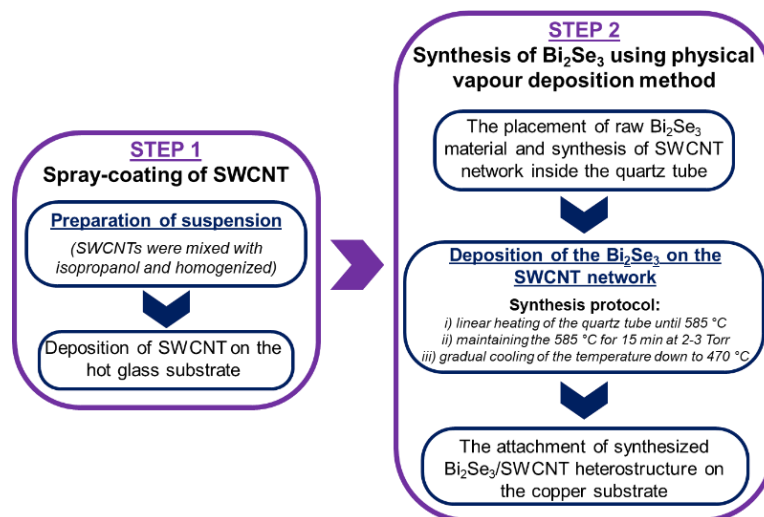


Figure 2.2. Schematic illustration of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure synthesis procedure.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures were synthesized on a copper current collector using the spray-coating and PVD methods (Fig. 2.3) in the following $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MXene}:\text{SWCNT}$ mass ratios: LIB – (1:1:1), (1:1:2), (1:2:2), (1.5:0.5:2), (2:1:1), (0.5:1.5:2), SIB – (2:1:1), (1:2:2), (1:2:1). A detailed description of the synthesis of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures is summarized in publications No.4 (p. 2) and No.5 (pp. 2-3).

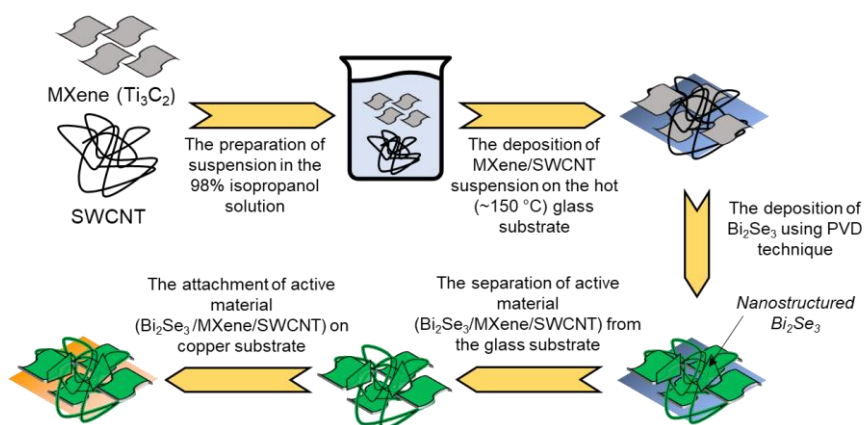


Figure 2.3. Schematic illustration of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure synthesis procedure.

2.2. The electrochemical characterization of synthesized anode materials

2.2.1. The characterization of electrochemical cell

Nanostructured Bi_2Se_3 thin films. The electrochemical measurements were carried out using lithium (5 M LiNO_3) and sodium (1 M NaNO_3) aqueous electrolytes. A 3-electrode electrochemical cell, developed in the laboratory, was used (Fig. 2.4) with Ag/AgCl (reference electrode), Pt wire (counter electrode), and synthesized Bi_2Se_3 thin films (working electrode). A detailed description of a 3-electrode electrochemical cell is summarized in publications No.1 (p. 3) and No.2 (p. 3).

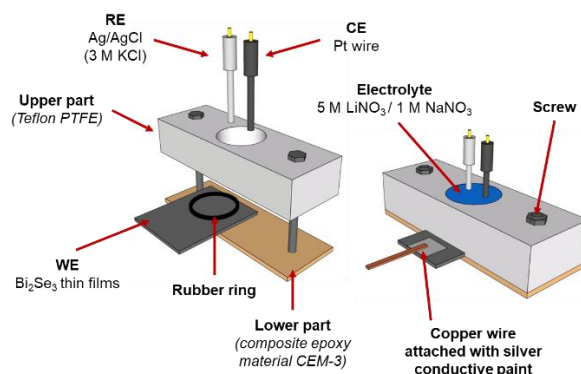


Figure 2.4. Laboratory-made 3-electrode electrochemical cell system.

$\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures. The electrochemical performance was investigated using CR2032 half-cells (Fig. 2.5). Synthesized heterostructures were applied as an anode, while lithium (LIB) and sodium (SIB) foil served as a cathode. Polypropylene “Celgard” film (LIB) and glass microfiber (SIB) were used as a separator. As electrolytes were used following non-aqueous solutions: LIB – 1 M LiPF_6 dissolved in the mixture of ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC/DEC), SIB – 1 M NaClO_4 dissolved in the mixture of propylene carbonate/fluoroethylene carbonate (PC/FEC). A detailed description of a CR2032 half-cell is summarized in publications No.3 (p. 3), No.4 (p. 2) and No.5 (p. 3).

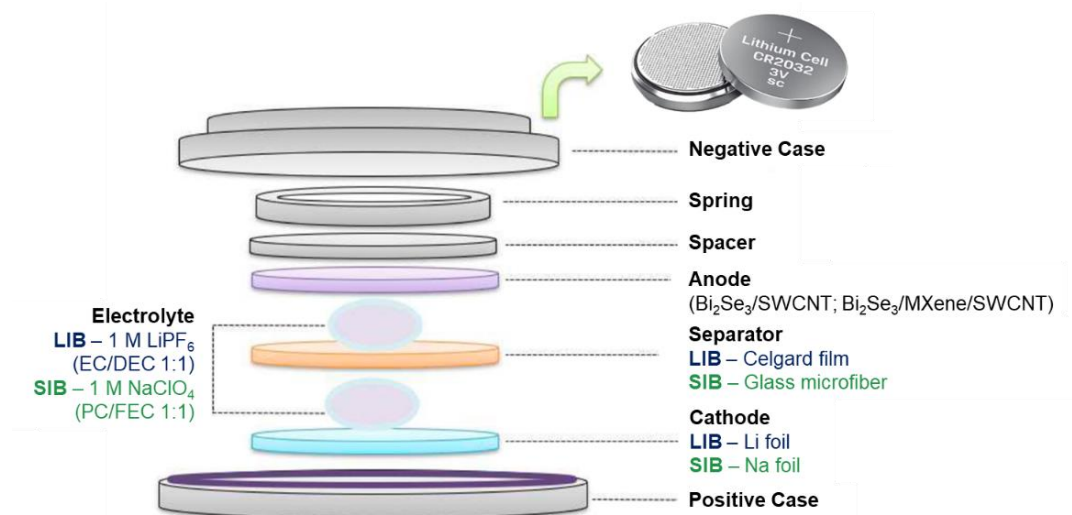


Figure 2.5. Schematic illustration of CR2032 half-cell.

2.2.2. The description of electrochemical equipment

For the characterization of electrochemical processes, the potentiostat “PalmSens 4” and electrochemical workstation “BioLogic BCS-800” (*Institute of Chemical Physics, University of Latvia*) were used in the following modes:

1. Cyclic voltammetry (CV) – determination of oxidation/reduction reaction, investigation of electrochemical reaction reversibility, the contribution analysis of capacitive and diffusion-controlled processes, calculation of diffusion coefficients;
2. Galvanostatic charge/discharge (GCD) – investigation of anode material cycling performance at different current densities for a certain amount of cycles;
3. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) – investigation of electrochemical property changes during the cycling performance.

2.3. The characterization of the morphology and chemical composition of anode materials.

The morphology and chemical composition of synthesized anodes before and after cycling performance were investigated using the following analysis techniques:

1. Scanning electron microscope (SEM) “Hitachi FE-SEM S-4800, Marunouchi” equipped with energy-dispersive X-ray (EDX) detector “Bruker XFLASH 5010” – *Institute of Chemical Physics, University of Latvia, Latvia*;
2. X-ray diffractometer (XRD) “Bruker D8 Discover” – *Faculty of Chemistry, University of Latvia, Latvia*;
3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) “ThermoFisher Escalab 250Xi⁺” – *Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Latvia*;
4. Raman microscope (Renishaw in Via Qontor, Wotton-under-Edge) – *Department of Chemistry and Materials Science, Aalto University, Finland*;
5. High-resolution transmission electron microscope (TEM) “HR-TEM FEI Titan Themis 200” – *Institute of Physics, University of Tartu, Estonia*.

3. Results and discussion

3.1. The characterization of nanostructured Bi₂Se₃ thin films in lithium and sodium aqueous electrolytes

3.1.1. The analysis of morphology and chemical composition

Nanostructured Bi₂Se₃ thin films were synthesized on a glass substrate using the physical vapour deposition (PVD) method. The selected synthesis method provides the growth of Bi₂Se₃ nanoplates at different angles to the glass substrate (partly disordered orientation) [102,103], which significantly increases the surface area of the electrode, ensuring efficient interaction with the electrolyte. The size of synthesized Bi₂Se₃ nanoplates varies from 1.0 – 8.0 μm (Fig. 3.1a), and its thickness varies between 350 – 500 nm. The SEM-EDX spectra (Fig. 3.2b) showed the following peaks: Bi, Se – synthesized Bi₂Se₃ thin films, Si, O, C – background signal from a glass substrate. The calculated Se/Bi atomic ratio (1.44±0.03) is close to the theoretical (1.50) indicating a uniform stoichiometric composition of Bi₂Se₃. The XRD pattern (Fig 3.1c) of the scratched-off Bi₂Se₃ powder showed diffraction peaks of Bi₂Se₃, which refer to rhombohedral (R-3m) crystal system (Ref. card. No. PDF 01-085-9274): $a = b = 4.13850 \text{ \AA}$; $c = 28.62400 \text{ \AA}$. In addition, diffraction peaks from the cubic (I23) system γ -Bi₂O₃ ($a = b = c = 10.08000 \text{ \AA}$) were observed as well (Ref. card No. PDF 01-074-1375). The formation of Bi₂O₃ could be explained by the oxidation of Bi₂Se₃ powder, which was probably promoted by increased surface area after being scratched off the substrate, making it more prone to oxidation in an ambient environment.

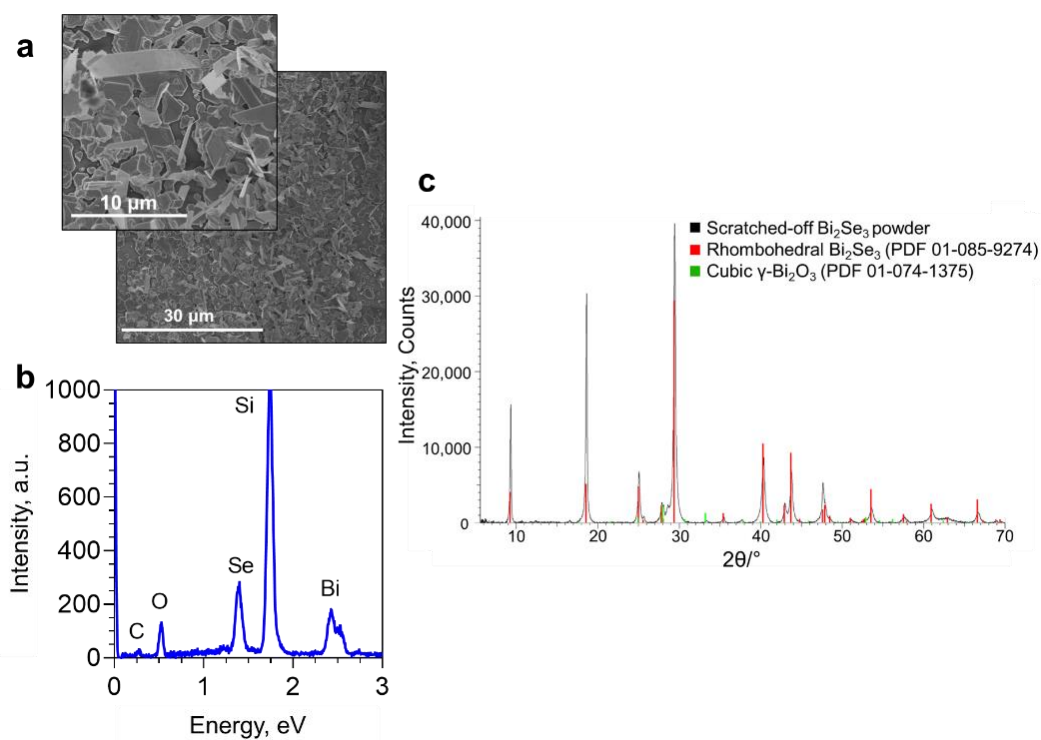
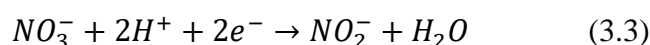
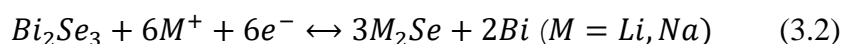
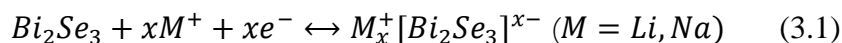


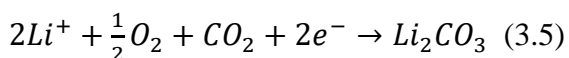
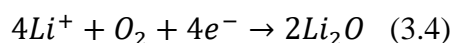
Figure 3.1. **a** – SEM image of synthesized Bi₂Se₃ thin films on the glass substrate, **b** – SEM-EDX spectra of synthesized Bi₂Se₃ thin films on the glass substrate, **c** – XRD pattern of Bi₂Se₃ powder obtained by scratching the as-grown thin film off the substrate.

3.1.2. The characterization of electrochemical processes in the lithium and sodium aqueous electrolytes

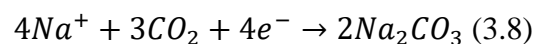
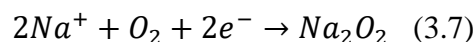
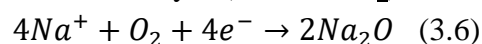
Cyclic voltammetry (CV) curves of Bi₂Se₃ thin films in 5 M LiNO₃ (Fig. 3.2a) and 1 M NaNO₃ (Fig. 3.2b) electrolytes were obtained in the potential range from -1.0 V to 1.3 V (vs. Ag/AgCl) at the scan rate of 0.25 mV s⁻¹. For both electrolytes, the arrangement of current peaks is analogous, indicating a similar interaction of Li⁺ and Na⁺ with Bi₂Se₃. The obtained CV curves of the first five cycles show two cathodic (I, II) and four anodic (III, IV, V, VI) peaks. Peaks I and III are attributed to the Li⁺ and Na⁺ intercalation/deintercalation processes occurring in the interlayer space of Bi₂Se₃ (Eq. 3.1) [23,104]. On the other hand, peaks II and IV are attributed to the conversion reaction between Bi₂Se₃ and Li₂Se/Na₂Se (Eq. 3.2) [105,106]. Anodic peak V might be related to a formation of NO₂⁻ from NO₃⁻ (Eq. 3.3) [107], which can rapidly oxidize back to NO₃⁻ due to the presence of the dissolved O₂ in the electrolyte [108]. After the 1st cycle, an irreversible anodic peak VI can be observed, which might correspond to the formation of the solid electrolyte interphase (SEI) layer on the electrode surface [109]. The SEI layer formation occurs as the electrolyte reacts with dissolved O₂ and CO₂ to form: Li⁺ – Li₂O (Eq. 3.4), Li₂CO₃ (Eq. 3.5) [110,111]; Na⁺ – Na₂O (Eq. 3.6), Na₂O₂ (Eq. 3.7), Na₂CO₃ (Eq. 3.8) [112]. From the 1st to 3rd cycle, all determined peaks shifted towards the higher potential side, which might be related to the pre-treatment process, indicating the stabilization of the SEI layer until the entire electrode surface is covered. After the 3rd cycle, no further peak shifts were observed, indicating the end of the SEI layer pre-treatment process.



SEI layer (5 M LiNO₃)



SEI layer (1 M NaNO₃)



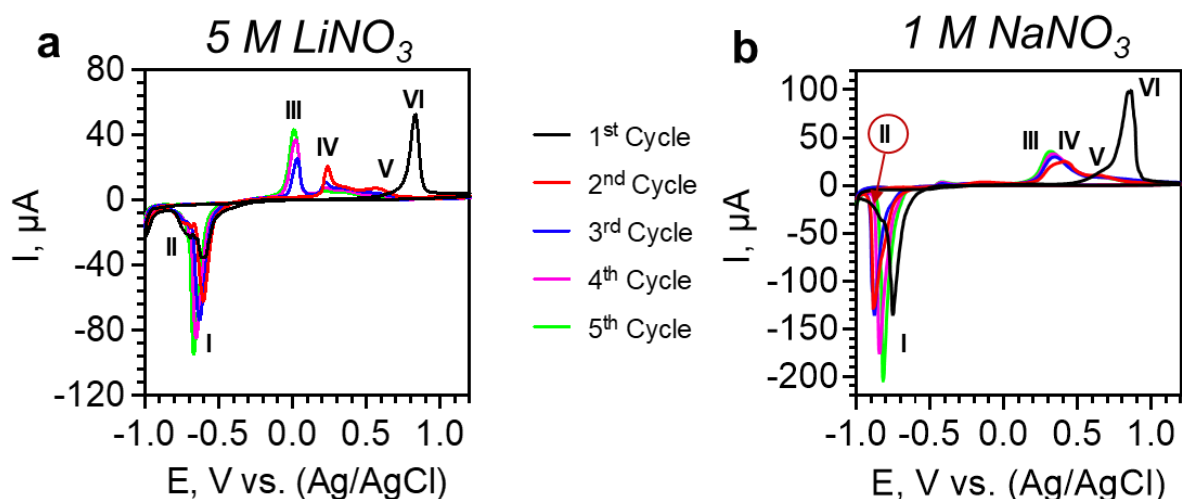


Figure 3.2. Cyclic voltammograms of Bi₂Se₃ thin films in the potential range from -1.0 V to 1.3 V vs. (Ag/AgCl) at the scan rate 0.25 mV s⁻¹ using: **a** – 5 M LiNO₃, **b** – 1 M NaNO₃.

To investigate the mechanisms of Li⁺/Na⁺ intercalation (I) and deintercalation (III) processes, the CV curves (Fig. 3.3) were obtained at different scan rates (0.1 – 1.0 mV s⁻¹). For both electrolytes (5 M LiNO₃ – Fig. 3.3a, 1 M NaNO₃ – Fig. 3.3b), the mechanisms were investigated after the 3rd cycle, as it represents the formation of the stable SEI layer.

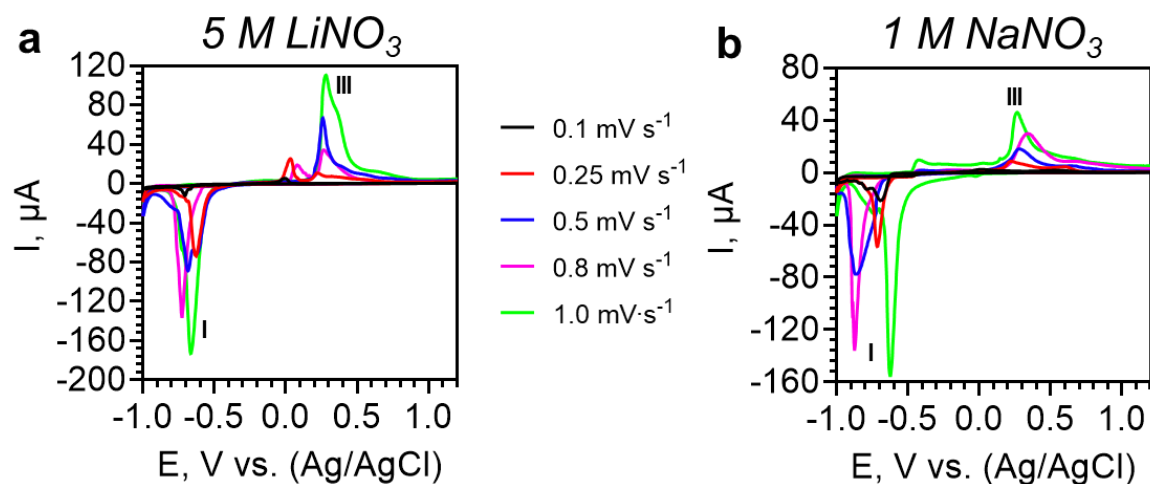


Figure 3.3. Cyclic voltammograms of Bi₂Se₃ thin films (from -1.0 V to 1.3 V vs. Ag/AgCl) after the 3rd cycle in the scan rate range from 0.1 mV s⁻¹ to 1.0 mV s⁻¹: **a** – 5 M LiNO₃, **b** – 1 M NaNO₃.

To determine the dominant stage (capacitive or diffusion-controlled processes), the Semerán criterion equation (3.9) was used, where *i* – the current height of the specific electrochemical reaction (mA), *v* – scan rate (mV s⁻¹), *a* and *b* – adjustable fitting values [113,114].

$$i = a \cdot v^b \quad (3.9)$$

By constructing log-scale plots $\log(i)=f(\log(v))$ for (Eq. 3.9), the b-values for Li^+ and Na^+ intercalation/deintercalation processes were determined from the linear regression slope. If $b \leq 0.5$, it indicates the significance of diffusion-controlled processes, while $0.5 < b \leq 1.0$ demonstrates capacitive processes [113,114]. For both electrolytes (Fig. 3.4), the calculated b-values range from 1.16-1.28 (Li^+) and 0.90-0.98 (Na^+), indicating a significant contribution of capacitive processes (pseudo and electrical-double layer capacitance).

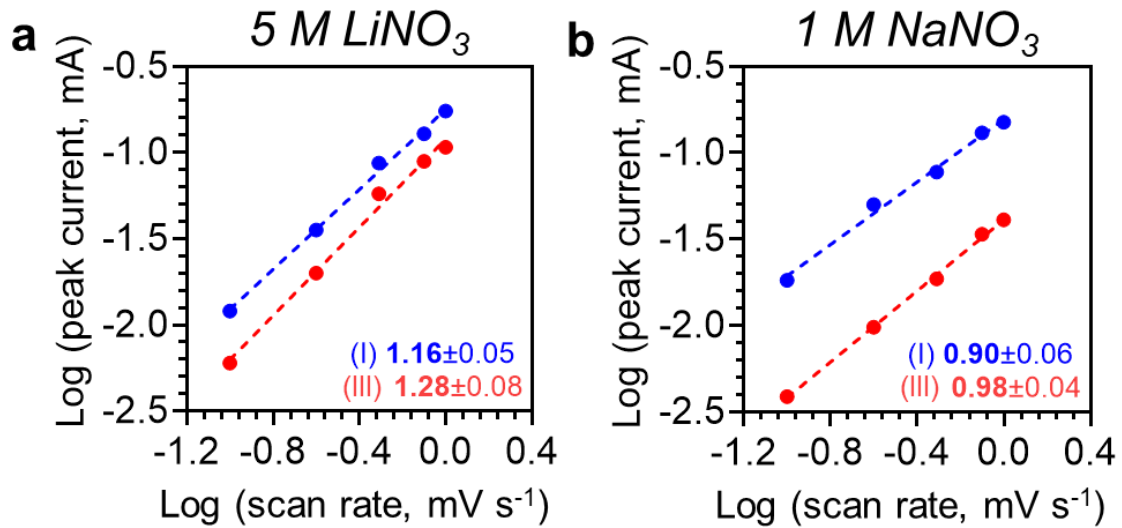


Figure. 3.4. Log-scale plots $\log(i)=f(\log(v))$ of Bi_2Se_3 thin films during the intercalation (I) and deintercalation (III) processes of: **a** – Li^+ (using 5 M LiNO_3), **b** – Na^+ (using 1 M NaNO_3).

The quantitative contribution of capacitive and diffusion-controlled processes at the different scan rates was calculated using equation (3.10), where $i(V)$ – current at the certain voltage, k_1v – contribution of capacitive processes, and $k_2v^{1/2}$ – contribution of diffusion-controlled processes [115,116].

$$i(V) = k_1v + k_2v^{1/2} \quad (3.10)$$

The calculated contribution (%) demonstrates the notable impact of capacitive processes for both electrolytes (Fig. 3.5). At the lowest scan rate (0.1 mV s⁻¹), the contribution of capacitive processes is 51 % (Li^+) and 40 % (Na^+), demonstrating that the Bi_2Se_3 thin films are affected by both processes (Li^+/Na^+ diffusion between electrolyte/electrode interphase and charge transfer). With the increase of the scan rate up to 1.0 mV s⁻¹, the contribution of capacitive processes becomes more pronounced reaching up to 78 % (Li^+) and 69 % (Na^+). Such a high contribution of capacitive processes might indicate a promoted charge transfer processes and diminished diffusion barrier of Li^+ and Na^+ during intercalation/deintercalation processes.

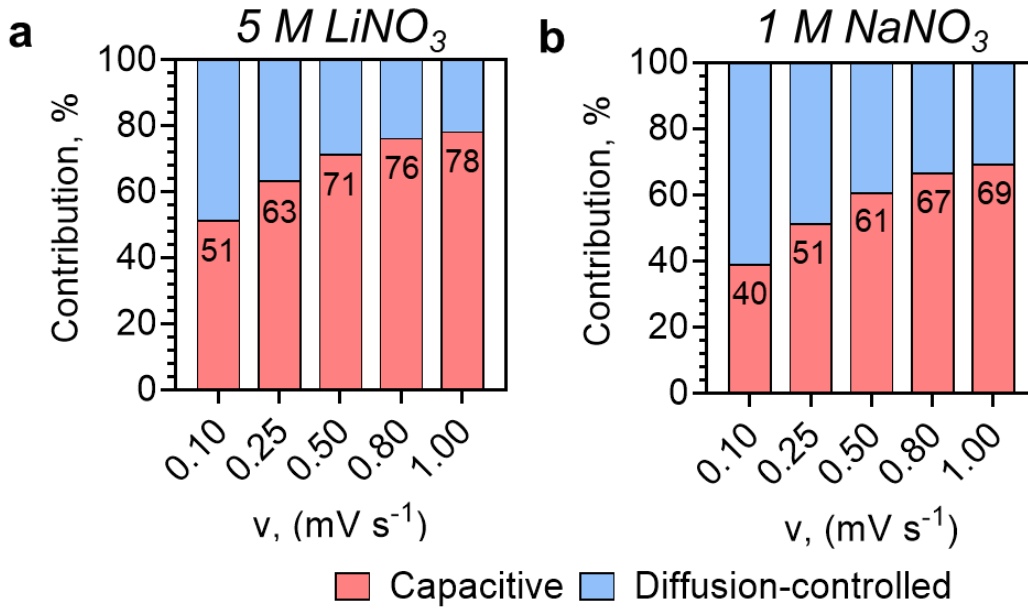


Figure 3.5. The contribution (%) of capacitive and diffusion-controlled processes for Bi₂Se₃ thin films depending on the scan rate: **a** – 5 M LiNO₃, **b** – 1 M NaNO₃.

The diffusion coefficients (cm² s⁻¹) for Li⁺ and Na⁺ intercalation/deintercalation processes were calculated using equation (3.11), where D – diffusion coefficient (cm² s⁻¹), $slope$ – linear fitted slope value, n – number of electrons involved in the electrochemical reaction, F – Faraday constant (C mol⁻¹), A – electrode surface area (cm²), C – electrolyte concentration (mol cm⁻³), R – universal gas constant (J K⁻¹ mol⁻¹), T – temperature (K) [113].

$$D = \left(\frac{slope}{0.446nFAC} \right)^2 \left(\frac{RT}{nF} \right) \quad (3.11)$$

To calculate diffusion coefficients, linear slope values were determined from the $I=f(v^{1/2})$ graph (Fig. 3.6). In the case of Li⁺, diffusion coefficients are similar for both intercalation ($3.3 \cdot 10^{-12}$ cm² s⁻¹) and deintercalation ($2.2 \cdot 10^{-12}$ cm² s⁻¹) processes. Meanwhile, for Na⁺, diffusion coefficient values for the intercalation ($1.4 \cdot 10^{-11}$ cm² s⁻¹) and deintercalation ($1.1 \cdot 10^{-12}$ cm² s⁻¹) processes differ by an order of magnitude which could be explained by the following reaction mechanisms:

1. The intercalation process in the aqueous sodium electrolyte media is dominated by charge transfer which ensures efficient transportation of electrons and Na⁺ during the charge state. In addition, the deintercalation process is affected by the structure of the electrode material (inhomogeneity, porosity, etc.), influencing the diffusivity of Na⁺ [117].
2. In the aqueous sodium electrolytes, the solvation of Na⁺ affects the diffusivity of intercalation/deintercalation processes. At the electrode surface, the solvated Na⁺ partially desolvates, which enables its intercalation into the interlayer space of Bi₂Se₃. Since the intercalated Na⁺ is partially hydrated by coordination with the water molecules, its positive charge is consequently protected, leading to slower Na⁺ deintercalation [118].

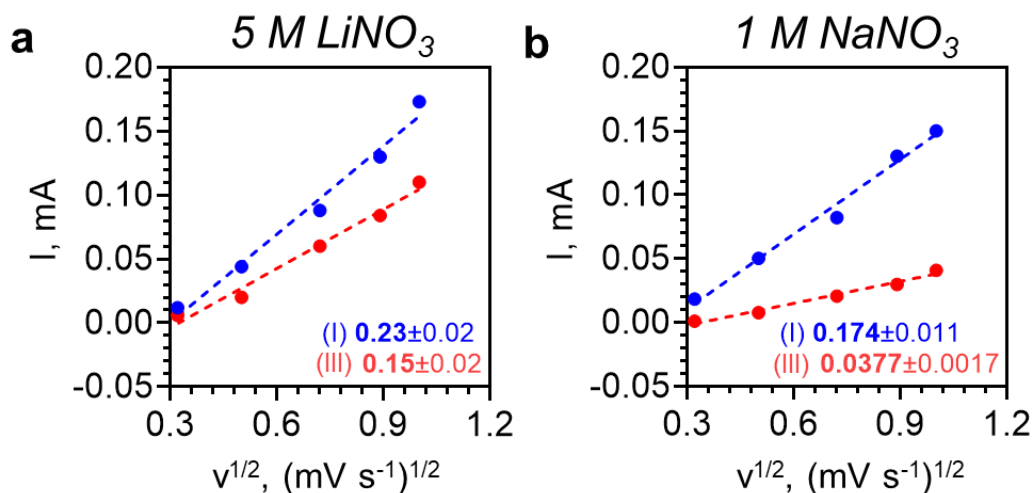


Figure 3.6. Dependence of $v^{1/2}$ vs. I for Bi₂Se₃ thin films for intercalation (I) and deintercalation (III) processes with fitted slope values for: **a** – Li⁺ (using 5 M LiNO₃), **b** – Na⁺ (using 1 M NaNO₃).

To investigate the possibility of using Bi₂Se₃ thin films as anodes in LIB and SIB systems (aqueous electrolyte media), galvanostatic charge/discharge (GCD) measurements were performed at 1 C² ($\sim 0.2 \text{ A g}^{-1}$) for 100 cycles.

Cycling performance using 5 M LiNO₃ electrolyte (Fig. 3.7a). After the 1st cycle, Bi₂Se₃ thin films exhibit relatively high initial capacity (charge – 985 mAh g⁻¹; discharge – 404 mAh g⁻¹). During the first 30 cycles, a gradual drop in charge/discharge capacity can be observed, reaching 226 mAh g⁻¹ (charge) and 151 mAh g⁻¹ (discharge), which could be attributed to the electrochemical and mechanical degradation of the SEI layer (the formation of mechanical cracks and cavities) [119,120]. Such significant degradation of the SEI layer might be caused by the high solubility of Li₂O and Li₂CO₃ (the main components of the SEI layer) in aqueous electrolyte media. Moreover, the re-formation of this layer is hindered by the low concentration of dissolved O₂ and CO₂, which was already consumed in the 1st cycle. With further cycling (31st – 100th cycle), the charge/discharge capacities continue to decline but not as rapidly, reaching 108 mAh g⁻¹ (charge) and 79 mAh g⁻¹ (discharge) at the 100th cycle. The Coulombic efficiency demonstrates a gradual increment from 41 % (1st cycle) to 67 % (30th cycle), indicating a decrease in the SEI layer degradation process and an improvement in charge/discharge reversibility. In the subsequent cycling, the Coulombic efficiency remains almost unchanged, reaching up to 73 % at the 100th cycle.

Cycling performance using 1 M NaNO₃ electrolyte (Fig. 3.7b). Over the 100 cycles, Bi₂Se₃ thin films in 1 M NaNO₃ electrolyte demonstrated ~ 60 -104 times lower charge/discharge capacities than in the 5 M LiNO₃ electrolyte (Fig. 3.7a). Such a low performance may be due to the larger Na⁺ radius (1.02 Å) [89,90] in comparison to Li⁺ (0.76 Å) [121–123], causing significant volume changes and degradation of the anode material which leads to the low charge/discharge capacities [124]. Over 100 cycles, cycling performance demonstrates similar behaviour as in the 5 M LiNO₃ electrolyte. From the 1st to 40th cycle, charge/discharge capacities decrease ~ 5 -8 times (charge – from 16 to 1.9 mAh g⁻¹,

² The rate at which the battery cell is fully charged or discharged in one hour.

discharge – from 6 to 1.3 mAh g⁻¹). Similarly to 5 M LiNO₃ performance (Fig. 3.7a), such a drastic capacity drop could be attributed to the degradation of the SEI layer by the dissolution of main layer components (Na₂O, Na₂O₂, Na₂CO₃) in the aqueous electrolyte media. However, after the 40th cycle, the charge/discharge capacities remain almost unchanged, and after the 100th cycle, it reaches 1.7 mAh g⁻¹ (charge) and 1.2 mAh g⁻¹ (discharge). From the 1st to 40th cycle, the Coulombic efficiency exhibits a gradual increment from 37 % to 67 %, but in further cycling, it remains almost constant by reaching 69 % (100th cycle).

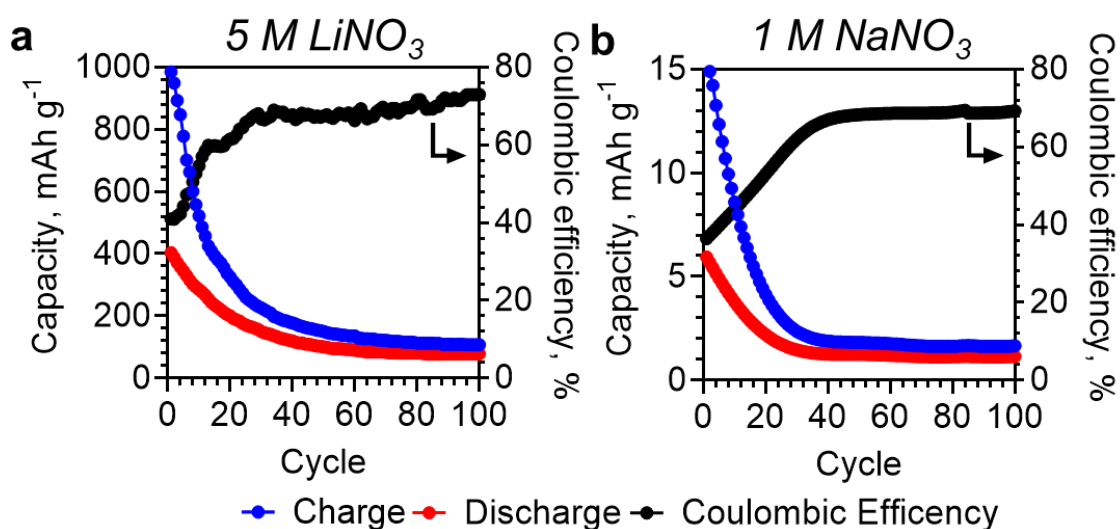


Figure 3.7. Galvanostatic charge/discharge (GCD) cycling performances of Bi₂Se₃ thin films at 1 C (~0.2 A g⁻¹) for 100 cycles: **a** – using 5 M LiNO₃ electrolyte, **b** – using 1 M NaNO₃ electrolyte.

To investigate the changes in electrochemical properties of Bi₂Se₃ thin film during the cycling performance (Fig. 3.7), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were carried out for both electrolytes (5 M LiNO₃ – Fig. 3.8a and 1 M NaNO₃ – Fig. 3.8b). The obtained EIS hodographs were described using a standard equivalent circuit scheme (Randles circuit scheme) illustrating the electrochemical properties at electrolyte/electrode interphase. The selected circuit scheme was modified by replacing the capacitor (C) element with the constant phase element (CPE), characterizing the double-layer behaviour and inhomogeneity/roughness of the working electrode. For both electrolytes (5 M LiNO₃, 1 M NaNO₃), EIS hodographs were described by the same equivalent circuit schemes (Fig. 3.8c, d), indicating mutual electrochemical properties at electrolyte/electrode interphase.

The intercept with a Z' axis represents the electrolyte resistance (R_{el}) (Fig. 3.8c). The semicircle in the medium-frequency range corresponds to the charge-transfer resistance (R_{ct}) of Bi₂Se₃ thin films. The additional circuit element (CPE_{ct}) characterizes the inhomogeneity/roughness of the surface of Bi₂Se₃ thin films and its double-layer capacity. The linear slope region in the low-frequency range is attributed to the diffusion of the reacting ions and/or molecules to the electrode interface. After the 1st cycle, an additional semicircle can be observed in the low-frequency range, which is attributed to the SEI layer, characterizing its resistance (R_{SEI}) as well as surface inhomogeneity/roughness and double-layer capacity (CPE_{SEI}) (Fig. 3.8d).

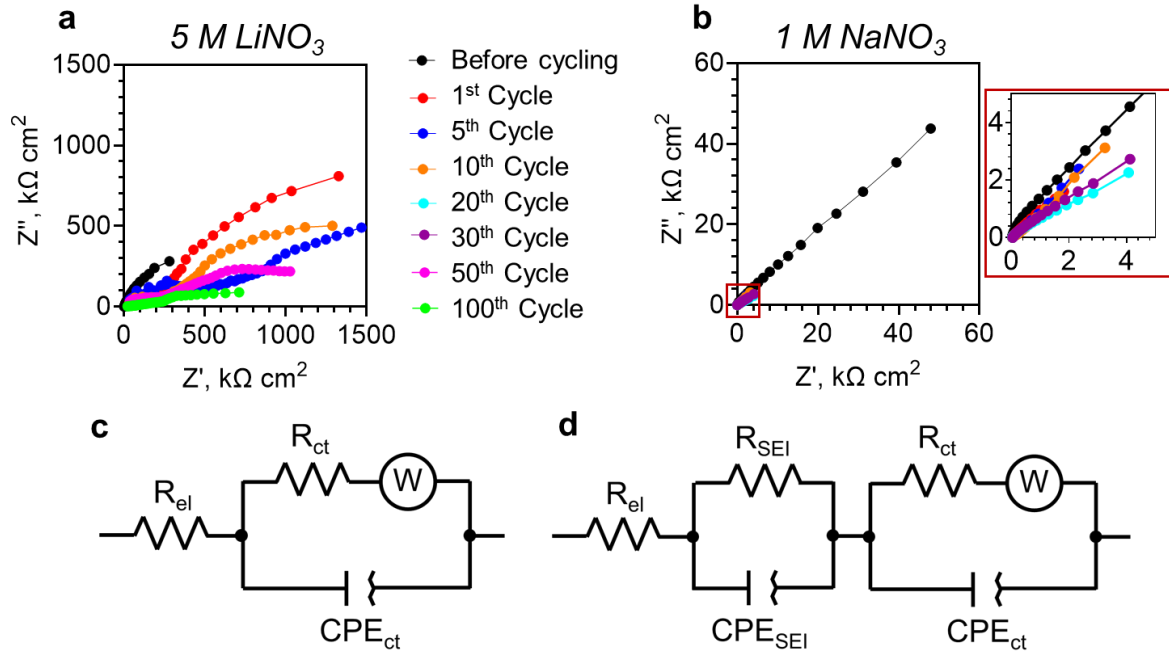


Figure 3.8. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results of Bi_2Se_3 thin films using aqueous electrolytes: **a** – Nyquist plot for using 5 M LiNO_3 , **b** – Nyquist plot for using 1 M NaNO_3 , **c** – equivalent circuit scheme before cycling, **d** – equivalent circuit scheme during the cycling.

The resistance values of Bi_2Se_3 thin films (R_{el} , R_{ct} , R_{SEI}) were calculated using the Levenberg-Marquardt algorithm before cycling and during the GCD measurements (Table 3.1): 5 M LiNO_3 – 1st, 5th, 10th, 25th, 100th cycle, 1 M NaNO_3 – 1st, 5th, 10th, 20th, 30th cycle.

For both electrolytes, the calculated R_{el} values remained almost unchanged and with the same order of magnitude indicating the high stability of electrolyte: $0.058 \pm 0.007 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (5 M LiNO_3 100 cycles) and $0.041 \pm 0.002 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ (1 M NaNO_3 30 cycles). During the cycling performance, a gradual increment of R_{ct} values can be observed for both electrolytes which might represent the possible structural and/or textural changes of the working electrode (Bi_2Se_3 thin films). In the case of 5 M LiNO_3 , after the 100th cycle, the R_{ct} values have been decreased ~ 4 times which might be related to the possible degradation of Bi_2Se_3 thin films. The calculated R_{SEI} values gradually decrease over 100 (5 M LiNO_3) and 30 (1 M NaNO_3) cycles, indicating the possible degradation (e.g., formation of mechanical cracks and cavities) of the SEI layer.

By comparing the resistance values between both electrolytes, the R_{SEI} and R_{ct} values using 1 M NaNO_3 are about two orders of magnitude lower than using 5 M LiNO_3 . Such a significant difference might represent a notable degradation of the SEI layer and Bi_2Se_3 thin films in the aqueous sodium electrolyte media which negatively affects the charge/discharge performance. This fact is also confirmed by the low charge/discharge capacities during the GCD performance testing (Fig. 3.7b).

Table 3.1. Cycle-dependented fitted resistance values ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) of Bi_2Se_3 thin films using 5 M LiNO_3 and 1 M NaNO_3 electrolytes.

Electrolyte	Resistance	Before cycling	Cycle							
			1 st	5 th	10 th	20 th	25 th	30 th	50 th	100 th
5 M LiNO_3	R_{el}	0.032	0.045	0.054	0.057	-	0.061	-	0.063	0.065
	R_{SEI}	-	812	467	386	-	282	-	103	91
	R_{ct}	892	323	420	306	-	467	-	603	264
1 M NaNO_3	R_{el}	0.036	0.041	0.041	0.039	0.043	-	0.041	-	-
	R_{SEI}	-	0.273	0.157	0.096	0.058	-	0.071	-	-
	R_{ct}	1.586	0.900	1.010	1.155	1.178	-	1.221	-	-

3.1.3. The characterization of the changes of Bi_2Se_3 thin films after the electrochemical processes

The post-mortem analysis was performed after the CV measurements of the first 5 cycles (Fig. 3.2). The surface of the working electrode (Bi_2Se_3 thin films) was gently washed ~3-5 times with deionized water ($0.055 \mu\text{S cm}^{-1}$) and dried at room temperature (25°C). A SEM analysis method was performed to investigate the morphological changes on the electrode surface. However, for the investigation of chemical composition XPS (5 M LiNO_3) and SEM-EDX (5 M LiNO_3 and 1 M NaNO_3) analysis techniques were applied.

For both electrolytes, the surface of Bi_2Se_3 thin films is coated with an amorphous film, which presumably could be a SEI layer (5 M LiNO_3 – Fig. 3.9a; 1 M NaNO_3 – Fig. 3.9b).

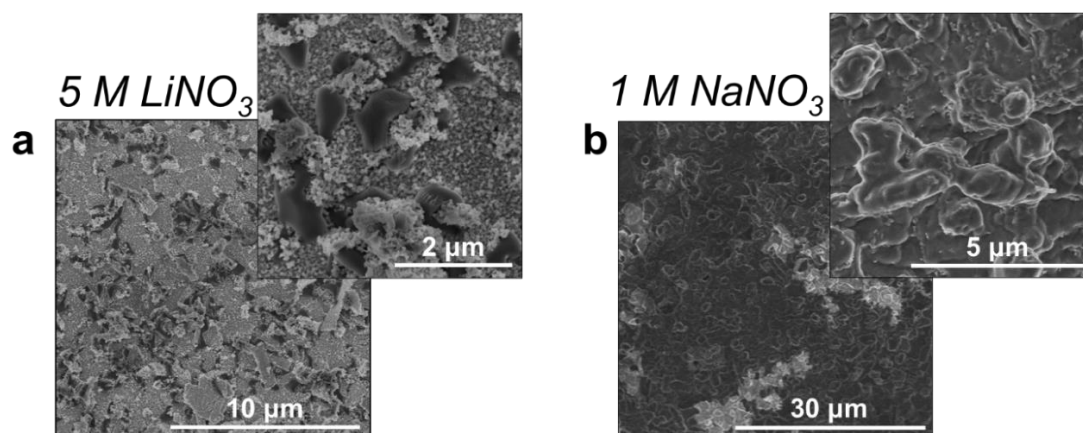


Figure 3.9. Morphological changes of Bi_2Se_3 thin films after the cycling voltammetry measurements (after the 5th cycle): **a** – SEM image (5 M LiNO_3 electrolyte), **b** – SEM image (1 M NaNO_3 electrolyte).

The XPS spectra of Bi_2Se_3 thin films in 5 M LiNO_3 electrolyte (Fig 3.10a) showed a notable Li 1s peak, which could be attributed to the SEI layer which consists of Li_2O and Li_2CO_3 . The Bi 4f spectra showed the presence of oxidized Bi form (peaks – Bi $4f_{5/2}$, Bi $4f_{7/2}$), which is attributed to the Bi_2O_3 . Presumably, the initial formation of Bi_2O_3 on the electrode surface could occur in the 1st cycle by the reaction of Bi_2Se_3 with the dissolved O_2 . However, the further growth of Bi_2O_3 was inhibited by the formation of the SEI layer. After the 5th cycle, the presence of Bi_2Se_3 is still observed, which is indicated by the following peaks: Se (Se $3d_{3/2}$, Se $3d_{5/2}$ – Fig. 3.10a) and Bi (Bi $4f_{5/2}$, Bi $4f_{7/2}$ – Fig. 3.10b).

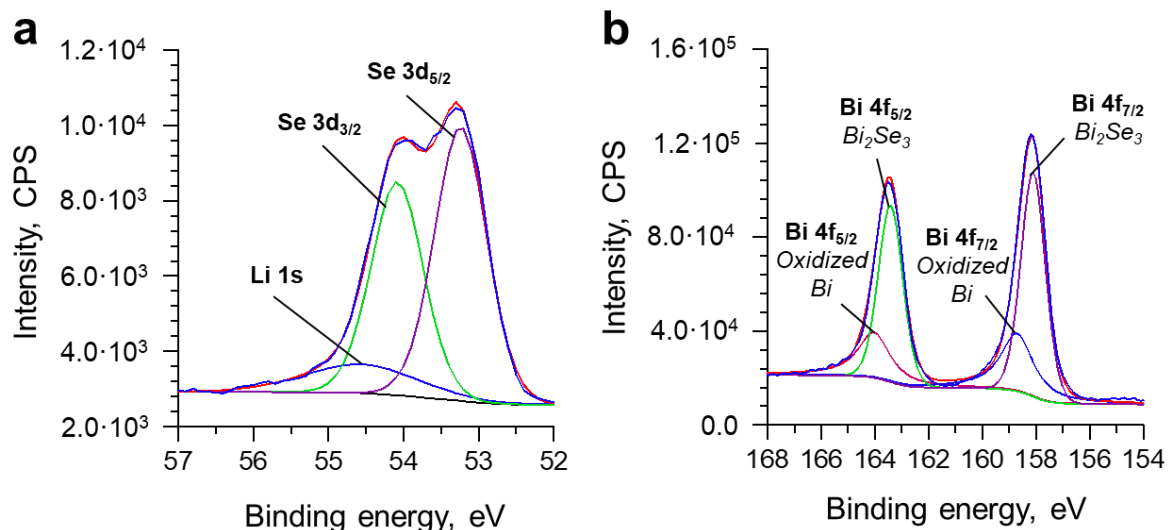


Figure 3.10. XPS spectra of Bi_2Se_3 thin films in 5 M LiNO_3 electrolyte after the cyclic voltammetry measurements (after the 5th cycle): **a** – Se 3d and Li 1s spectra, **b** – Bi 4f spectra.

The atomic mass (%) of chemical composition calculated from SEM-EDX spectra data (Table 3.2), shows negligible dissolution of Se in the first 5 cycles, demonstrating the high stability of Bi_2Se_3 thin films in the aqueous electrolyte media. In the case of 1 M NaNO_3 , after the 5th cycle, the content of Na increased ~ 7 times, which confirms the presence of the SEI layer (Na_2O , Na_2O_2 , Na_2CO_3) on the electrode surface.

Table 3.2. Quantitative SEM-EDX analysis (atomic %) of Bi_2Se_3 thin films in 5 M LiNO_3 un 1 M NaNO_3 electrolytes before cycling and after the cycling voltammetry (after the 5th cycle).

Element	Before cycling		After the 5 th cycle	
	5 M LiNO_3	1 M NaNO_3	5 M LiNO_3	1 M NaNO_3
Bi	41.0 ± 1.0	27 ± 2	46 ± 2	10.2 ± 1.2
Se	59.2 ± 1.1	41 ± 2	54 ± 2	9.4 ± 1.2
Na	-	2.7 ± 1.3	-	18.3 ± 1.4

3.2. The characterization of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructures as anodes in the LIB and SIB systems

3.2.1. The analysis of morphology and chemical composition

The surface of the synthesized $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure (Fig. 3.11a) consists of Bi_2Se_3 nanoplates (size 0.2-2.0 μm) growing directly on the individual SWCNTs bundle network (diameter 20-80 nm). Most Bi_2Se_3 nanoplates grow perpendicularly to the surface of the SWCNT bundles and are orientated alongside the SWCNTs. This fact is confirmed by TEM/STEM analysis (Fig. 3.11b) which showed that a free-standing Bi_2Se_3 nanoplate is tightly bonded with one edge (perpendicular to the c-axis) to the surface of the SWCNT bundle. The cross-section SEM image (Fig. 3.11c) shows a relatively high concentration of Bi_2Se_3 nanoplates on the electrode surface, which gradually decreases inside the SWCNT network.

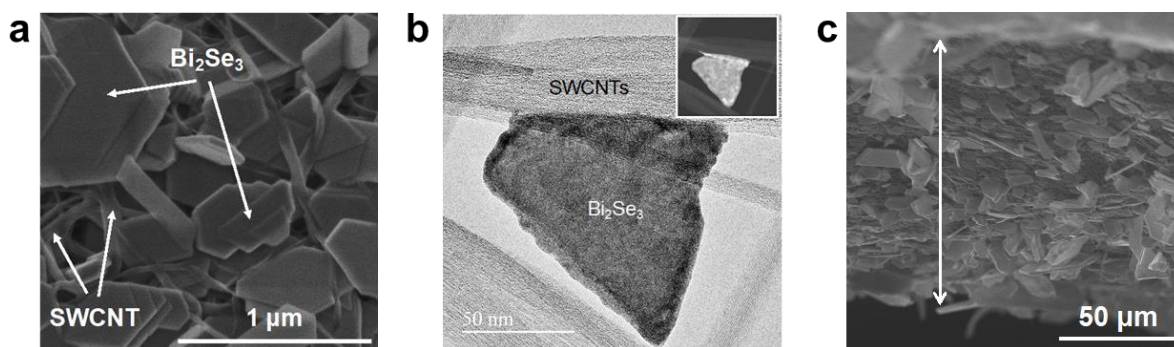


Figure 3.11. The morphology of synthesized $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure: **a** – SEM image of the surface of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$, **b** – transmission electron microscope (TEM) image of a Bi_2Se_3 nanostructure grown on SWCNT bundle (inset – scanning transmission electron microscope (STEM) image), **c** – cross-section SEM image.

The data obtained from SEM-EDX spectra (Fig. 3.12a) and XRD pattern (Fig 3.12b) confirm the chemical composition of synthesized $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure by the following results:

1. The Se/Bi atomic ratio determined from the SEM-EDX spectra indicates the stoichiometric composition of Bi_2Se_3 (calculated – 1.43, theoretical – 1.50);
2. The XRD pattern indicates the rhombohedral (R-3m) crystal structure of Bi_2Se_3 (Card No. PDF 00-033-0213) with the following crystal lattice parameters: $a = b = 4.13960 \text{ \AA}$; $c = 28.63600 \text{ \AA}$.

Both analysis methods (SEM-EDX, XRD) also showed the presence of copper representing the current collector substrate. Additionally, the SEM-EDX spectra showed a carbon signal, confirming the presence of SWCNTs in the sample.

The XPS spectra results also confirm the uniform chemical composition of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure. The Bi 4f spectra (Fig. 3.12c) exhibit peaks at 158.0 eV ($4f_{7/2}$) and 163.3 eV ($4f_{5/2}$) which correspond to the Bi_2Se_3 phase. Peaks at 158.9 eV ($4f_{7/2}$) and 164.2 eV ($4f_{5/2}$) might be related to the presence of a very thin Bi_2O_3 on the electrode surface [125]. On the other hand, the Se 3d spectra (Fig. 3.12d) peaks at 53.3 eV ($3d_{3/2}$) and 54.2 eV ($3d_{5/2}$) indicating the presence of Se in the Bi_2Se_3 phase.

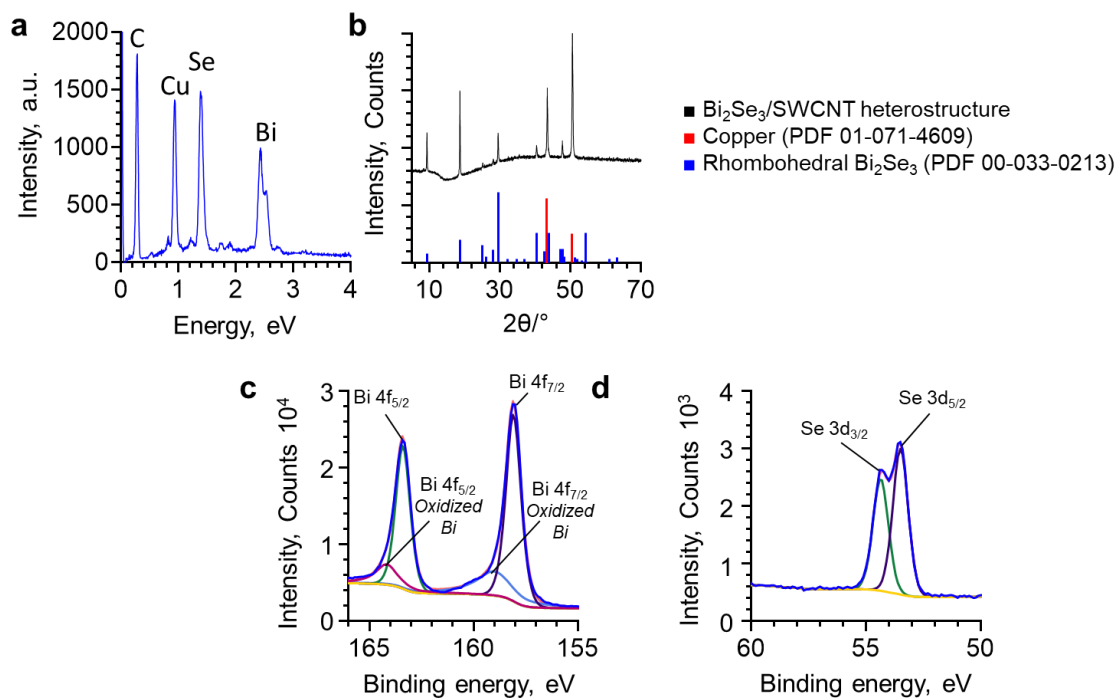


Figure 3.12. The analysis of the chemical composition of synthesized $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure: **a** – SEM-EDX spectra, **b** – XRD pattern, **c** – XPS spectra of Bi 4f data, **d** – XPS spectra of Se 3d data.

3.2.2. The characterization of electrochemical processes in the LIB and SIB systems

The electrochemical processes were investigated for $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure ($\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{SWCNT} = 1:1$) with the highest performance in LIB and SIB systems (Fig. 3.18). CV curves were obtained in the potential range 0.01-2.50 V (LIB – vs. Li^+/Li ; SIB – vs. Na^+/Na), at the scan rate of 0.1 mV s^{-1} , for the first 10 cycles. For both battery systems, the following peaks were observed:

1. **LIB** (Fig. 3.13a): five cathodic (I, II, III, IV, V), four anodic (VI, IX, X, XII) peaks;
2. **SIB** (Fig. 3.13b): four cathodic (I, II, III, IV), five anodic (VI, IX, X, XII) peaks.

As in the case of using lithium (5 M LiNO_3) and sodium (1 M NaNO_3) electrolytes (Fig. 3.2), the peak arrangement in LIB and SIB systems are also analogous, indicating a similar interaction of Li^+ and Na^+ with the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure.

The Li^+/Na^+ intercalation and deintercalation processes in Bi_2Se_3 are indicated by peaks I and XII (3.1), respectively [28,104]. Peaks II and X correspond to the conversion reaction between the Bi_2Se_3 and $\text{Li}_2\text{Se}/\text{Na}_2\text{Se}$ (3.2) [28,106,126]. In the SIB system, an additional peak XI indicates the formation of NaBiSe_2 by the reaction of Na^+ with Na_2Se (3.11) [126,127]. After the 1st cycle, an irreversible peak III (LIB system) corresponds to the formation of the SEI layer on the electrode surface [128,129]. The absence of peak III in the 2nd cycle indicates the end of the formation of the SEI layer [129]. In addition, peak III overlaps with the formation of alloys (IV, V) which could indicate a possible presence of alloy compounds (LiBi , Li_3Bi) in the SEI layer composition [28,129,130]. In the SIB system,

instead of peak III, the presence of the SEI layer is confirmed by a potential shift of peak II for ~ 0.2 V from the 1st to the 2nd cycle. Such a different peak arrangement might be related to the different chemical composition of the SEI layer in LIB and SIB systems, which depends on the electrolyte composition [131,132]. For both battery systems, cathodic peaks IV and V correspond to the multi-step formation of LiBi/NaBi (3.12) and Li₃Bi/Na₃Bi (3.13) [28,133,134] alloys (alloying reactions) respectively. Moreover, the dealloying reaction for both battery systems occurs through different mechanisms as follows:

1. **LIB system:** anodic peak VI corresponds to the formation of Li₃Bi back to metallic Bi and Li⁺ (3.14) [23,135];
2. **SIB system:** the dealloying reaction occurs in two steps, which is indicated by peaks VII (3.13) and VIII (3.12) [106,134].

The additional anodic peak IX in the LIB system may represent a possible side reaction of Li⁺ with -COOH groups located on the surface of the SWCNT (3.15) [136]. This peak is not observed in the SIB, which can be attributed to the weaker interaction of Na⁺ with -COOH groups. Compared to Li⁺, Na⁺ has a larger ionic radius and lower charge density, which leads to a weaker electrostatic attraction to the -COOH group electron cloud [137].

In both battery systems, a shift of determined peaks can be observed towards a higher potential side, which might be related to the polarization effect [138] and structural/textural changes of anode material [139].

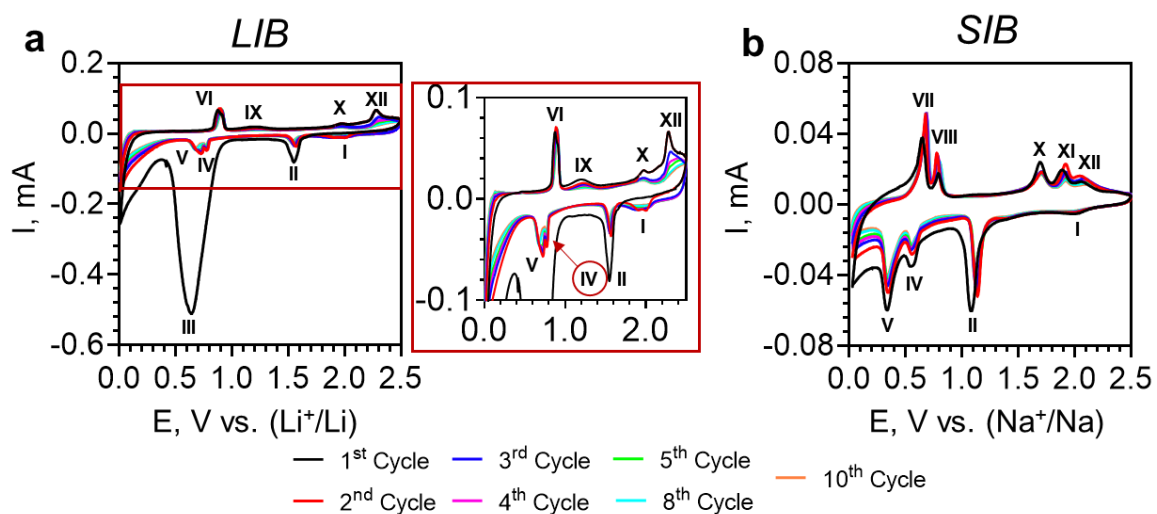
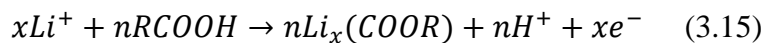
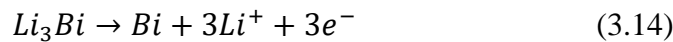
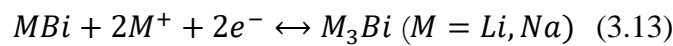
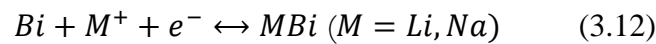
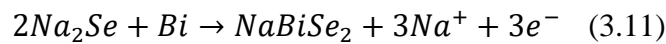


Figure 3.13. Cyclic voltammograms of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructures for the first 10 cycles at the scan rate 0.1 mV s⁻¹: **a** – LIB system (0.01 – 2.50 vs. Li⁺/Li), **b** – SIB system (0.01 – 2.50 vs. Na⁺/Na).

The charge/discharge profiles of the first 10 cycles (Fig. 3.14) are in good agreement with the CV results (Fig. 3.13). In the 1st cycle, a wide discharge plateau at 0.80 V (LIB) and 1.25 V (SIB) corresponds to the formation of the SEI layer. The charge and discharge plateaus at 2.10 V (LIB), 2.01 V (SIB), and 2.30 V (LIB), 2.20 V (SIB) correspond to Li⁺/Na⁺ intercalation and deintercalation processes respectively (3.1). The conversion reaction between Bi₂Se₃ and Li₂Se/Na₂Se (3.2) is represented by the following charge/discharge plateaus: charge – 1.60 V (LIB), 1.15 V (SIB); discharge – 2.00 V (LIB), 1.65 V (SIB). In the case of the SIB system an additional discharge plateau at 1.90 V, indicating the formation of NaBiSe₂ (3.11). For the alloying/dealloying reactions, multiple small plateau curves can be observed at the following potentials:

1. **LIB system** (3.12, 3.13, 3.14): charge (0.75/0.80 V), discharge (0.90 V);
2. **SIB system** (3.12, 3.13): charge (0.63 V/0.83 V), discharge (0.55 V/0.36 V).

After the 5th cycle, the charge/discharge profiles did not change significantly, indicating the good structural stability of the anode [138], and excellent Li⁺/Na⁺ storage reversibility [128,140]. In addition, the overlapping of charge/discharge profiles may also indicate the end of the SEI layer pre-treatment process, which provides high stability and improved performance during the charge/discharge processes [141]. Moreover, there are no plateaus in the charge/discharge profiles that could represent SWCNT-related electrochemical processes, indicating the absence of predominant Faradaic processes.

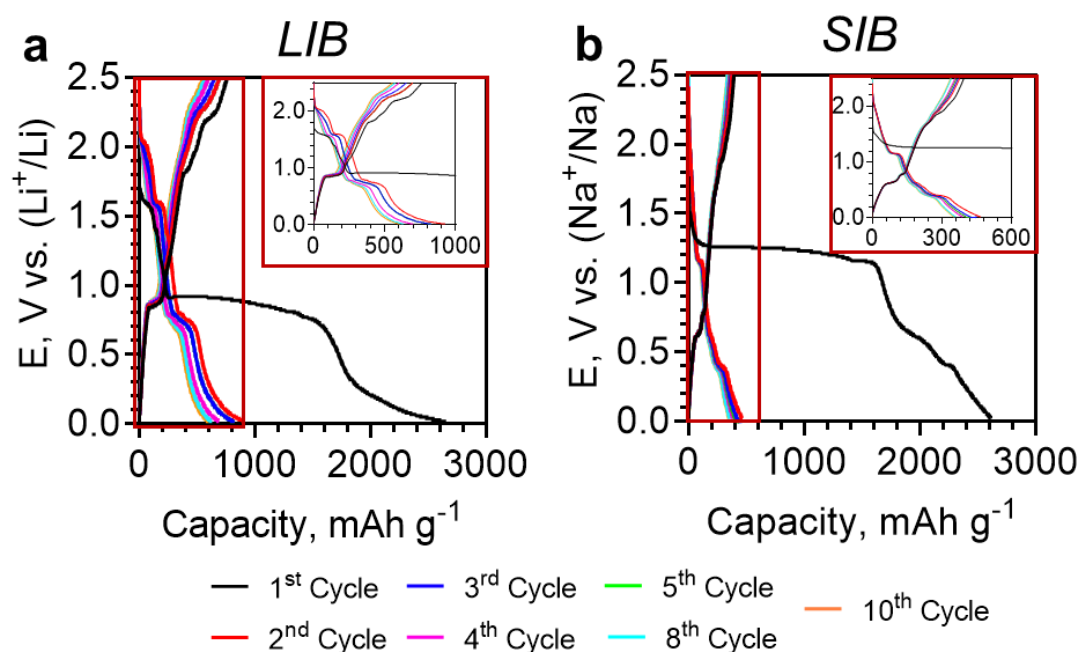


Figure 3.14. Charge/discharge profiles of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructures for the first 10 cycles at current density 0.1 A g⁻¹: **a** – LIB system (0.01 – 2.50 vs. Li⁺/Li), **b** – SIB system (0.01 – 2.50 vs. Na⁺/Na).

To investigate the electrochemical processes and mechanisms for Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure, multiple CV curves were obtained in the scan rate range from 0.1 to 1.0 mV s⁻¹ (Fig. 3.15).

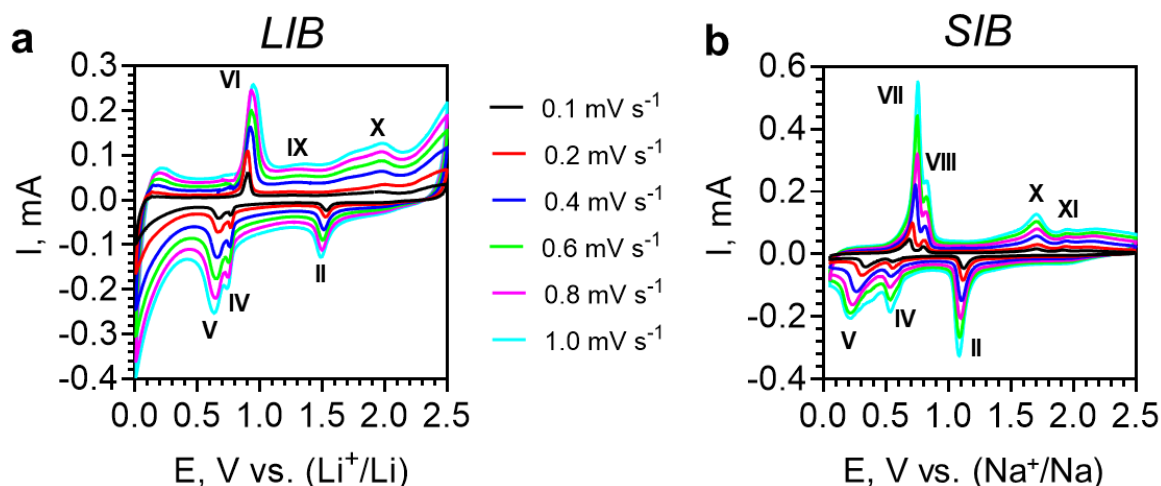


Figure 3.15. Cyclic voltammograms of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructures in the scan rate range from 0.1 mV s^{-1} to 1.0 mV s^{-1} : **a** – LIB system (0.01 – 2.50 vs. Li^+/Li), **b** – SIB system (0.01 – 2.50 vs. Na^+/Na).

The dominant stage of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure was determined using equation (3.9) for the processes involving Bi_2Se_3 interaction with Li^+/Na^+ :

1. **LIB system:** conversion (II, X) and alloying/dealloying (IV, V, VI) reaction;
2. **SIB system:** conversion (II, X, XI) and alloying/dealloying (IV, V, VII, VIII).

In both battery systems, calculated b -values (Fig. 3.16) demonstrate that the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure exhibits a significant contribution from both capacitive and diffusion-controlled processes (LIB: 0.63 – 0.80; SIB: 0.65 – 0.98). The upper limit of b -values in the LIB ($b = 0.80$) and SIB ($b = 0.98$) systems indicates a dominant contribution of capacitive processes. Such a significant contribution of the capacitive processes (pseudo and electrical-double layer capacitance) can be expected from layered, nanostructured, porous, and carbon-containing active materials (e.g., SWCNT, graphene) [142], which provide a high kinetic rate of electrochemical reactions.

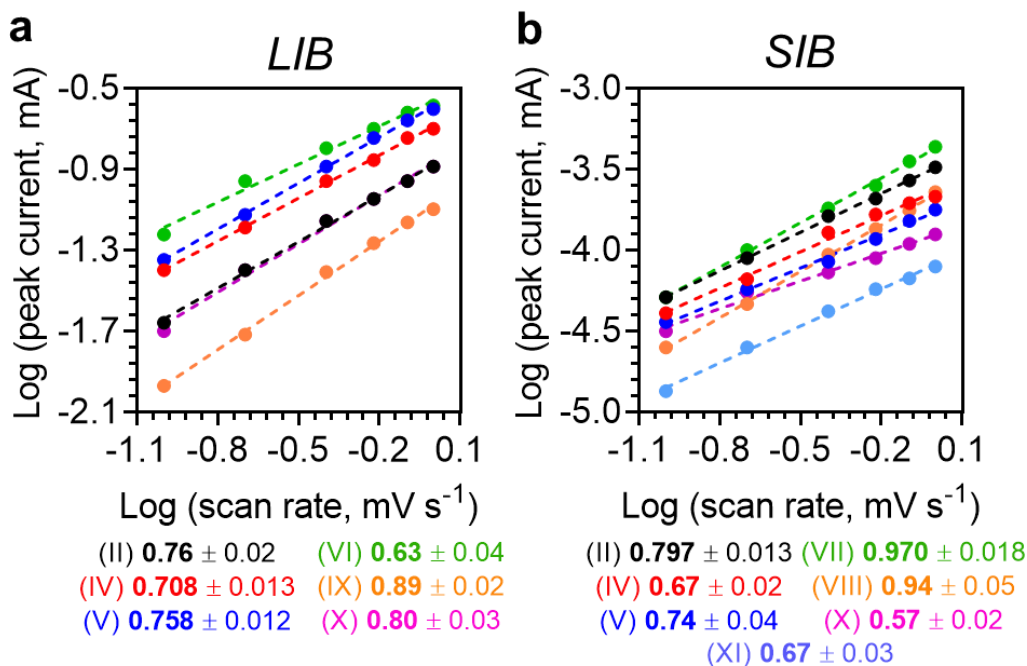


Figure 3.16. Log-scale plots $\log(i)=f(\log(v))$ of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructures: **a** – LIB system, **b** – SIB system.

The quantitative contribution of capacitive and diffusion-controlled processes, calculated using equation (3.10), confirms a notable dominance of capacitive processes in LIB and SIB systems (Fig. 3.17). At the lowest scan rate (0.1 mV s⁻¹), the contribution of capacitive processes is 44 % (LIB) and 69 % (SIB). However, with a gradual increase of scan rate up to 1.0 mV s⁻¹, the contribution of capacitive processes becomes more pronounced reaching 74 % (LIB) and 88 % (SIB).

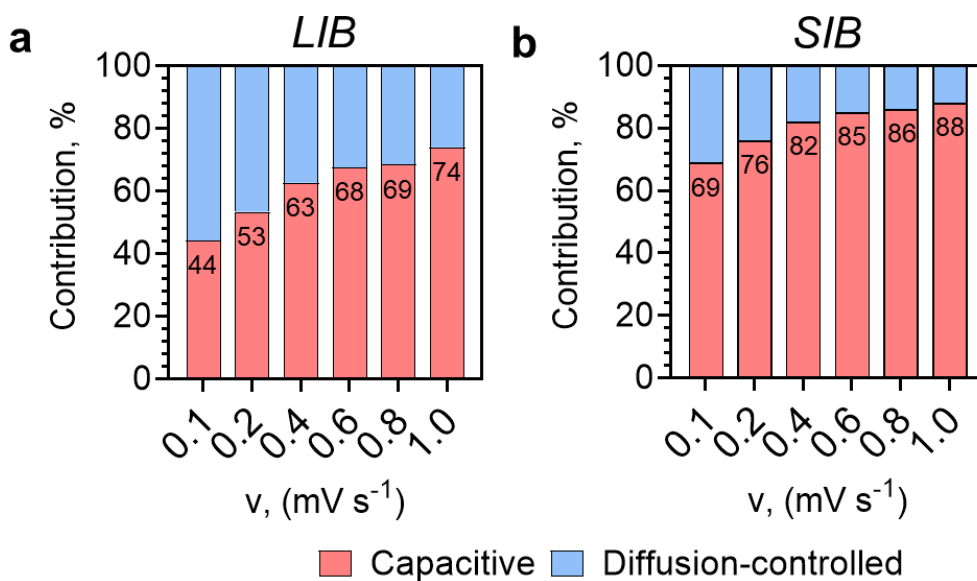


Figure 3.17. The contribution (%) of capacitive and diffusion-controlled processes for Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructures: **a** – LIB system, **b** – SIB system.

To find how the changes in Bi₂Se₃/SWCNT relative content can affect heterostructure performance, short-term GCD measurements were carried out (100 cycles, 0.1 A g⁻¹) for the following Bi₂Se₃:SWCNT mass ratios: LIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (3:1), (5:1); SIB – (1:5), (1:2), (1:1), (2:1), (5:1).

LIB system (Fig 3.18a). The sample with the mass ratio of (1:1) demonstrated the highest initial discharge capacity (879 mAh g⁻¹), which significantly exceeds the theoretical capacity of pristine Bi₂Se₃ (491 mAh g⁻¹) [21] and SWCNT (~300 mAh g⁻¹) [143]. Such a high initial discharge capacity might be related to the pronounced capacitive processes on the electrode surface which are enabled by the large electrode/electrolyte contact area [142]. From the 1st to 5th cycle, samples (1:5), (1:2), and (1:1) exhibit a gradual decrement of discharge capacity (1:5 – from 331 mAh g⁻¹ to 301 mAh g⁻¹; 1:2 – from 412 mAh g⁻¹ to 364 mAh g⁻¹; 1:1 – from 879 mAh g⁻¹ to 419 mAh g⁻¹), which could be attributed to the formation of SEI layer and its further pre-treatment process [28]. For the sample (2:1), (3:1), and (5:1), a discharge capacity drop is observed until the 10th – 15th cycle, which might be related to the additional volume expansion effect of the Bi₂Se₃ [97], caused by low relative content of SWCNTs. In the subsequent cycling (6th – 100th cycle), all mass ratio samples (except 5:1) demonstrate a gradual increment of discharge capacity, which could be related to the electrode activation process or electrolyte decomposition [144]. The electrode activation process involves the formation of Se-C bonds between SWCNT and Se, which inhibit the dissolution of selenium, provide additional electron pathways [145], and promote the significant contribution of capacitive processes. For the sample with a mass ratio (5:1) sample, a gradual capacity increment was not observed due to the insufficient content of the SWCNT in the anode, which led to the less efficient formation of Se-C bonds. After the 100th cycle, among all studied anode materials, sample (1:1) showed the highest discharge capacity (523 mAh g⁻¹), which significantly exceeds the theoretical capacity values. Such a significant increment in discharge capacity can be related to the large contribution of capacitive storage of Li⁺ [146,147].

SIB system (Fig. 3.18b) short-term cycling performance of different mass ratio samples showed a similar tendency as in the case of LIB (Fig.3.18a). The sample (1:1) has ~2-3 times higher initial discharge capacity (354 mAh g⁻¹) than for other studied mass ratios: (1:5) – 114 mAh g⁻¹, (1:2) – 200 mAh g⁻¹, (2:1) – 112 mAh g⁻¹ and (5:1) – 188 mAh g⁻¹. In the subsequent cycling, all studied mass ratio samples demonstrate a gradual decrement of discharge capacity till the 100th cycle, which could be attributed to the electrolyte decomposition and/or SEI layer degradation. After the 100th cycle, the sample (1:1) demonstrates ~2-4 times higher discharge capacity (247 mAh g⁻¹) than other studied mass ratios. It is important to note, that the SIB system does not exhibit the gradual capacity increase which is associated with the electrode activation process (formation of Se-C bonds). This factor might be related to different reaction mechanisms in both battery systems [148]. In the case of the SIB system, the irreversible formation of NaBiSe₂ (confirmed by CV results – Fig 3.13b) might reduce the amount of free Se which hinders the formation of Se-C bonds on the SWCNT surface.

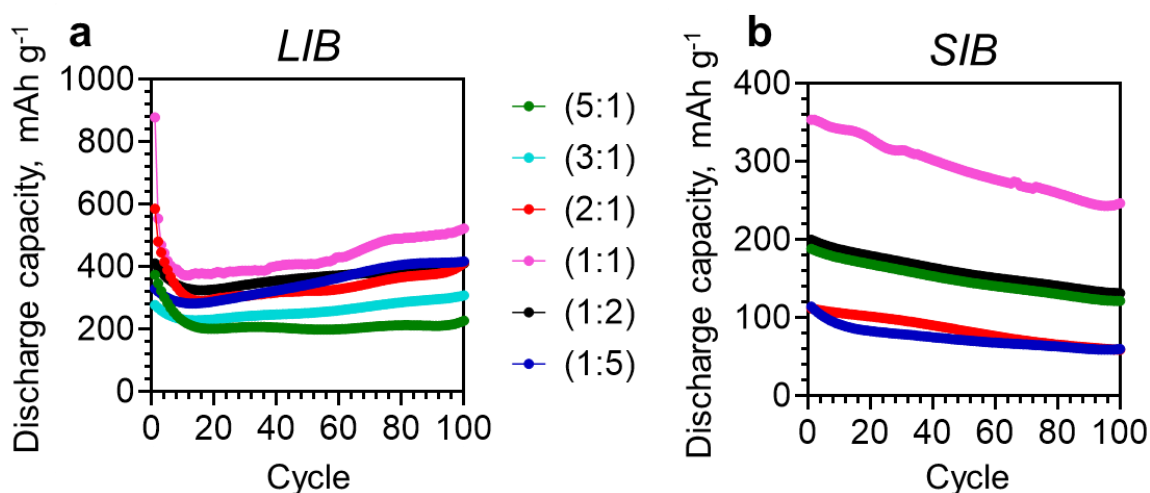


Figure 3.18. Galvanostatic charge/discharge (GCD) short-term cycling performances of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructures for different $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{SWCNT}$ mass ratios (100 cycles, 0.1 A g^{-1}): **a** – LIB system, **b** – SIB system.

Such an excellent performance for $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure in LIB and SIB systems (Fig. 3.14) might be related to the pronounced contribution of capacitive processes which is ensured by efficient nanostructuring of Bi_2Se_3 on the SWCNT network, resulting in synergistic interaction. A porous $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ network ensures a large contact area between electrolyte and electrode material providing extra space for volume expansion during the charge/discharge processes, good electrical conductivity, and additional sites for capacitive storage of Li^+/Na^+ [146,147]. With the increase of the relative mass of Bi_2Se_3 , LIB (2:1, 3:1, 5:1) and SIB (2:1, 5:1) system samples demonstrated gradual deterioration of anode performance which could be due to the high concentration of Bi_2Se_3 in the anode. It could cause the incomplete penetration of Bi_2Se_3 in the volume of SWCNT, resulting in the over-accumulation of Bi_2Se_3 on the electrode surface [149]. Moreover, the electrode with a high Bi_2Se_3 content could not provide a direct electrical and mechanical contact of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ leading to the lower electrical conductivity. On the other hand, relatively low SWCNT content in the electrode material can cause significant volume changes making the electrode structure more fragile [25]. Samples with a relatively high SWCNT content (1:2, 1:5) also exhibited lower charge/discharge performance, which might be related to the decrease of the active material (Bi_2Se_3) relative mass in the anode.

To investigate how different current densities can affect the discharge capacities of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure, a rate capability analysis was performed in the range of $0.1 - 5.0 \text{ A g}^{-1}$. At the respective current density values of 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, and 5.0 A g^{-1} , the sample (1:1) demonstrated the following discharge capacities.

1. **LIB system** (Fig. 3.19a): 650, 479, 402, 397, 400 un 420 mAh g^{-1} ;
2. **SIB system** (Fig. 3.19b): 534, 361, 306, 267, 247 un 231 mAh g^{-1} .

For both battery systems, a $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure still shows relatively high discharge capacity at the highest applied current density (5.0 A g^{-1}), indicating high stability and reversibility of the anode material. In the case of the LIB system, from the 61st to

70th cycle (0.1 A g^{-1}), the sample (1:1) showed a significant increment of discharge capacity in comparison to initial values (1st – 10th cycle), which might be related to the enhanced electrode activation at larger current densities.

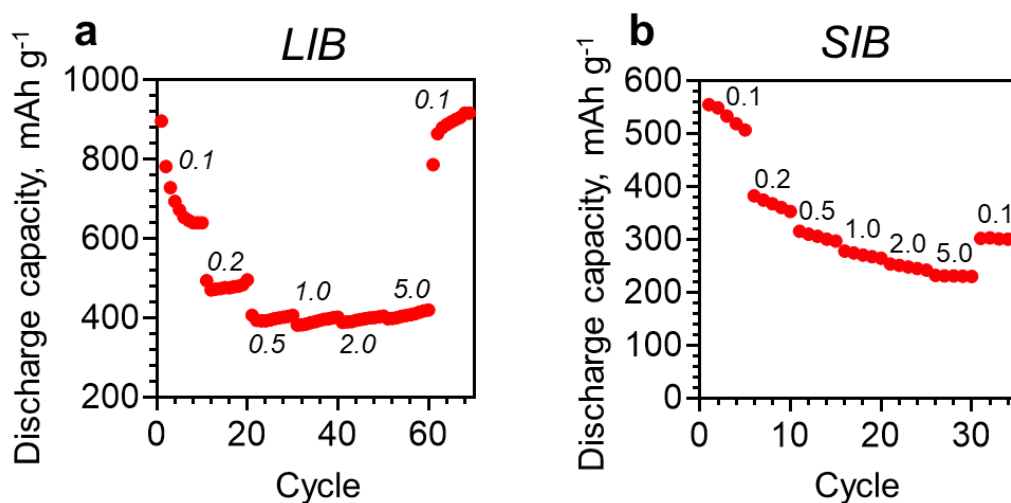


Figure 3.19. The rate capability of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructures in the current density range from 0.1 to 5.0 A g⁻¹: **a** – LIB system (70 cycles), **b** – SIB system (35 cycles).

Additional long-term GCD measurements were carried out to investigate Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure performance over extended cycle periods under more intense charge/discharge conditions.

LIB system (Fig. 3.20a). At the higher current densities (2 and 5 A g⁻¹), the Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure demonstrates excellent performance over the 500 cycles. Initially, for both current densities (2 and 5 A g⁻¹), a gradual charge/discharge capacity decrement can be observed till the 20th cycle, which could be attributed to the formation and further pre-treatment process of the SEI layer. A similar tendency is observed also for short-term cycling performance results (Fig. 3.18a). At the current density of 2 A g⁻¹, the charge/discharge capacities continue to increase up to the 480th cycle by reaching its maximum value of 1085 mAh g⁻¹, indicating a further activation process of the electrode. In the subsequent cycling, charge/discharge capacities remain unchanged and reach 1080 mAh g⁻¹ at the 500th cycle, demonstrating the endpoint of the electrode activation process. The long-term cycling performance at the higher current density (5 A g⁻¹), the (1:1) sample exhibits continuous capacity increment till the 500th cycle by reaching 809 mAh g⁻¹. For the first 100 cycles, the exhibited charge/discharge capacity values at 2 A g⁻¹ are higher than during the short-term cycling performance at 0.1 A g⁻¹ (Fig. 3.18a). This fact might be related to the increment of internal temperature in the battery cell, which provides higher ion mobility and electrode kinetic at higher current densities [25]. On the other hand, at a current density of 5 A g⁻¹, Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure shows reduced capacity due to the heightened mechanical stress-induced degradation, in contrast to the electrodes operating at 0.1 A g⁻¹ and 2 A g⁻¹ current densities. In addition, a relatively high current density can promote significant decomposition of electrolytes and increase the consumption of Li⁺ during the charge/discharge process, which leads to the capacity fade [150]. The Coulombic

efficiency for both current densities (2 and 5 A g⁻¹) is close to 100 %, indicating high stability of the anode material and good charge/discharge reversibility.

SIB system (Fig. 3.20b). The long-term cycling performance of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure was performed for 400 cycles at a current density of 5 A g⁻¹. In the first 140 cycles, the charge/discharge capacity has been decreased ~3 times (from 449 mAh g⁻¹ to 139 mAh g⁻¹), which is caused by both degradation of the SEI layer and possible structural changes in the anode material. In the subsequent cycling, the charge/discharge capacities remain almost constant and after the 400th cycle, it reaches 120 mAh g⁻¹, demonstrating a stable anode performance. As with the LIB system, the Coulombic efficiency is close to 100 % indicating high stability and excellent reversibility.

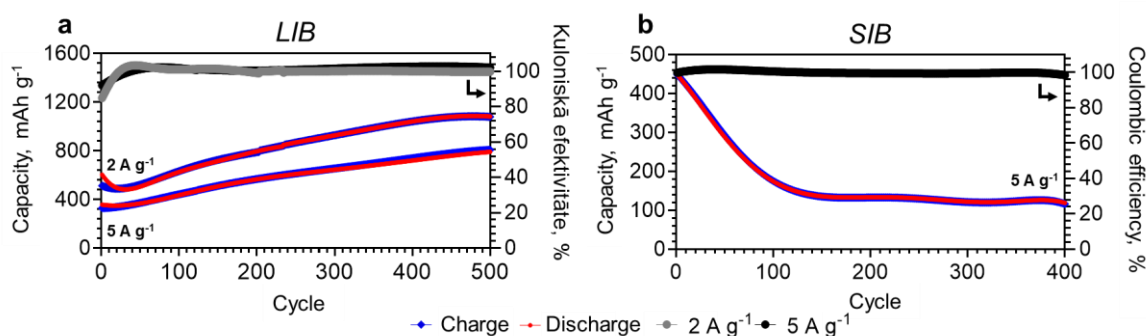


Figure 3.20. Long-term cycling performance of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructures: **a** – LIB system (500 cycles; 2 and 5 A g⁻¹), **b** – SIB system (400 cycles; 5 A g⁻¹).

The EIS hodographs were obtained before and during the short-term cycling performance, to investigate the changes in the electrochemical properties of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure:

1. **LIB system** (Fig. 3.21a): after the 1st, 5th, 20th, 40th, 100th cycle;
2. **SIB system** (Fig. 3.21b): after the 1st, 5th, 10th, 25th, 80th, 100th cycle.

The obtained EIS hodographs were described by similar equivalent circuit schemes (Fig. 3.21c,d) as described for Bi₂Se₃ thin films (Chapter 3.1.3). It should be noted, that Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure performance was investigated using a 2-electrode cell, which is structurally different from the 3-electrode cell system, leading to the following changes in the circuit elements:

1. The intercept with the Z' axis describes the bulk resistance (R_b), which includes the resistance of the electrolyte, separator, and counter/reference electrode (LIB – lithium foil; SIB – sodium foil);
2. The linear slope in the low-frequency range represents the Warburg open element (W_o) describing the diffusion of ions and/or molecules between the electrolyte/electrode interface.

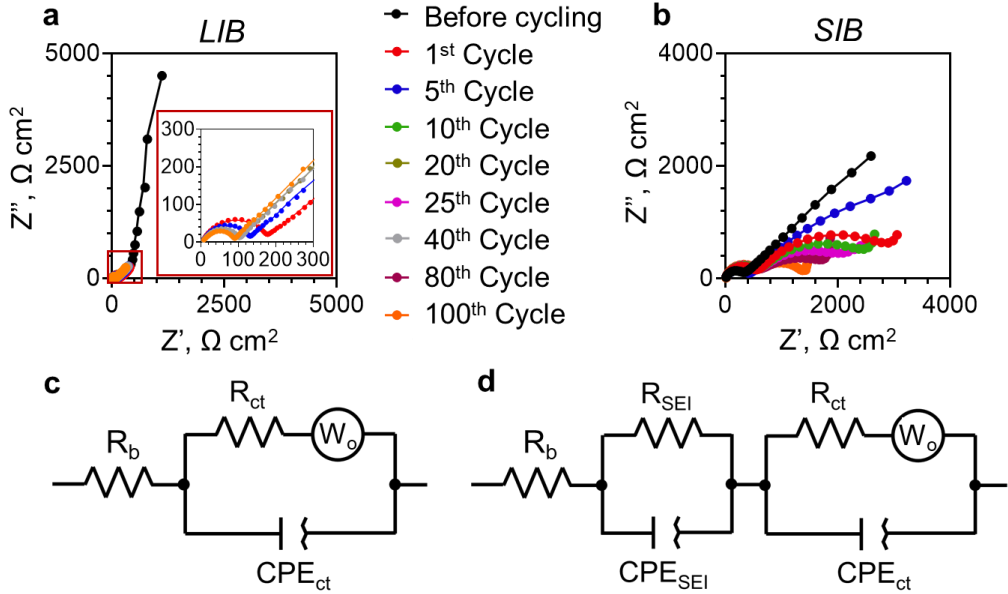


Figure 3.21. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure in the LIB and SIB system before cycling and during the short-term cycling performance: **a** – Nyquist plot, **b** – equivalent circuit scheme before the cycling performance, **c** – equivalent circuit scheme during the cycling performance.

The equivalent circuit resistance values (R_b , R_{SEI} , R_{ct}) were described using the Simplex algorithm (Table 3.3).

For both battery systems, the values of R_b over 100 cycles are almost similar and within the same order of magnitude, indicating a high stability of the electrolyte: ($3.4 \pm 0.4 \Omega \text{ cm}^2$), SIB ($6.5 \pm 1.7 \Omega \text{ cm}^2$). In the case of the LIB system, the R_{ct} values gradually decrease from $176 \Omega \text{ cm}^2$ (1st cycle) to $24 \Omega \text{ cm}^2$ (100th cycle) which might represent the electrode activation process (e.g., Se-C bond formation on the SWCNT surface), increasing the charge/discharge capacity. This fact is also confirmed by the short-term cycling performance results (Fig. 3.18a). On the other hand, the SIB system demonstrates the increment of R_{ct} values from $678 \Omega \text{ cm}^2$ (1st cycle) to $1204 \Omega \text{ cm}^2$ (100th cycle) which could indicate a degradation of the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ and the possible effect of an inhomogeneous SEI layer. In the LIB system, the value of R_{SEI} gradually decreases from $350 \Omega \text{ cm}^2$ (1st cycle) to $56 \Omega \text{ cm}^2$ (100th cycle) representing a negligible degradation of the SEI layer. In contrast, the R_{SEI} value for the SIB system remains stable up to the 10th cycle, but its gradual drop can be observed in the subsequent cycling.

The R_{SEI} and R_{ct} values for the SIB system are almost one order higher than in the LIB system. The relatively high R_{SEI} values might be attributed to the formation of the thicker and more insulating SEI layer on the electrode surface. Moreover, the formation of the stable SEI layer could be assured by the presence of the FEC solvent in the electrolyte [151]. The relatively high R_{ct} values during the charge/discharge processes may indicate a slower charge transfer, which is mainly influenced by the large Na^+ radius [152,153].

Table 3.3. Cycle-dependented fitted resistance values ($\Omega \text{ cm}^2$) of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure in the LIB and SIB system.

System	Resistance	Before cycling	Cycle							
			1 st	5 th	10 th	20 th	25 th	40 th	80 th	100 th
LIB	R_b	3.1	3.2	3.2	-	3.3	-	3.4	-	4.1
	R_{SEI}	-	350	76	-	70	-	68	-	56
	R_{ct}	190	173	50	-	23	-	28	-	24
SIB	R_b	11.1	9.5	6.3	4.9	-	4.9	-	6.4	6.8
	R_{SEI}	-	2787	3510	2280	-	1442	-	553	353
	R_{ct}	348	678	359	524	-	646	-	1158	1204

3.2.3. The characterization of the changes of heterostructure after the short-term cycling performance

After the short-term cycling performance (100 cycles, 0.1 A g^{-1}), the CR2023 half-cell was disassembled to remove the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) anode. To get rid of excess electrolyte, the surface of the electrode was washed ~3-4 times with isopropanol and dried at room temperature ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

LIB system. The post-mortem analysis showed that the surface of the anode material is coated with amorphous film, which presumably could be the SEI layer (Fig. 3.22a). The cross-section SEM image (Fig. 3.22b) shows that the SEI layer is formed both on the electrode surface and the entire electrode volume which is very common for nanostructured electrode materials [154]. The obtained XRD pattern of powder-form $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure still demonstrates the presence of rhombohedral Bi_2Se_3 (Ref. card No. PDF 00-033-0213). The additional intense signals of Li_2CO_3 (Ref. card No. PDF 00-009-0359) and LiOH (Ref. card No. PDF 00-032-0564) confirm the presence of the SEI layer. The SEM-EDX spectra (Fig. 3.22d) showed that after the 100th cycle, the atomic ratio of Se/Bi is still close to the theoretical (theoretical – 1.50, experimental – 1.57), illustrating the high stability of Bi_2Se_3 . The Raman spectroscopy was carried out before and after the short-term cycling performance (Fig. 3.22e). After the 100th cycle, from 100 to 170 cm^{-1} , can be observed the overlapping of several bands. The plateau between 130 and 170 cm^{-1} , shows the presence of crystalline Bi_2Se_3 and Bi_2O_3 bands (after the 100th cycle). In addition, the peak at $\sim 120 \text{ cm}^{-1}$, is attributed to the presence of LiF , which is another main component of the SEI layer. The peak at $\sim 190 \text{ cm}^{-1}$, represents Li_2CO_3 (SEI layer component), which was also confirmed by XRD analysis (Fig. 3.22c). The additional signals at $\sim 240 \text{ cm}^{-1}$ and $\sim 251 \text{ cm}^{-1}$ show the presence of Se and Se-C, respectively. The formation of Se-C bonds inhibits the dissolution of selenium and provides additional electron transport pathways, which ensures the increment of charge/discharge capacity (Fig. 3.18a) and capacitive contribution (Fig. 3.17a). In addition, in both Raman spectra (before cycling and after the 100th cycle), the presence of Cu_2O ($\sim 214 \text{ cm}^{-1}$) is attributed to the background from the current collector.

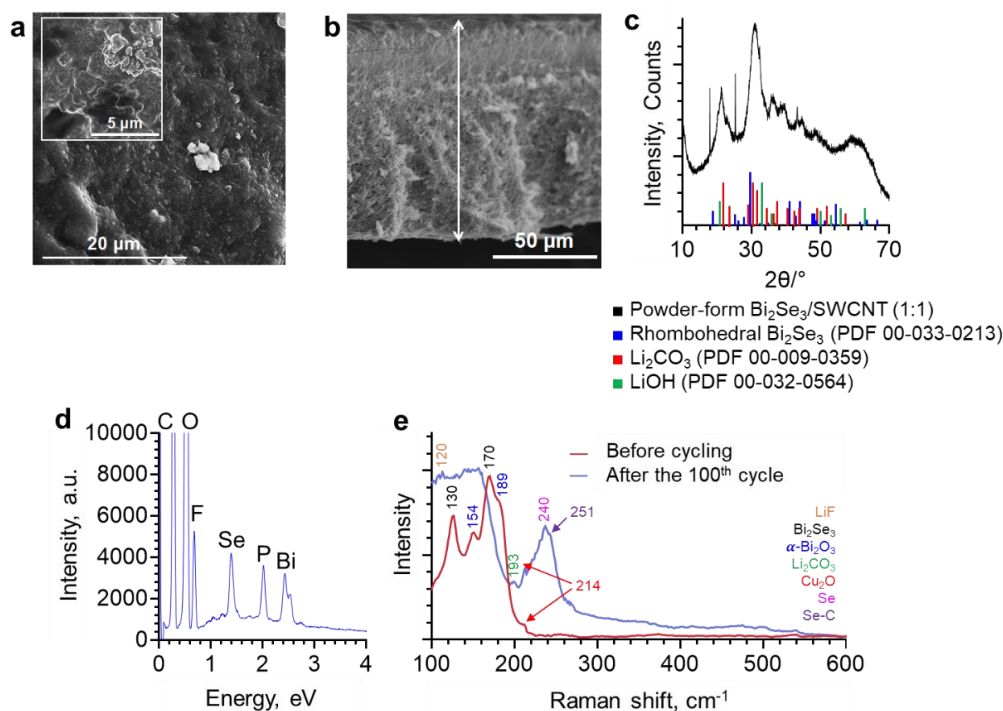


Figure 3.22. The analysis of morphology and chemical composition of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure after the short-term cycling performance (0.1 A g^{-1} , 100 cycles) in the LIB system: **a** – SEM image (inset – SEM image in the higher magnification), **b** – cross-section SEM image, **c** – XRD pattern, **d** – SEM-EDX spectra, **e** – Raman spectra.

SIB system. Analogous to the LIB system, an amorphous SEI layer is observed after the short-term cycling performance on both the electrode surface (Fig. 3.23a) and the entire material volume (Fig. 3.23b). The surface of the electrode is also covered with small flakes ($\sim 20\text{-}120 \mu\text{m}$), representing the remnants of the microfiber separator. Along with the presence of Bi_2Se_3 (Bi and Se signals), the SEM-EDX (Fig. 3.23c) spectra showed intense signals of Na and O, which confirm the presence of the SEI layer in the form of Na_2O .

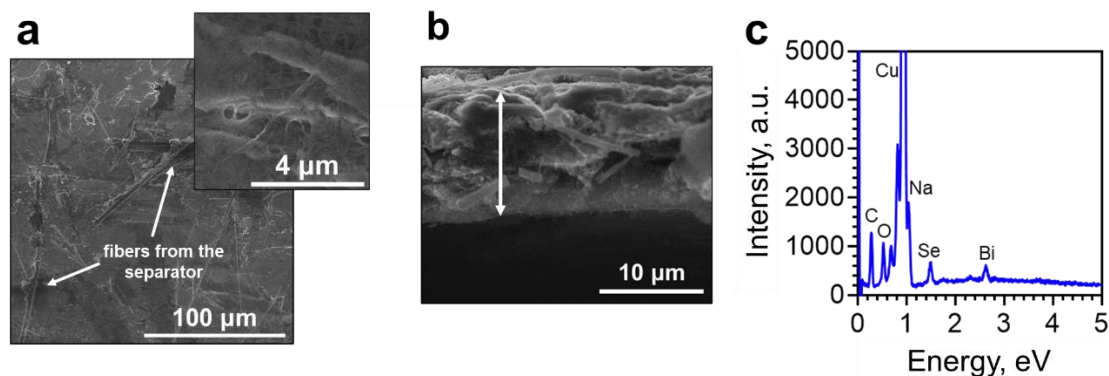


Figure 3.23. The analysis of morphology and chemical composition of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure after the short-term cycling performance (0.1 A g^{-1} , 100 cycles) in the SIB system: **a** – SEM image (inset – SEM image in the higher magnification), **b** – cross-section SEM image, **c** – SEM-EDX spectra.

3.3. The characterization of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures as anodes in the LIB and SIB systems

3.3.1. The analysis of morphology and chemical composition

For the synthesis of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure, SWCNTs with a length of several micrometres and diameter ranging from 20 to 80 nm were used. The SEM images (Fig. 3.24a) of SWCNT/MXene (1:1) suspension on the glass substrate showed no sight of agglomeration of the MXene nanoplates but rather their distribution throughout the SWCNT network, which provide a high electrode surface area and short electron pathways. As SWCNT bundles have a higher specific surface area ($1315 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [155]) than MXenes ($\sim 200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [156]), the increase in the relative SWCNT content will result in a larger specific surface area of the electrode.

After the synthesis of Bi_2Se_3 around the SWCNT/MXene network, the surface of the electrode is covered by randomly Bi_2Se_3 nanoplates with sizes from 100 to 500 nm (Fig. 3.24b). In addition, the nanostructured Bi_2Se_3 does not uniformly coat the surface of SWCNT, but their growth occurs by grooving between SWCNT bundles (Fig. 3.24c-e). This growth mechanism ensures the formation of inhomogeneous Bi_2Se_3 nanoplates, which are attached to the SWCNT bundle on one side (Fig. 3.24f).

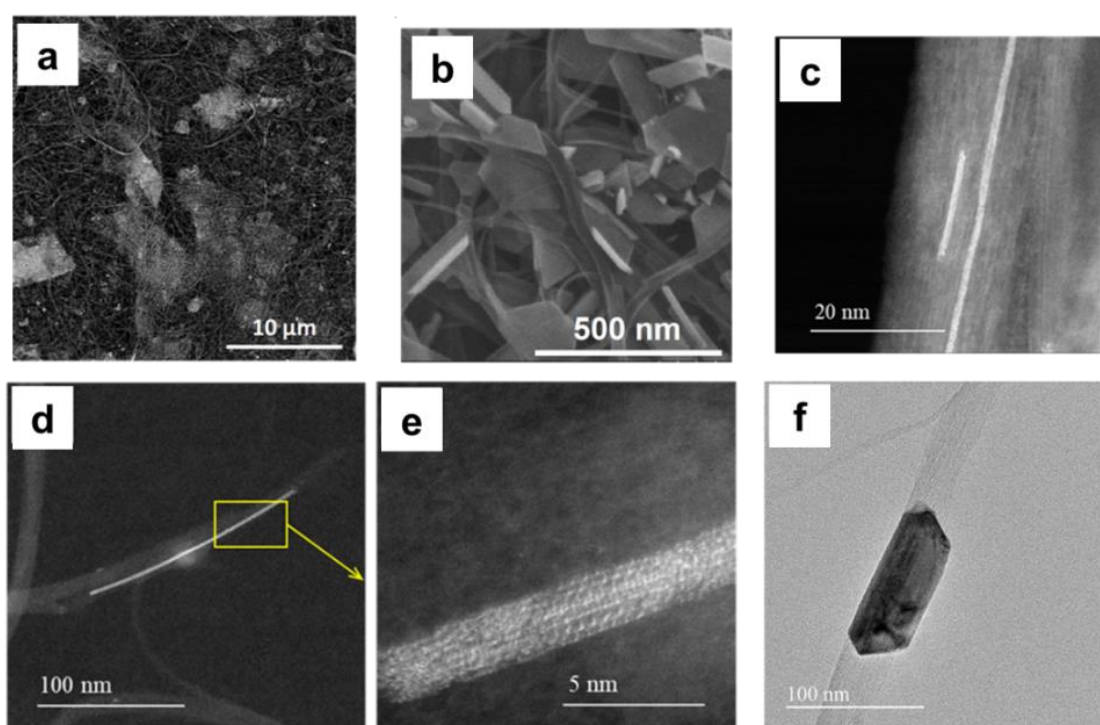


Figure 3.24. The morphology of synthesized heterostructures: **a** – SEM image of SWCNT/MXene (1:1) suspension on the glass substrate, **b** – SEM image $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure, **c-e** – STEM images illustrating the initial stage of agglomeration of adatoms and nucleation of Bi_2Se_3 on a SWCNT bundle, **f** – TEM images of single Bi_2Se_3 nanoplate on a SWCNT bundle.

The analysis of SEM-EDX (Fig. 3.25a) showed the presence of Bi and Se signals related to Bi_2Se_3 along with Ti and C, representing MXene (Ti_3C_2) and SWCNT. The XRD pattern (Fig. 3.26b) confirms the rhombohedral phase of Bi_2Se_3 (Ref. card. No. PDF 00-033-0214) and shows the presence of copper (current collector) and MXene in the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure.

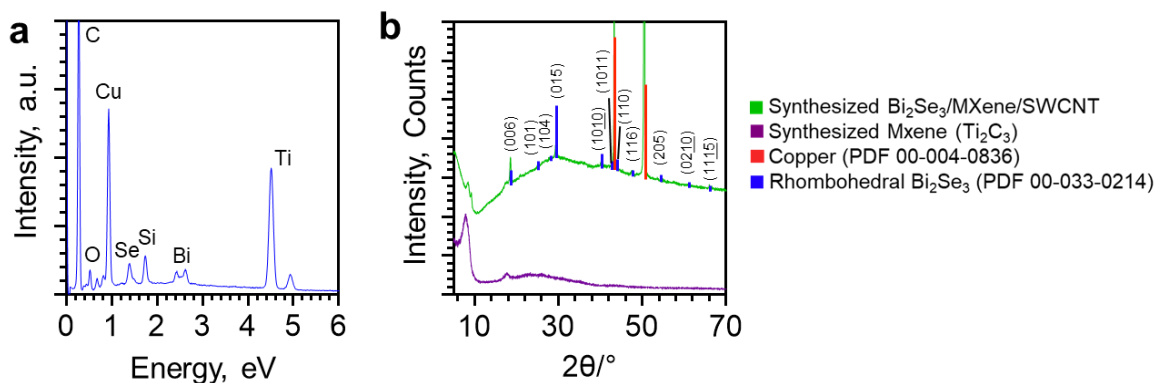


Figure 3.25. The chemical composition of synthesized $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure: **a** – SEM-EDX spectra, **b** – XRD pattern.

3.3.2. The characterization of electrochemical processes in the LIB and SIB systems

CV curves ($0.01 - 2.50 \text{ V} / 0.1 \text{ mV s}^{-1}$) were obtained for the samples with the best performance (Fig. 3.31) with the following $\text{Bi}_2\text{Se}_3:\text{MXene}:\text{SWCNT}$ mass ratio: LIB – 1:1:2 (Fig. 3.26a), SIB – 2:1:1 (Fig. 3.26b). For both battery systems, cathodic (I, II, IV, V) and anodic (VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII) peaks are analogous to the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (Chapter 3.2.2) indicating the same electrochemical processes for $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure. In addition to the previously mentioned peaks, new peaks can also be observed: LIB (M-I, M-II, M-III, M-IV), SIB (M-V).

LIB system (Fig. 3.26a). The low-intensity peaks M-I and M-IV represent a possible reaction of Li^+ with the MXene (Ti_3C_2) (Eq. 3.16) [157]. The presence of these reactions might indicate that even though MXene nanoplates were coated with a dense Bi_2Se_3 layer, the intercalation of Li^+ in the MXene material still occurred. In addition, peaks M-II and M-III represent the possible Li^+ intercalation/deintercalation processes into SWCNT (Eq. 3.17) [158–160].

SIB system (Fig. 3.26b). The irreversible anodic peak M-V might be attributed to the trapping of Na^+ [161,162] between MXene sheets [163]. This electrochemical reaction is unfavourable, causing significant aggregation of MXenes, which limits the transportation of Na^+ and results in a significant deterioration of battery performance [86].

From the 1st to 5th cycle, all peaks demonstrate a slight shift towards higher potential, which might be attributed to the polarization effect [138] and structural/textural changes of the electrode material [139].

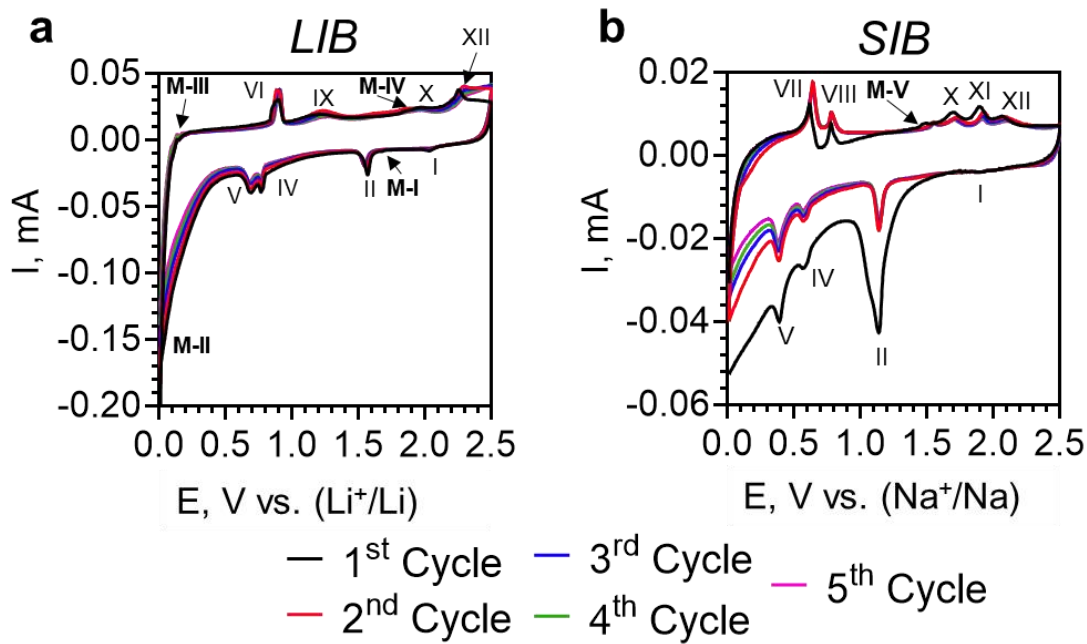
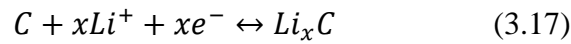
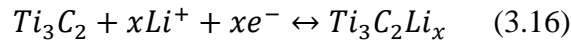


Figure 3.26. Cyclic voltammograms of $Bi_2Se_3/MXene/SWCNT$ heterostructures for the first 5 cycles at the scan rate 0.1 mV s^{-1} : **a** – LIB system (1:1:2) sample (0.01 – 2.50 vs. Li^+/Li), **b** – SIB system (2:1:1) sample (0.01 – 2.50 vs. Na^+/Na).

For both battery systems, the charge/discharge profile plateau potentials for $Bi_2Se_3/MXene/SWCNT$ heterostructure (Fig. 3.27) are analogous to $Bi_2Se_3/SWCNT$ (Fig. 3.14) and are also in good agreement with the CV results (Fig. 3.26). In addition, the main difference for $Bi_2Se_3/MXene/SWCNT$ heterostructure in the LIB system is a charge ($\sim 2.30 \text{ V}$) and discharge ($\sim 2.00 \text{ V}$) plateau curves, which correspond to Li^+ intercalation/deintercalation processes with Bi_2Se_3 (3.1) and MXene (3.16) material.

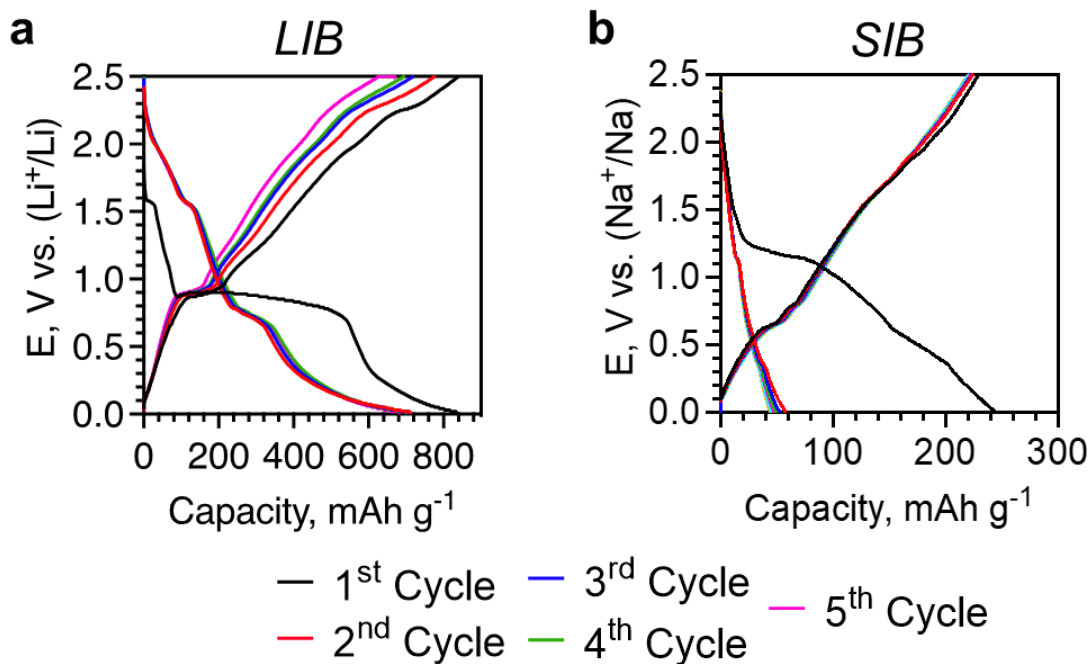


Figure 3.27. Charge/discharge profiles of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures for the first 5 cycles at current density 0.1 A g^{-1} : **a** – LIB system (1:1:2) sample (0.01 – 2.50 vs. Li^+/Li), **b** – SIB system (2:1:1) sample (0.01 – 2.50 vs. Na^+/Na).

The dominant stage for $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure was determined from multiple CV curves ($0.1 - 1.0 \text{ mV s}^{-1}$). The contribution of capacitive and diffusion-controlled processes was calculated, using equation (3.9), for the following electrochemical reactions.

- LIB system** (Fig. 3.28a): conversion reactions (II, X), alloying/dealloying reactions (IV, V, VI), Li^+ interaction with $-\text{COOH}$ (IX), Li^+ intercalation/deintercalation with SWCNT (M-II, M-III);
- SIB system** (Fig. 3.28b): conversion reaction (II, X, XI), alloying/dealloying reaction (IV, V, VII, VIII), trapping of Na^+ between MXene sheets.

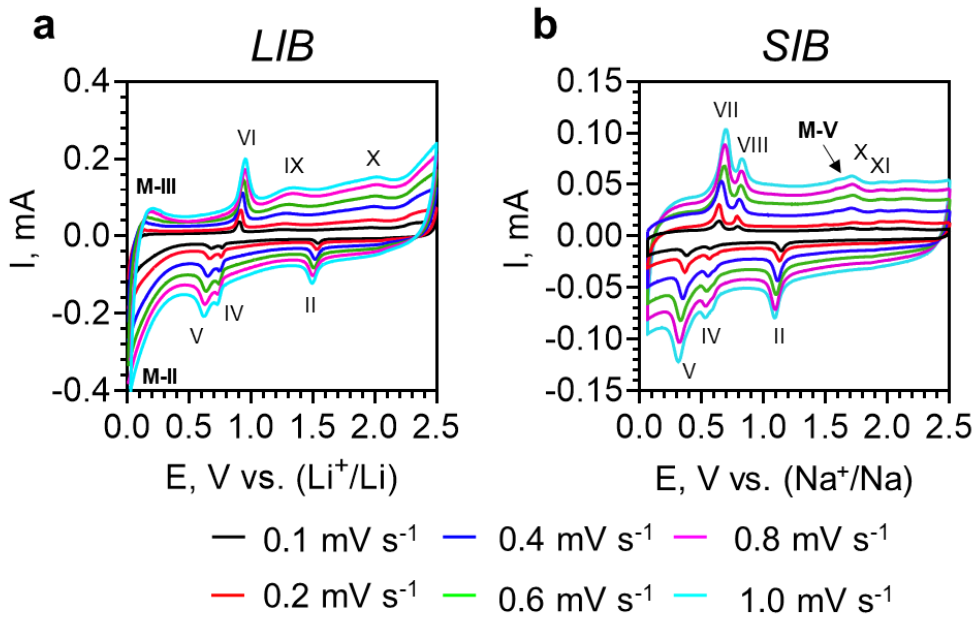


Figure 3.28. Cyclic voltammograms of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructures in the scan rate range from 0.1 mV s^{-1} to 1.0 mV s^{-1} : **a** – LIB system (0.01 – 2.50 vs. Li^+/Li), **b** – SIB system (0.01 – 2.50 vs. Na^+/Na).

For both battery systems (Fig. 3.29), Li^+/Na^+ related processes with Bi_2Se_3 (II, IV, V, VI, VII, VIII, X, XI) showed a significant contribution of capacitive processes (pseudo and electrical-double layer capacitance): LIB ($b = 0.70 - 0.83$), SIB ($b = 0.65 - 0.96$). A similar tendency is observed in LIB system related SWCNT processes (IX, M-II, M-III) by showing the notable presence of capacitive processes ($b = 0.60 - 0.99$) [142]. In addition, for MXene-related processes (LIB system), the dominant stage was not investigated due to the low intensity of peak (M-I, M-IV) heights. This could probably indicate, that in comparison to SWCNTs, MXenes act as a pure capacitor, which can ensure the high structural stability of the entire anode material. Moreover, in the SIB system, the Na^+ trapping process between MXene nanosheets (M-V) also indicates a dominant contribution of capacitive processes ($b = 0.99$).

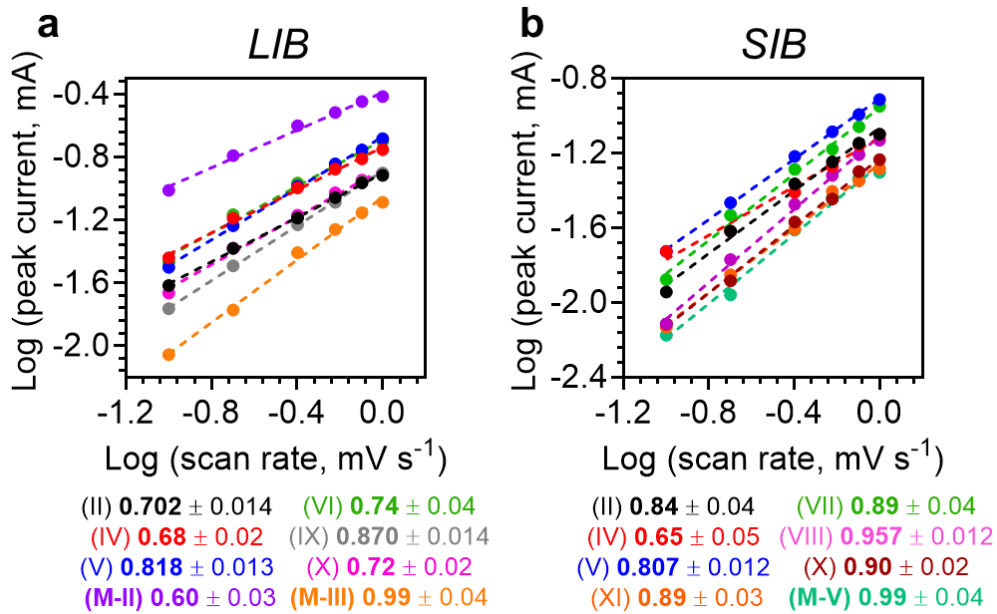


Figure 3.29. Log-scale plots $\log(i)=f(\log(v))$ of Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructures: **a** – LIB system (1:1:2) sample, **b** – SIB system (2:1:1) sample.

The quantitative contribution of capacitive/diffusion-controlled processes (Fig. 3.30) for Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructures was calculated using equation (3.10) and confirms a significant dominance of capacitive processes for both battery systems as follows:

1. **LIB:** from 38 % (0.1 mV s⁻¹) to 70 % (1.0 mV s⁻¹);
2. **SIB:** from 64 % (0.1 mV s⁻¹) to 86 % (1.0 mV s⁻¹).

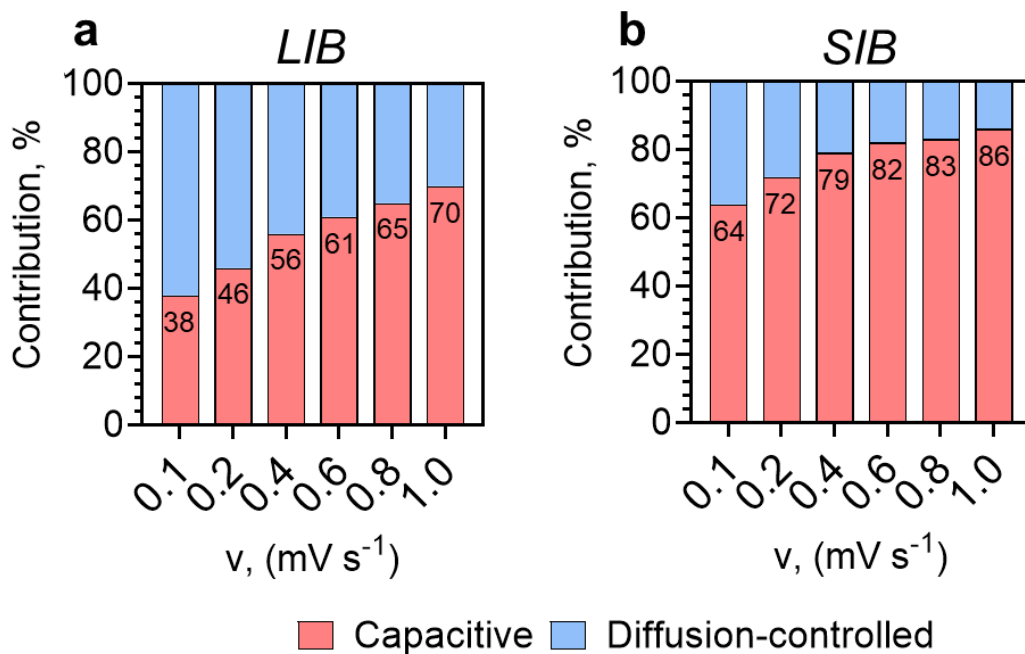


Figure 3.30. The contribution (%) of capacitive and diffusion-controlled processes for Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructures: **a** – LIB system (1:2:2) sample, **b** – SIB system (2:1:1) sample.

Short-term cycling performance (100 cycles, 0.1 A g⁻¹) were carried out for Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructures with the following Bi₂Se₃:MXene:SWCNT mass ratios: LIB – (1:1:1, 1:2:2, 0.5:1.5:2, 1:1:2, 2:1:1, 1.5:0.5:2), SIB – (2:1:1, 1:2:2, 1:2:1).

LIB system (Fig. 3.31a). Bi₂Se₃/MXene/SWCNT (1:1:2) heterostructure demonstrates ~2-5 times higher initial discharge capacity (806 mAh g⁻¹) than other studied mass ratio samples. Moreover, the initial discharge capacity of (1:1:2) significantly exceeds (~1.7-2.7 times) the theoretical capacity of pristine Bi₂Se₃ (491 mAh g⁻¹) [22], SWCNT (~300 mAh g⁻¹) [143] and MXenes (Ti₃C₂) (~320 mAh g⁻¹) [94]. Similarly to Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) cycling performance (Fig. 3.18a), such a high initial discharge capacity might be related to the additional capacitive processes. From the 1st to 10th cycle, the sample with the mass ratio (1:1:2) demonstrates a gradual drop of discharge capacity from 806 to 651 mAh g⁻¹, which could be related to the formation [28] and pre-treatment [141] process of the SEI layer. A similar capacity drop is also observed for other studied mass ratios. From the 11th to 100th cycle, the (1:1:2) sample demonstrates a gradual increment of discharge capacity which is attributed to the electrode activation process (the formation of Se-C bonds) preventing the dissolution of Se in the electrolyte as well as provides additional electron pathways and significantly increases the contribution of capacitive processes [145]. The highest increment of discharge capacity is observed especially for the (1:1:2) sample due to the relatively high content of SWCNT in the sample. On the other hand, for other mass ratios, the discharge capacity increment is negligible. After the 100th cycle, the (1:1:2) sample exhibits the highest discharge capacity (738 mAh g⁻¹), which is ~2-7 times higher than other studied mass ratio samples: 371 mAh g⁻¹ (1:1:1), 217 mAh g⁻¹ (1:2:2), 172 mAh g⁻¹ (2:1:1), 329 mAh g⁻¹ (0.5:2:1.5), 338 mAh g⁻¹ (1.5:2:0.5). The comparison of short-term cycling performance results with different mass ratios shows that excessive content of Bi₂Se₃ in the electrode can lead to significant volume changes, resulting in a significant decrement of charge/discharge capacity and changes in the electrode structure. On the other hand, the high relative content of MXene and/or MXene/SWCNT significantly decreases the relative mass of active material (Bi₂Se₃) and causes the restacking of MXene which impairs LIB performance. This tendency is confirmed by comparing the performance of different mass ratio samples.

SIB system (Fig. 3.31b). The sample (2:1:1) showed the highest performance among other studied mass ratios. It is important to note that in the LIB system, the (2:1:1) sample demonstrated the lowest performance. Comparing the initial discharge capacities, the sample (2:1:1) exhibits ~1.5-3.0 times higher value (254 mAh g⁻¹) than other studied mass ratios. In the subsequent cycling, all studied samples demonstrated a gradual decrement of discharge capacity till the 100th cycle, which could be attributed to both electrolyte decomposition and SEI layer degradation processes. After the 100th cycle, the (2:1:1) sample demonstrated ~15-70 % higher discharge capacity (188 mAh g⁻¹) than other studied mass ratios. In comparison to Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) (Fig. 3.18b), the Bi₂Se₃/MXene/SWCNT (2:1:1) heterostructure exhibits lower performance which could be related to the Na⁺ trapping process between MXene nanosheets, causing significant MXene aggregation, limiting the transportation of Na⁺ to the electrode [86]. This fact is well demonstrated by the sample

(1:2:1) which has the highest relative content of MXenes and the lowest cycling performance over 100 cycles.

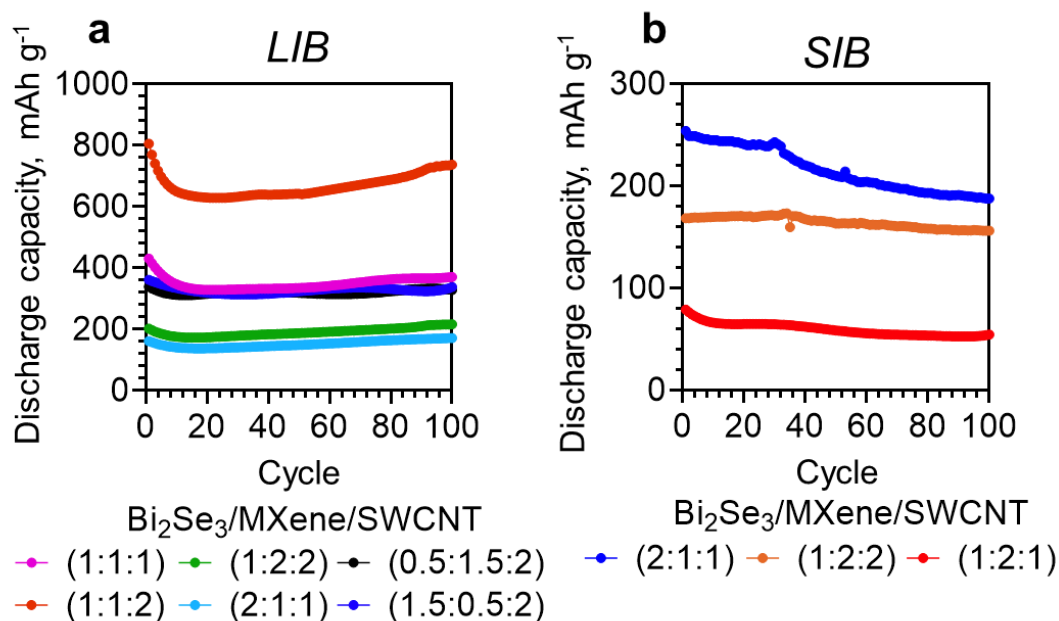


Figure 3.31. The short-term cycling performances of Bi₂Se₃/MXene/SWCNT heterostructure with the different Bi₂Se₃:MXene:SWCNT mass ratios for 100 cycles at current density 0.1 A g⁻¹:
a – LIB system, **b** – SIB system.

For the LIB system, additional measurements (rate capability, long-term cycling performance) were performed for Bi₂Se₃/MXene/SWCNT (1:1:2) heterostructure which exhibited the highest performance. The sample (1:1:2) demonstrates remarkably high and stable discharge capacity (306±6 mAh g⁻¹) at high current densities of 0.5-10.0 A g⁻¹ (Fig. 3.32a). The long-term cycling performance results of the (1:1:2) sample showed high performance over 900 cycles at the high current density (10 A g⁻¹). Moreover, the long-term cycling performance exhibited higher performance than during the short-term, which could be attributed to a significant increment of capacitive processes at the higher current densities. From the 1st to 3rd cycle, a rapid capacity drop is observed from 252 mAh g⁻¹ to 185 mAh g⁻¹, which is followed by a gradual capacity increment up to 460 mAh g⁻¹ at the 465th cycle caused by the electrode activation process (formation of Se-C bonds). From the 465th to 690th cycle, the capacities start gradually to decrease (from 433 mAh g⁻¹ to 330 mAh g⁻¹), which could indicate the end of the electrode activation process and the possible degradation of anode material. After the 690th cycle, charge/discharge capacities remained almost unchanged by delivering 320 mAh g⁻¹ at the 900th cycle. The Coulombic efficiency is close to 100 %, indicating great stability of anode material and charge/discharge reversibility.

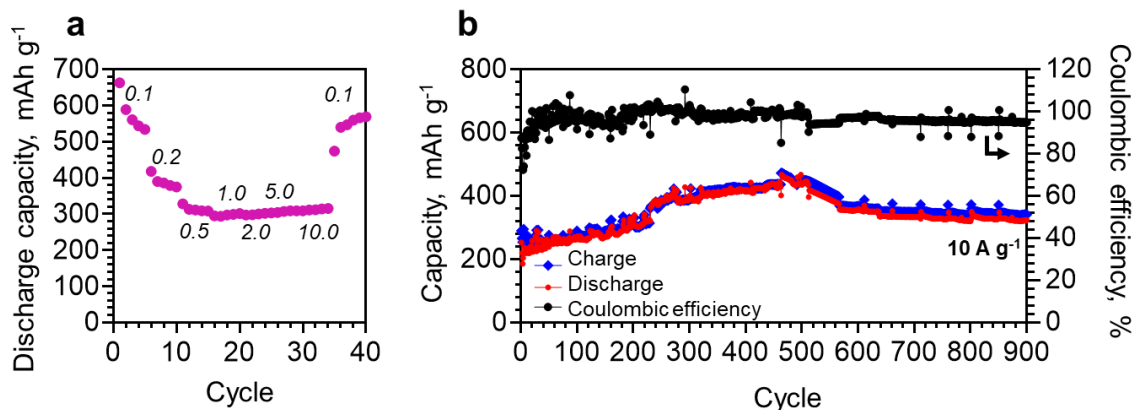


Figure 3.32. The cycling performance of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure in the LIB system: **a** – rate capability (0.1 – 10.0 A g^{-1} ; 40 cycles), **b** – long-term cycling performance (10 A g^{-1} ; 900 cycles).

The EIS analysis was carried out for $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure in the LIB system before and during the short-term cycling performance (1st, 5th, 10th, 25th, 50th, and 100th). The obtained EIS hodographs were described using an equivalent circuit scheme shown in Figure 3.33b,c, which are analogous to the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure (Fig. 3.21c,d).

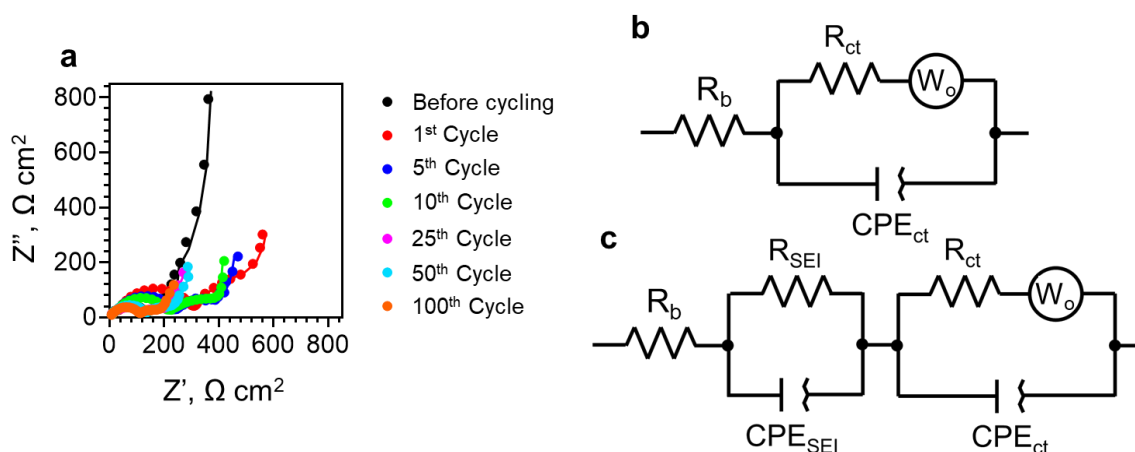


Figure 3.33. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure in the LIB system before cycling and during the short-term cycling performance: **a** – Nyquist plot, **b** – equivalent circuit scheme before the cycling performance, **c** – equivalent circuit scheme during the cycling performance.

The resistance values of R_b , R_{SEI} , and R_{ct} were calculated using a Simplex algorithm (Table 3.4). During the first 100 cycles, the values of R_b are almost similar ($10.7 \pm 1.8 \Omega \text{ cm}^2$), indicating a high stability of the electrolyte. Analogous to $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure (Table 3.3), a decrement of R_{ct} from $456 \Omega \text{ cm}^2$ (1st cycle) to $92 \Omega \text{ cm}^2$ (100th cycle) might be related to the electrode activation process (e.g., Se-C bond formation on the SWCNT surface). On the other hand, the R_{SEI} values showed a gradual decrement from $291 \Omega \text{ cm}^2$ (1st cycle) to $152 \Omega \text{ cm}^2$ (100th cycle) indicating a negligible degradation of the SEI layer.

Table 3.4. Cycle-depended fitted resistance values ($\Omega \text{ cm}^2$) of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure in the LIB system.

Resistance	Before cycling	Cycle					
		1 st	5 th	10 th	25 th	50 th	100 th
R_b, Ω	15.5	13.7	11.3	11.2	10.1	9.6	8.3
R_{SEI}, Ω	-	291	231	199	158	160	152
R_{ct}, Ω	135	465	317	263	116	97	92

3.4. The performance comparison of the studied anode materials

LIB system. The cycling performance ($\sim 0.2 \text{ A g}^{-1}$) of Bi_2Se_3 thin film using 5 M LiNO_3 aqueous electrolyte demonstrates $\sim 85\text{-}90\%$ lower discharge capacity than $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructures (Table 3.5). Such a low performance could be related to the main limitations of using aqueous electrolytes (the potential window of water decomposition, etc.) [13,14]. In comparison with the other studied anodes using non-aqueous electrolytes (Bi_2Se_3 microrods and flower-like structure), Bi_2Se_3 thin films demonstrate almost similar discharge capacity at relatively higher current density. In addition, the low performance of Bi_2Se_3 in non-aqueous electrolytes could be attributed to the dissolution of selenium, which negatively affects the structural stability of anode material. On the other hand, in the lithium aqueous electrolyte, the dissolution of selenium is not observed (Chapter 3.1.3), showing the high structural stability of Bi_2Se_3 thin films. In general, Bi_2Se_3 thin films can be a promising anode electrode in a LIB system by using lithium aqueous electrolyte.

During the short-term cycling performance (0.1 A g^{-1} , 100 cycles), the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure exhibits $\sim 30\%$ higher discharge capacity (738 mAh g^{-1}) than $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) (523 mAh g^{-1}). The relatively high performance of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure is ensured by the presence of MXene (Ti_3C_2) in the sample, providing both high structural stability of the material and significantly increased the contribution of capacitive processes which leads to the faster electrode activation during the charge/discharge processes. The $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructures exhibit $\sim 62\text{-}88\%$ higher discharge capacity than pristine structured Bi_2Se_3 anodes (Bi_2Se_3 microrods and flower-like). In comparison with the carbon-allotrope base modified Bi_2Se_3 anodes (prepared using the slurry-coating method), the heterostructures showed $\sim 18\text{-}73\%$ higher discharge capacity than $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{graphene}$ and $\text{CNTs}@C@Bi_2Se_3$. During the long-term cycling performance at the higher current densities and longer cycling time, both studied heterostructure materials exhibited $\sim 24\text{-}78\%$ higher discharge capacity than $\text{CNTs}@C@Bi_2Se_3$. It is important to note that $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) demonstrates high and stable performance at the intense charge/discharge conditions over 900 cycles at the high current density (10 A g^{-1}). This comparison shows that $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) and $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure exhibits excellent performance among other studied anode materials, demonstrating the perspective use as anodes in LIBs.

Table 3.5. The comparison of discharge capacities with the different anode materials in the LIB system.

Anode	Short-term cycling performance		Long-term cycling performance		Reference
	Current density	Discharge capacity	Current density	Discharge capacity	
Bi ₂ Se ₃ thin films ^a	~0.2 A g ⁻¹ (1 C)	79 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		
Bi ₂ Se ₃ /SWCNT (1:1)	0.1 A g ⁻¹	523 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	2 A g ⁻¹ 5 A g ⁻¹	1080 mAh g ⁻¹ 809 mAh g ⁻¹ (500 cycles)	This study
Bi ₂ Se ₃ /MXene/SWCNT (1:1:2)	0.1 A g ⁻¹	738 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	10 A g ⁻¹	320 mAh g ⁻¹ (900 cycles)	
Bi ₂ Se ₃ microrods	0.05 A g ⁻¹	55 mAh g ⁻¹ (50 cycles)	Not specified		[20,164]
Bi ₂ Se ₃ /graphene	0.05 A g ⁻¹	205 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		[20,25]
CNTs@C@Bi ₂ Se ₃	0.1 A g ⁻¹	431 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	1 A g ⁻¹	243 mAh g ⁻¹ (300 cycles)	[28]
Bi ₂ Se ₃ flower-like	0.1 A g ⁻¹	77 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		[28]

^aCycling performance measured using lithium aqueous electrolyte (5 M LiNO₃)

SIB system. Bi₂Se₃ thin films in the sodium aqueous electrolyte (1 M NaNO₃) exhibit significantly lower discharge capacity in comparison with the heterostructures (Bi₂Se₃/SWCNT, Bi₂Se₃/MXene/SWCNT) and other studied anode materials in the SIB system (Table 3.6). Such a low performance is related to the significant degradation of the anode material caused by the large radius of Na⁺ during the intercalation/deintercalation processes (Chapter 3.1.2) [89,90].

The short-term cycling performance of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure exhibits ~24 % higher discharge capacity than Bi₂Se₃/MXene/SWCNT (2:1:1). In comparison with the LIB system (Table 3.3), in the case of SIB, the presence of MXene in the anode material deteriorates the charge/discharge performance, which is caused by trapping of Na⁺ between MXene nanosheets leading their aggregation [86]. In turn, the Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure demonstrates ~11-82 % higher discharge capacity among other studied anode materials (Bi₂Se₃, Bi₂S₃ and Bi₂Se₃/MXene). The Bi₂Se₃/Bi₂O₃ demonstrated ~20 % higher discharge capacity than the short-term performance of Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure. However, during the long-term cycling performance, the Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) has an arguably superior rate, delivering 120 mAh g⁻¹ after 400 cycles at an even higher current density (5 A g⁻¹) in comparison to Bi₂Se₃/Bi₂O₃ (310 mAh g⁻¹, 100 cycles, 1.0 A g⁻¹). A comparison of different anode material performances demonstrates that the Bi₂Se₃/SWCNT (1:1) heterostructure has a possible perspective to use as an anode for the SIB system.

Table 3.6. The comparison of discharge capacities with the different anode materials in the SIB system.

Anode	Short-term cycling performance		Long-term cycling performance		Reference
	Current density	Discharge capacity	Current density	Discharge capacity	
Bi ₂ Se ₃ thin films ^a	~0.2 A g ⁻¹ (1 C)	1.2 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		This study
Bi ₂ Se ₃ /SWCNT (1:1)	0.1 A g ⁻¹	247 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	5 A g ⁻¹	120 mAh g ⁻¹ (400 cycles)	
Bi ₂ Se ₃ /MXene/SWCNT (2:1:1)	0.1 A g ⁻¹	188 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		
Bi ₂ Se ₃ /Bi ₂ O ₃	0.1 A g ⁻¹	310 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	1 A g ⁻¹	243 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	[72]
Bi ₂ Se ₃	0.1 A g ⁻¹	45 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		[72]
Bi ₂ S ₃	0.5 A g ⁻¹	110 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		[165]
Bi ₂ S ₃ /MXene	0.5 A g ⁻¹	220 mAh g ⁻¹ (100 cycles)	Not specified		[165]

^aCycling performance measured using sodium aqueous electrolyte (1 M NaNO₃)

Conclusions

1. Bi_2Se_3 thin films in the aqueous lithium electrolyte media (5 M LiNO_3) demonstrated superior electrochemical performance than in 1 M NaNO_3 . The remarkably high performance could be related to the formation of a stable SEI layer during the first 5 cycles, which enables fast Li^+ transportation during the intercalation and deintercalation processes. The cycling performance at 1 C ($\sim 0.2 \text{ A g}^{-1}$) for 100 cycles, demonstrated high performance of Bi_2Se_3 thin films in 5 M LiNO_3 by delivering 79 mAh g^{-1} with the Coulombic efficiency of 73 %, compared to 1 M NaNO_3 (capacity – 1.2 mAh g^{-1} , Coulombic efficiency – 69 %). These results show that Bi_2Se_3 thin films can be a promising anode material in the lithium-ion battery (LIB) system.
2. $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ heterostructure with the mass ratio of (1:1) exhibits up to 523 mAh g^{-1} and 247 mAh g^{-1} high discharge capacity (100 cycles, 0.1 A g^{-1}) in lithium (LIB) and sodium (SIB) systems respectively. In addition, the cycling performance of $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) in the LIB system significantly exceeds the theoretical capacity values of the individual components (Bi_2Se_3 , SWCNT). At the higher current densities, the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure shows high and stable performance (LIB – 1080 mAh g^{-1} , 2 A g^{-1} / 809 mAh g^{-1} , 5 A g^{-1} (500 cycles); SIB – 243 mAh g^{-1} , 5 A g^{-1} (400 cycles)), reaching Coulombic efficiency up to ~ 100 %.
3. In the LIB system, $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ heterostructure with a mass ratio of (1:1:2) exhibits ~ 30 % higher performance than $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) by delivering up to 739 mAh g^{-1} (0.1 A g^{-1} , 100 cycles) high discharge capacity. At significantly higher current density (10 A g^{-1}), $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{MXene}/\text{SWCNT}$ (1:1:2) heterostructure can achieve a discharge capacity of 320 mAh g^{-1} (900 cycles) with ~ 100 % Coulombic efficiency. Such remarkably high performance indicated that the presence of MXene (Ti_3C_2) in the heterostructure material provides additional capacitive contribution and ensures additional storage sites during the charge/discharge processes. On the other hand, in the SIB system, the presence of MXene causes the deterioration of heterostructure, thus showing ~ 24 % lower performance than $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{SWCNT}$ (1:1) heterostructure, which may be due to the trapping of Na^+ between MXene nanosheets, which leads to their aggregation.

Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude to my supervisors – Professor *Dr. chem.* **Donāts Erts** and professor *Dr. chem.* **Arturs Viksna** for their valuable time, support, suggestions, and guidance throughout the doctoral thesis work.

I would like to thank all my colleagues from the Institute of Chemical Physics, University of Latvia, especially *Dr. phys.* **Jana Andžāne**, *Dr. phys.* **Raimonds Meija** and *Dr. chem.* **Yelyzaveta Rublova** for their cooperation and support during the project and the doctoral thesis work. I'm very grateful for the unique opportunity to participate in the ERDF project “Development of innovative binder-free anode electrodes for Li-ion batteries”, identification No 1.1.1.1/19/A/139.

Many thanks to my colleagues from the Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Latvia, for their support, motivation, and for a great time. I would like to especially thank *Mg.chem.* **Zenta Balcerbule** for seeing potential in me and supporting me from the time of my bachelor thesis.

Finally, I would like to express my gratitude to my family (mother – **Helena Pizika**, father – **Oļegs Lazarenko**) for their inexpressible faith in my strength, support, encouragement, and help in all circumstances of my life. Also, many thanks to my relatives (aunt – **Nadežda Pizika**, uncle – **Valērijs Piziks**) and my girlfriend (**Sofija Golubova**) for their support and moral assistance.

Izmantotā literatūra / References

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [2] A. Manthiram, Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries, *J Phys Chem Lett* 2 (2011) 176–184. <https://doi.org/10.1021/jz1015422>.
- [3] M. Shahjalal, P.K. Roy, T. Shams, A. Fly, J.I. Chowdhury, Md.R. Ahmed, K. Liu, A review on second-life of Li-ion batteries: prospects, challenges, and issues, *Energy* 241 (2022) 122881. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.122881>.
- [4] M.T. McDowell, S.W. Lee, W.D. Nix, Y. Cui, 25th anniversary article: Understanding the lithiation of silicon and other alloying anodes for lithium-ion batteries, *Advanced Materials* 25 (2013) 4966–4985. <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>.
- [5] Z. Guo, Z. Xu, F. Xie, J. Feng, M. Titirici, Strategies for High Energy Density Dual-Ion Batteries Using Carbon-Based Cathodes, *Advanced Energy and Sustainability Research* 2 (2021) 2100074. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100074>.
- [6] T. Chen, Y. Jin, H. Lv, A. Yang, M. Liu, B. Chen, Y. Xie, Q. Chen, Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems, *Transactions of Tianjin University* 26 (2020) 208–217. <https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w>.
- [7] W. Du, X. Du, M. Ma, S. Huang, X. Sun, L. Xiong, Polymer Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Adv Funct Mater* 32 (2022). <https://doi.org/10.1002/adfm.202110871>.
- [8] F. Li, Z. Wei, A. Manthiram, Y. Feng, J. Ma, L. Mai, Sodium-based batteries: from critical materials to battery systems, *J Mater Chem A Mater* 7 (2019) 9406–9431. <https://doi.org/10.1039/C8TA11999F>.
- [9] F. Xie, Z. Xu, Z. Guo, M.-M. Titirici, Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond, *Progress in Energy* 2 (2020) 042002. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/aba5f5>.
- [10] L. Zhao, H.-L. Pan, Y.-S. Hu, H. Li, L.-Q. Chen, Spinel lithium titanate (Li₄Ti₅O₁₂) as novel anode material for room-temperature sodium-ion battery, *Chinese Physics B* 21 (2012) 028201. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/2/028201>.
- [11] R. Marom, S.F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, A review of advanced and practical lithium battery materials, *J Mater Chem* 21 (2011) 9938–9954. <https://doi.org/10.1039/c0jm04225k>.
- [12] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chem Rev* 114 (2014) 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.
- [13] N. Alias, A.A. Mohamad, Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review, *J Power Sources* 274 (2015) 237–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.009>.
- [14] X. Yin, S. Sarkar, S. Shi, Q.-A. Huang, H. Zhao, L. Yan, Y. Zhao, J. Zhang, Recent Progress in Advanced Organic Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries: Synthesis, Mechanisms, Challenges and Perspectives, *Adv Funct Mater* 30 (2020) 1908445. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908445>.
- [15] Z. Liu, Y. Huang, Y. Huang, Q. Yang, X. Li, Z. Huang, C. Zhi, Voltage issue of aqueous rechargeable metal-ion batteries, *Chem Soc Rev* 49 (2020) 180–232. <https://doi.org/10.1039/C9CS00131J>.

- [16] H. Kim, J. Hong, K.-Y. Park, H. Kim, S.-W. Kim, K. Kang, Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries, *Chem Rev* 114 (2014) 11788–11827. <https://doi.org/10.1021/cr500232y>.
- [17] H. Zhang, X. Liu, H. Li, I. Hasa, S. Passerini, Challenges and Strategies for High-Energy Aqueous Electrolyte Rechargeable Batteries, *Angewandte Chemie - International Edition* 60 (2021) 598–616. <https://doi.org/10.1002/anie.202004433>.
- [18] C. Callaert, M. Bercx, D. Lamoen, J. Hadermann, Interstitial defects in the van der Waals gap of Bi_2Se_3 , *Acta Crystallogr B Struct Sci Cryst Eng Mater* 75 (2019) 717–732. <https://doi.org/10.1107/S2052520619008357>.
- [19] J. Bludská, I. Jakubec, S. Karamazov, J. Horák, C. Uher, Lithium ions in the van der Waals gap of Bi_2Se_3 single crystals, *J Solid State Chem* 183 (2010) 2813–2817. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.09.026>.
- [20] R. Singh, P. Kumari, M. Kumar, T. Ichikawa, A. Jain, Implementation of Bismuth Chalcogenides as an Efficient Anode: A Journey from Conventional Liquid Electrolyte to an All-Solid-State Li-Ion Battery, *Molecules* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25163733>.
- [21] J. Ni, X. Bi, Y. Jiang, L. Li, J. Lu, Bismuth chalcogenide compounds Bi_2X_3 (X=O, S, Se): Applications in electrochemical energy storage, *Nano Energy* 34 (2017) 356–366. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.041>.
- [22] N. Serebryanaya, S. Buga, R. Bagramov, I. Pahomov, N. Eliseev, V. Blank, New Metastable Phase of Bismuth (III) Selenide: Crystal Structure and Electrical Properties, *Phys Status Solidi B Basic Res* 257 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1002/pssb.202000145>.
- [23] G. Han, Z.G. Chen, D. Ye, L. Yang, L. Wang, J. Drennan, J. Zou, In-doped Bi_2Se_3 hierarchical nanostructures as anode materials for Li-ion batteries, *J Mater Chem A Mater* 2 (2014) 7109–7116. <https://doi.org/10.1039/c4ta00045e>.
- [24] R. Singh, P. Kumari, M. Kumar, T. Ichikawa, A. Jain, Implementation of Bismuth Chalcogenides as an Efficient Anode: A Journey from Conventional Liquid Electrolyte to an All-Solid-State Li-Ion Battery, *Molecules* 25 (2020). <https://doi.org/10.3390/molecules25163733>.
- [25] X. Chen, H. Tang, Z. Huang, J. Zhou, X. Ren, K. Huang, X. Qi, J. Zhong, Flexible Bismuth Selenide /Graphene composite paper for lithium-ion batteries, *Ceram Int* 43 (2017) 1437–1442. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.110>.
- [26] M.R. Al Hassan, A. Sen, T. Zaman, M.S. Mostari, Emergence of graphene as a promising anode material for rechargeable batteries: a review, *Mater Today Chem* 11 (2019) 225–243. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2018.11.006>.
- [27] X.L. Li, K. Du, J.M. Huang, F.Y. Kang, W.C. Shen, Effect of carbon nanotubes on the anode performance of natural graphite for lithium ion batteries, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71 (2010) 457–459. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2009.12.010>.
- [28] R. Jin, M. Sun, G. Li, CNTs@C@ Bi_2Se_3 composite as an improved-performance anode for lithium ion batteries, *Ceram Int* 43 (2017) 17093–17099. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.124>.
- [29] M. Faraji Niri, C. Reynolds, L.A. Román Ramírez, E. Kendrick, J. Marco, Systematic analysis of the impact of slurry coating on manufacture of Li-ion battery electrodes via

- explainable machine learning, *Energy Storage Mater* 51 (2022) 223–238. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.06.036>.
- [30] C.D. Reynolds, P.R. Slater, S.D. Hare, M.J.H. Simmons, E. Kendrick, A review of metrology in lithium-ion electrode coating processes, *Mater Des* 209 (2021) 109971. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109971>.
- [31] C. De Las Casas, W. Li, A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *J Power Sources* 208 (2012) 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>.
- [32] M. Zhao, X. Xie, C.E. Ren, T. Makaryan, B. Anasori, G. Wang, Y. Gogotsi, Hollow MXene Spheres and 3D Macroporous MXene Frameworks for Na-Ion Storage, *Advanced Materials* 29 (2017) 1702410. <https://doi.org/10.1002/adma.201702410>.
- [33] M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, 25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials, *Advanced Materials* 26 (2014) 992–1005. <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>.
- [34] S. Sun, C. Liao, A.M. Hafez, H. Zhu, S. Wu, Two-dimensional MXenes for energy storage, *Chemical Engineering Journal* 338 (2018) 27–45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.155>.
- [35] A. Mateen, M.Z. Ansari, I. Hussain, S.M. Eldin, M.D. Albaqami, A.A.A. Bahajjaj, M.S. Javed, K.-Q. Peng, Ti₂CT –MXene aerogel based ultra–stable Zn–ion supercapacitor, *Composites Communications* 38 (2023) 101493. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101493>.
- [36] L. Benitez, J.M. Seminario, Ion Diffusivity through the Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries, *J Electrochem Soc* 164 (2017) E3159–E3170. <https://doi.org/10.1149/2.0181711jes>.
- [37] K.W. See, G. Wang, Y. Zhang, Y. Wang, L. Meng, X. Gu, N. Zhang, K.C. Lim, L. Zhao, B. Xie, Critical review and functional safety of a battery management system for large-scale lithium-ion battery pack technologies, *Int J Coal Sci Technol* 9 (2022) 36. <https://doi.org/10.1007/s40789-022-00494-0>.
- [38] G. Harper, R. Sommerville, E. Kendrick, L. Driscoll, P. Slater, R. Stolkin, A. Walton, P. Christensen, O. Heidrich, S. Lambert, A. Abbott, K. Ryder, L. Gaines, P. Anderson, Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature* 575 (2019) 75–86. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1682-5>.
- [39] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, D. Bresser, The success story of graphite as a lithium-ion anode material-fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites, *Sustain Energy Fuels* 4 (2020) 5387–5416. <https://doi.org/10.1039/d0se00175a>.
- [40] H. Zhang, Y. Yang, D. Ren, L. Wang, X. He, Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances, *Energy Storage Mater* 36 (2021) 147–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.027>.
- [41] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>.

- [42] Y. Zhang, B. Wu, G. Mu, C. Ma, D. Mu, F. Wu, Recent progress and perspectives on silicon anode: Synthesis and prelithiation for LIBs energy storage, *Journal of Energy Chemistry* 64 (2022) 615–650. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.013>.
- [43] R. Wang, W. Cui, F. Chu, F. Wu, Lithium metal anodes: Present and future, *Journal of Energy Chemistry* 48 (2020) 145–159. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.12.024>.
- [44] J. Chai, N. Han, S. Feng, X. Huang, B. Tang, W. Zhang, Insights on Titanium-based chalcogenides TiX_2 ($X = O, S, Se$) as LIBs/SIBs anode materials, *Chemical Engineering Journal* 453 (2023) 139768. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139768>.
- [45] S.M. Hwang, Y.-G. Lim, J.-G. Kim, Y.-U. Heo, J.H. Lim, Y. Yamauchi, M.-S. Park, Y.-J. Kim, S.X. Dou, J.H. Kim, A case study on fibrous porous SnO_2 anode for robust, high-capacity lithium-ion batteries, *Nano Energy* 10 (2014) 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.08.020>.
- [46] B. Long, X. Zhou, J. Tang, J. Yang, Facile synthesis of graphene encapsulated MnO nanorods as anode material for Li-ion batteries, *Chem Phys Lett* 710 (2018) 129–132. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.08.079>.
- [47] M. Liu, N. Li, S. Wang, Y. Li, C. Liang, K. Yu, 3D nanoflower-like MoS_2 grown on wheat straw cellulose carbon for lithium-ion battery anode material, *J Alloys Compd* 933 (2023) 167689. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167689>.
- [48] J.R. Rodriguez, C. Belman-Rodriguez, S.B. Aguirre, S.A. Aguila, V.G. Pol, Influence of the fluoroethylene carbonate on the electrochemical behavior of $Bi_3Ge_4O_{12}$ as Lithium-ion anode, *J Colloid Interface Sci* 627 (2022) 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.05.126>.
- [49] F. Degen, O. Krätzig, Modeling Large-Scale Manufacturing of Lithium-Ion Battery Cells: Impact of New Technologies on Production Economics, *IEEE Trans Eng Manag* 71 (2024) 6753–6769. <https://doi.org/10.1109/TEM.2023.3264294>.
- [50] L. Qian, Z. Zhan, J. Wang, G. Lu, K. Wang, J. Wang, Analytical Impacts of Li_2CO_3 Developments on New Energy Vehicle Sales Based on Grey Theory and Game Theory BT - Proceedings of China SAE Congress 2022: Selected Papers, in: Springer Nature Singapore, Singapore, 2023: pp. 69–85.
- [51] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González, T. Rojo, Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems, *Energy Environ Sci* 5 (2012) 5884–5901. <https://doi.org/10.1039/C2EE02781J>.
- [52] L. Zhao, T. Zhang, W. Li, T. Li, L. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges, *Engineering* 24 (2023) 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.032>.
- [53] W. Lu, Z. Wang, S. Zhong, Sodium-ion battery technology: Advanced anodes, cathodes and electrolytes, *J Phys Conf Ser* 2109 (2021) 012004. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2109/1/012004>.
- [54] X. Wang, S. Roy, Q. Shi, Y. Li, Y. Zhao, J. Zhang, Progress in and application prospects of advanced and cost-effective iron (Fe)-based cathode materials for sodium-ion batteries, *J Mater Chem A Mater* 9 (2021) 1938–1969. <https://doi.org/10.1039/D0TA10610K>.

- [55] X. Chen, Y. Zhang, The main problems and solutions in practical application of anode materials for sodium ion batteries and the latest research progress, *Int J Energy Res* 45 (2021) 9753–9779. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/er.6500>.
- [56] N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries, *Nat Mater* 11 (2012) 512–517. <https://doi.org/10.1038/nmat3309>.
- [57] W. Zhang, F. Zhang, F. Ming, H.N. Alshareef, Sodium-ion battery anodes: Status and future trends, *EnergyChem* 1 (2019) 100012. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100012>.
- [58] H. Shi, Y. Zhang, Y. Liu, C. Yuan, Metallic Sodium Anodes for Advanced Sodium Metal Batteries: Progress, Challenges and Perspective, *The Chemical Record* 22 (2022) e202200112. <https://doi.org/10.1002/tcr.202200112>.
- [59] W. Wei, C. Ihrfors, F. Björefors, L. Nyholm, Capacity Limiting Effects for Freestanding, Monolithic TiO_2 Nanotube Electrodes with High Mass Loadings, *ACS Appl Energy Mater* 3 (2020) 4638–4649. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00298>.
- [60] M. Jamil, S. Wei, M.P. Taylor, J.J.J. Chen, J.V. Kennedy, Hybrid anode materials for rechargeable batteries — A review of Sn/ TiO_2 based nanocomposites, *Energy Reports* 7 (2021) 2836–2848. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2021.05.004>.
- [61] G. Liu, H.-H. Wu, Q. Meng, T. Zhang, D. Sun, X. Jin, D. Guo, N. Wu, X. Liu, J.-K. Kim, Role of the anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ heterointerface for ultrastable high-rate lithium and sodium energy storage performance, *Nanoscale Horiz* 5 (2020) 150–162. <https://doi.org/10.1039/C9NH00402E>.
- [62] P.-P. Peng, Y.-R. Wu, X.-Z. Li, J.-H. Zhang, Y.-W. Li, P. Cui, T.-F. Yi, Toward superior lithium/sodium storage performance: design and construction of novel TiO_2 -based anode materials, *Rare Metals* 40 (2021) 3049–3075. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01742-z>.
- [63] L. Yao, S. Xu, A. Tang, F. Zhou, J. Hou, Y. Xiao, Z. Fu, A review of lithium-ion battery state of health estimation and prediction methods, *World Electric Vehicle Journal* 12 (2021). <https://doi.org/10.3390/wevj12030113>.
- [64] A. von Wald Cresce, K. Xu, Aqueous lithium-ion batteries, *Carbon Energy* 3 (2021) 721–751. <https://doi.org/10.1002/cey2.106>.
- [65] D. Bin, F. Wang, A.G. Tamirat, L. Suo, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Adv Energy Mater* 8 (2018) 1703008. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703008>.
- [66] W. Li, J.R. Dahn, D.S. Wainwright, Rechargeable lithium batteries with aqueous electrolytes, *Science* (1979) 264 (1994) 1115–1118. <https://doi.org/10.1126/science.264.5162.1115>.
- [67] H. Wang, K. Huang, Y. Zeng, S. Yang, L. Chen, Electrochemical properties of TiP_2O_7 and $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode material for lithium ion battery with aqueous solution electrolyte, *Electrochim Acta* 52 (2007) 3280–3285. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.010>.
- [68] C. Wessells, R. Ruff, R.A. Huggins, Y. Cui, Investigations of the electrochemical stability of aqueous electrolytes for lithium battery applications, *Electrochemical and Solid-State Letters* 13 (2010) 2010–2013. <https://doi.org/10.1149/1.3329652>.
- [69] N. Alias, A.A. Mohamad, Advances of aqueous rechargeable lithium-ion battery: A review, *J Power Sources* 274 (2015) 237–251. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.009>.

- [70] P. Tulaphon, P. Tantitumrongwut, T. Ditkanaruxkul, A. Bunpheng, K. Tangthana-umrung, P. Chomkhuntod, P. Iamprasertkun, High voltage aqueous based energy storage with “Water-in-LiNO₃” electrolyte, *Chemical Engineering Journal Advances* 16 (2023) 100553. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2023.100553>.
- [71] F. Lazarini, Redetermination of the structure of bismuth(III) nitrate pentahydrate, Bi(NO₃)₃·5H₂O, *Acta Crystallogr C* 41 (1985) 1144–1145. <https://doi.org/10.1107/S0108270185006916>.
- [72] M. Han, Z. Zhou, Y. Li, Q. Chen, M. Chen, Constructing Bi₂Se₃/Bi₂O₃ heterostructure as promising anode for efficient sodium-ion storage, *J Alloys Compd* 892 (2022) 162143. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162143>.
- [73] D. Kim, D. Lee, J. Kim, J. Moon, Electrospun Ni-added SnO₂-carbon nanofiber composite anode for high-performance lithium-ion batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 4 (2012) 5408–5415. <https://doi.org/10.1021/am301328u>.
- [74] T. Jin, Q. Han, L. Jiao, Binder-Free Electrodes for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Advanced Materials* (2019) 1806304. <https://doi.org/10.1002/adma.201806304>.
- [75] H. Wang, J. Fu, C. Wang, J. Wang, A. Yang, C. Li, Q. Sun, Y. Cui, H. Li, A binder-free high silicon content flexible anode for Li-ion batteries, *Energy Environ Sci* 13 (2020) 848–858. <https://doi.org/10.1039/C9EE02615K>.
- [76] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science* (1979) 273 (1996) 483–487. <https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483>.
- [77] S.H. Kim, G.W. Mulholland, M.R. Zachariah, Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization, *Carbon N Y* 47 (2009) 1297–1302. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.011>.
- [78] J.P. Raval, P. Joshi, D.R. Chejara, Carbon nanotube for targeted drug delivery, in: *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, Elsevier, 2018: pp. 203–216. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813741-3.00009-1>.
- [79] Y. Pan, L. Li, S.H. Chan, J. Zhao, Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 41 (2010) 419–426. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.11.009>.
- [80] A. Rosenkranz, M.C. Righi, A. V Sumant, B. Anasori, V.N. Mochalin, Perspectives of 2D MXene Tribology, *Advanced Materials* 35 (2023) 2207757. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.202207757>.
- [81] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-Dimensional Transition Metal Carbides, *ACS Nano* 6 (2012) 1322–1331. <https://doi.org/10.1021/nn204153h>.
- [82] B. Yang, B. Liu, J. Chen, Y. Ding, Y. Sun, Y. Tang, X. Yan, Realizing high-performance lithium ion hybrid capacitor with a 3D MXene-carbon nanotube composite anode, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022) 132392. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132392>.

- [83] B. Ahmed, D.H. Anjum, Y. Gogotsi, H.N. Alshareef, Atomic layer deposition of SnO₂ on MXene for Li-ion battery anodes, *Nano Energy* 34 (2017) 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.02.043>.
- [84] M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin, V. Presser, P.-L. Taberna, P. Simon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries, *Electrochem Commun* 16 (2012) 61–64. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.01.002>.
- [85] Y. Li, S. Vallem, J. Bae, MXene-based composites for high-performance and fire-safe lithium-ion battery, *Current Applied Physics* 53 (2023) 142–164. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2023.06.011>.
- [86] P. Ma, D. Fang, Y. Liu, Y. Shang, Y. Shi, H.Y. Yang, MXene-Based Materials for Electrochemical Sodium-Ion Storage, *Advanced Science* 8 (2021) 2003185. <https://doi.org/10.1002/advs.202003185>.
- [87] Z. Yuan, H. Guo, Y. Huang, W. Li, Y. Liu, K. Chen, M. Yue, Y. Wang, Composites of NiSe₂@C hollow nanospheres wrapped with Ti₃C₂T_x MXene for synergistic enhanced sodium storage, *Chemical Engineering Journal* 429 (2022) 132394. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132394>.
- [88] J. Luo, W. Zhang, H. Yuan, C. Jin, L. Zhang, H. Huang, C. Liang, Y. Xia, J. Zhang, Y. Gan, X. Tao, Pillared Structure Design of MXene with Ultralarge Interlayer Spacing for High-Performance Lithium-Ion Capacitors, *ACS Nano* 11 (2017) 2459–2469. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b07668>.
- [89] J. Luo, J. Zheng, J. Nai, C. Jin, H. Yuan, O. Sheng, Y. Liu, R. Fang, W. Zhang, H. Huang, Y. Gan, Y. Xia, C. Liang, J. Zhang, W. Li, X. Tao, Atomic Sulfur Covalently Engineered Interlayers of Ti₃C₂ MXene for Ultra-Fast Sodium-Ion Storage by Enhanced Pseudocapacitance, *Adv Funct Mater* 29 (2019) 1808107. <https://doi.org/10.1002/adfm.201808107>.
- [90] Y.-X. Yu, Prediction of Mobility, Enhanced Storage Capacity, and Volume Change during Sodiation on Interlayer-Expanded Functionalized Ti₃C₂ MXene Anode Materials for Sodium-Ion Batteries, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 5288–5296. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10366>.
- [91] C. Eames, M.S. Islam, Ion Intercalation into Two-Dimensional Transition-Metal Carbides: Global Screening for New High-Capacity Battery Materials, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 16270–16276. <https://doi.org/10.1021/ja508154e>.
- [92] M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, C.-Y. Chung, N.S. Venkataramanan, M. Estili, Y. Sakka, Y. Kawazoe, Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides, *Adv Funct Mater* 23 (2013) 2185–2192. <https://doi.org/10.1002/adfm.201202502>.
- [93] J.-C. Lei, X. Zhang, Z. Zhou, Recent advances in MXene: Preparation, properties, and applications, *Front Phys (Beijing)* 10 (2015) 276–286. <https://doi.org/10.1007/s11467-015-0493-x>.
- [94] Y. Xie, M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, X. Yu, K.-W. Nam, X.-Q. Yang, A.I. Kolesnikov, P.R.C. Kent, Role of Surface Structure on Li-Ion Energy Storage

- Capacity of Two-Dimensional Transition-Metal Carbides, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 6385–6394. <https://doi.org/10.1021/ja501520b>.
- [95] Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen, Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) Monolayer, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 16909–16916. <https://doi.org/10.1021/ja308463r>.
- [96] B. Anasori, M.R. Lukatskaya, Y. Gogotsi, 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage, *Nat Rev Mater* 2 (2017) 16098. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>.
- [97] H.Q. Qu, H. Yin, Y.L. Wang, C. Fan, K.N. Hui, C. Li, M.Q. Zhu, Vapor selenization produced Bi_2Se_3 nanoparticles in carbon fiber 3D network as binder-free anode for flexible lithium-ion batteries, *Mater Chem Front* 5 (2021) 2832–2841. <https://doi.org/10.1039/d0qm00884b>.
- [98] L. Zhang, Y. Song, Y. Hu, H. Ruan, J. Bai, S. Li, Y. Liu, S. Guo, Flexible Sb/ Sb_2O_3 -C nanofibers as binder-free anodes for high-performance and stable sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 890 (2022) 161913. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161913>.
- [99] J. Yuan, Y. Hao, X. Zhang, X. Li, Sandwiched CNT@ SnO_2 @PPy nanocomposites enhancing sodium storage, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 555 (2018) 795–801. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.023>.
- [100] J. Sang, X. Zhang, K. Liu, G. Cao, R. Guo, S. Zhang, Z. Wu, Y. Zhang, R. Hou, Y. Shen, G. Shao, Effective Coupling of Amorphous Selenium Phosphide with High-Conductivity Graphene as Resilient High-Capacity Anode for Sodium-Ion Batteries, *Adv Funct Mater* 33 (2023) 2211640. <https://doi.org/10.1002/adfm.202211640>.
- [101] L. Zhang, X. Qin, S. Zhao, A. Wang, J. Luo, Z.L. Wang, F. Kang, Z. Lin, B. Li, Advanced Matrixes for Binder-Free Nanostructured Electrodes in Lithium-Ion Batteries, *Advanced Materials* 32 (2020) 1908445. <https://doi.org/10.1002/adma.201908445>.
- [102] M. Baitimirova, J. Andzane, G. Petersons, R. Meija, R. Poplausks, M. Romanova, D. Erts, Vapor–solid synthesis and enhanced thermoelectric properties of non-planar bismuth selenide nanoplates on graphene substrate, *J Mater Sci* 51 (2016) 8224–8232. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0097-z>.
- [103] J. Andzane, K. Buks, M.N. Strakova, M. Zubkins, M. Bechelany, M. Marnauza, M. Baitimirova, D. Erts, Structure and Doping Determined Thermoelectric Properties of Bi_2Se_3 Thin Films Deposited by Vapour–Solid Technique, *IEEE Trans Nanotechnol* 18 (2019) 948–954. <https://doi.org/10.1109/TNANO.2019.2939862>.
- [104] B. Xu, S. Qi, P. He, J. Ma, Antimony- and Bismuth-Based Chalcogenides for Sodium-Ion Batteries, *Chem Asian J* 14 (2019) 2925–2937. <https://doi.org/10.1002/asia.201900784>.
- [105] P. Kumari, R. Singh, K. Awasthi, T. Ichikawa, M. Kumar, A. Jain, Highly stable nanostructured Bi_2Se_3 anode material for all solid-state lithium-ion batteries, *J Alloys Compd* 838 (2020) 155403. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155403>.
- [106] L. Xie, Z. Yang, J. Sun, H. Zhou, X. Chi, H. Chen, A.X. Li, Y. Yao, S. Chen, Bi_2Se_3 /C Nanocomposite as a New Sodium-Ion Battery Anode Material, *Nanomicro Lett* 10 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1007/s40820-018-0201-9>.

- [107] W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.M. Chiang, Y. Cui, The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth, *Nat Commun* 6 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms8436>.
- [108] X. Xin, K. Ito, A. Dutta, Y. Kubo, Dendrite-Free Epitaxial Growth of Lithium Metal during Charging in Li–O₂ Batteries, *Angewandte Chemie International Edition* 57 (2018) 13206–13210. <https://doi.org/10.1002/anie.201808154>.
- [109] L. Suo, D. Oh, Y. Lin, Z. Zhuo, O. Borodin, T. Gao, F. Wang, A. Kushima, Z. Wang, H.C. Kim, Y. Qi, W. Yang, F. Pan, J. Li, K. Xu, C. Wang, How Solid-Electrolyte Interphase Forms in Aqueous Electrolytes, *J Am Chem Soc* 139 (2017) 18670–18680. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b10688>.
- [110] U. Subramanya, C. Chua, V.G. He Leong, R. Robinson, G.A. Cruz Cabiltes, P. Singh, B. Yip, A. Bokare, F. Erogbogbo, D. Oh, Carbon-based artificial SEI layers for aqueous lithium-ion battery anodes, *RSC Adv* 10 (2019) 674–681. <https://doi.org/10.1039/c9ra08268a>.
- [111] Z. Ahmad, V. Venturi, H. Hafiz, V. Viswanathan, Interfaces in Solid Electrolyte Interphase: Implications for Lithium-Ion Batteries, *Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 11301–11309. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c00867>.
- [112] M.H. Lee, S.J. Kim, D. Chang, J. Kim, S. Moon, K. Oh, K.-Y. Park, W.M. Seong, H. Park, G. Kwon, B. Lee, K. Kang, Toward a low-cost high-voltage sodium aqueous rechargeable battery, *Materials Today* 29 (2019) 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2019.02.004>.
- [113] T. Kim, W. Choi, H.C. Shin, J.Y. Choi, J.M. Kim, M.S. Park, W.S. Yoon, Applications of voltammetry in lithium ion battery research, *Journal of Electrochemical Science and Technology* 11 (2020) 14–25. <https://doi.org/10.33961/jecst.2019.00619>.
- [114] X. Deng, Z. Wei, C. Cui, Q. Liu, C. Wang, J. Ma, Oxygen-deficient anatase TiO₂@C nanospindles with pseudocapacitive contribution for enhancing lithium storage, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 4013–4022. <https://doi.org/10.1039/c7ta11301c>.
- [115] T. Xiong, Y. Wang, B. Yin, W. Shi, W.S.V. Lee, J. Xue, Bi₂S₃ for Aqueous Zn Ion Battery with Enhanced Cycle Stability, *Nanomicro Lett* 12 (2020). <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0352-3>.
- [116] X. Pu, D. Zhao, C. Fu, Z. Chen, S. Cao, C. Wang, Y. Cao, Understanding and Calibration of Charge Storage Mechanism in Cyclic Voltammetry Curves, *Angewandte Chemie International Edition* 60 (2021) 21310–21318. <https://doi.org/10.1002/anie.202104167>.
- [117] M. Noel, V. Rajendran, A comprehensive model for cyclic voltammetric study of intercalation/de-intercalation process incorporating charge transfer, ion transport and thin layer phenomena, *J Power Sources* 88 (2000) 243–249. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00369-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00369-4).
- [118] B. Xiao, Intercalated water in aqueous batteries, *Carbon Energy* 2 (2020) 251–264. <https://doi.org/10.1002/cey2.55>.
- [119] S. Bhattacharya, A.R. Riahi, A.T. Alpas, Electrochemical cycling behaviour of lithium carbonate (Li₂CO₃) pre-treated graphite anodes - SEI formation and graphite damage mechanisms, *Carbon N Y* 77 (2014) 99–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.011>.

- [120] R.D. Deshpande, D.M. Bernardi, Modeling Solid-Electrolyte Interphase (SEI) Fracture: Coupled Mechanical/Chemical Degradation of the Lithium Ion Battery, *J Electrochem Soc* 164 (2017) A461–A474. <https://doi.org/10.1149/2.0841702jes>.
- [121] H. Aono, N. Imanaka, G. Adachi, High Li⁺ Conducting Ceramics, *Acc Chem Res* 27 (1994) 265–270. <https://doi.org/10.1021/ar00045a002>.
- [122] J.W. Wang, X.H. Liu, S.X. Mao, J.Y. Huang, Microstructural Evolution of Tin Nanoparticles during In Situ Sodium Insertion and Extraction, *Nano Lett* 12 (2012) 5897–5902. <https://doi.org/10.1021/nl303305c>.
- [123] M. Gu, A. Kushima, Y. Shao, J.-G. Zhang, J. Liu, N.D. Browning, J. Li, C. Wang, Probing the Failure Mechanism of SnO₂ Nanowires for Sodium-Ion Batteries, *Nano Lett* 13 (2013) 5203–5211. <https://doi.org/10.1021/nl402633n>.
- [124] P. Hu, W. Peng, B. Wang, D. Xiao, U. Ahuja, J. Réthoré, K.E. Aifantis, Concentration-Gradient Prussian Blue Cathodes for Na-Ion Batteries, *ACS Energy Lett* 5 (2020) 100–108. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.9b02410>.
- [125] L. Gao, H. Li, W. Ren, G. Wang, H. Li, Z. Zhou, H. Ji, X. Niu, Z. Wang, Patterning Bi₂Se₃ single-crystalline thin films on Si(111) substrates using strong oxidizing acids, *RSC Adv* 7 (2017) 32294–32299. <https://doi.org/10.1039/C7RA05317G>.
- [126] W. Yang, H. Wang, T. Liu, L. Gao, A Bi₂S₃@CNT nanocomposite as anode material for sodium ion batteries, *Mater Lett* 167 (2016) 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.108>.
- [127] W. Sun, X. Rui, D. Zhang, Y. Jiang, Z. Sun, H. Liu, S. Dou, Bismuth sulfide: A high-capacity anode for sodium-ion batteries, *J Power Sources* 309 (2016) 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.092>.
- [128] C. Tang, N. Li, J. Sheng, L. Zhou, L. He, J. Zhu, F. Li, Y. Liu, L. Mai, Facile Synthesis of Bi₂S₃@SiO₂ Core-Shell Microwires as High-Performance Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J Electrochem Soc* 164 (2017) A6110–A6115. <https://doi.org/10.1149/2.0151701jes>.
- [129] Y. Zhao, T. Liu, H. Xia, L. Zhang, J. Jiang, M. Shen, J. Ni, L. Gao, Branch-structured Bi₂S₃-CNT hybrids with improved lithium storage capability, *J Mater Chem A Mater* 2 (2014) 13854–13858. <https://doi.org/10.1039/c4ta02717e>.
- [130] Y. Zhao, D. Gao, J. Ni, L. Gao, J. Yang, Y. Li, One-pot facile fabrication of carbon-coated Bi₂S₃ nanomeshes with efficient Li-storage capability, *Nano Res* 7 (2014) 765–773. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0437-8>.
- [131] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *NPJ Comput Mater* 4 (2018) 15. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
- [132] J. Lee, J. Kim, S. Kim, C. Jo, J. Lee, A review on recent approaches for designing the SEI layer on sodium metal anodes, *Mater Adv* 1 (2020) 3143–3166. <https://doi.org/10.1039/D0MA00695E>.
- [133] W. Chai, F. Yang, W. Yin, S. You, K. Wang, W. Ye, Y. Rui, B. Tang, Bi₂S₃/C nanorods as efficient anode materials for lithium-ion batteries, *Dalton Transactions* 48 (2019) 1906–1914. <https://doi.org/10.1039/c8dt04158j>.

- [134] D. Su, S. Dou, G. Wang, Bismuth: A new anode for the Na-ion battery, *Nano Energy* 12 (2015) 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.12.012>.
- [135] Q. Jin, S. Jiang, Y. Zhao, D. Wang, J. Qiu, D.-M. Tang, J. Tan, D.-M. Sun, P.-X. Hou, X.-Q. Chen, K. Tai, N. Gao, C. Liu, H.-M. Cheng, X. Jiang, Flexible layer-structured Bi_2Te_3 thermoelectric on a carbon nanotube scaffold, *Nat Mater* 18 (2019) 62–68. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0217-z>.
- [136] M. Armand, S. Grugeron, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribière, P. Poizot, J.-M. Tarascon, Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries, *Nat Mater* 8 (2009) 120–125. <https://doi.org/10.1038/nmat2372>.
- [137] Y. Yan, Z. Liu, T. Wan, W. Li, Z. Qiu, C. Chi, C. Huangfu, G. Wang, B. Qi, Y. Yan, T. Wei, Z. Fan, Bioinspired design of Na-ion conduction channels in covalent organic frameworks for quasi-solid-state sodium batteries, *Nat Commun* 14 (2023) 3066. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38822-w>.
- [138] H. Yue, S. Chen, P. Li, C. Zhu, X. Yang, T. Li, Y. Gao, Lemongrass-like Bi_2S_3 as a high-performance anode material for lithium-ion batteries, *Ionics (Kiel)* 25 (2019) 3587–3592. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02932-7>.
- [139] P. Lv, H. Zhao, Z. Zeng, C. Gao, X. Liu, T. Zhang, Self-assembled three-dimensional hierarchical NiO nano/microspheres as high-performance anode material for lithium ion batteries, *Appl Surf Sci* 329 (2015) 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.170>.
- [140] S. Liu, Z. Cai, J. Zhou, A. Pan, S. Liang, Chrysanthemum-like Bi_2S_3 nanostructures: A promising anode material for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries, *J Alloys Compd* 715 (2017) 432–437. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.008>.
- [141] C. Cui, R. Zhang, C. Fu, R. Xiao, R. Li, Y. Ma, J. Wang, Y. Gao, G. Yin, P. Zuo, Stable lithium anode enabled by biphasic hybrid SEI layer toward high-performance lithium metal batteries, *Chemical Engineering Journal* 433 (2022) 133570. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133570>.
- [142] F. Yu, T. Huang, P. Zhang, Y. Tao, F. Cui, Q. Xie, S. Yao, F. Wang, Design and synthesis of electrode materials with both battery-type and capacitive charge storage, *Energy Storage Mater* 22 (2019) 235–255. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.023>.
- [143] E. Thauer, A. Ottmann, P. Schneider, L. Möller, L. Deeg, R. Zeus, F. Wilhelmi, L. Schlestein, C. Neef, R. Ghunaim, M. Gellesch, C. Nowka, M. Scholz, M. Haft, S. Wurmehl, K. Wenelska, E. Mijowska, A. Kapoor, A. Bajpai, S. Hampel, R. Klingeler, Filled Carbon Nanotubes as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Molecules* 25 (2020) 1064. <https://doi.org/10.3390/molecules25051064>.
- [144] Y. Qian, C. Schultz, P. Niehoff, T. Schwieters, S. Nowak, F.M. Schappacher, M. Winter, Investigations on the electrochemical decomposition of the electrolyte additive vinylene carbonate in Li metal half cells and lithium ion full cells, *J Power Sources* 332 (2016) 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.100>.
- [145] L. Zeng, X. Wei, J. Wang, Y. Jiang, W. Li, Y. Yu, Flexible one-dimensional carbon–selenium composite nanofibers with superior electrochemical performance for Li–Se/Na–Se batteries, *J Power Sources* 281 (2015) 461–469. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.029>.

- [146] L. Cai, C. Wang, Carbon Nanotube Flexible and Stretchable Electronics, *Nanoscale Res Lett* 10 (2015) 320. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1013-1>.
- [147] X. Lv, J. Deng, B. Wang, J. Zhong, T.-K. Sham, X. Sun, X. Sun, γ -Fe₂O₃@CNTs Anode Materials for Lithium Ion Batteries Investigated by Electron Energy Loss Spectroscopy, *Chemistry of Materials* 29 (2017) 3499–3506. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05356>.
- [148] T. Matsushita, Y. Ishii, S. Kawasaki, Sodium ion battery anode properties of empty and C₆₀-inserted single-walled carbon nanotubes, *Materials Express* 3 (2013) 30–36. <https://doi.org/10.1166/mex.2013.1095>.
- [149] L. Bugovecka, K. Buks, J. Andzane, A.D. Miezubrale, J. Biteniaks, J. Zicans, D. Erts, Positive and Negative Changes in the Electrical Conductance Related to Hybrid Filler Distribution Gradient in Composite Flexible Thermoelectric Films Subjected to Bending, *Nanomaterials* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/nano13071212>.
- [150] A. Smith, P. Stüble, L. Leuthner, A. Hofmann, F. Jeschull, L. Mereacre, Potential and Limitations of Research Battery Cell Types for Electrochemical Data Acquisition, *Batter Supercaps* 6 (2023) e202300080. <https://doi.org/10.1002/batt.202300080>.
- [151] K. Pan, H. Lu, F. Zhong, X. Ai, H. Yang, Y. Cao, Understanding the Electrochemical Compatibility and Reaction Mechanism on Na Metal and Hard Carbon Anodes of PC-Based Electrolytes for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 10 (2018) 39651–39660. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13236>.
- [152] Y. Xu, Y. Zhu, Y. Liu, C. Wang, Electrochemical performance of porous carbon/tin composite anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries, *Adv Energy Mater* 3 (2013) 128–133. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200346>.
- [153] J. Singh, S. Lee, Zulkifli, J. Kim, A.K. Rai, Morphological dependent behaviour of CoMoO₄ anode: Lithium vs. sodium ion batteries, *J Alloys Compd* 920 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165925>.
- [154] T. Jaumann, J. Balach, U. Langklotz, V. Sauchuk, M. Fritsch, A. Michaelis, V. Teltevskij, D. Mikhailova, S. Oswald, M. Klose, G. Stephani, R. Hauser, J. Eckert, L. Giebeler, Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes, *Energy Storage Mater* 6 (2017) 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.08.002>.
- [155] A. Peigney, Ch. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon N Y* 39 (2001) 507–514. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X).
- [156] X. Liu, Y. Liu, S. Dong, X. Zhang, S. Hou, Synthesis of ultra-high specific surface area aerogels with nitrogen-enriched Ti₃C₂T_x nanosheets as high-performance supercapacitor electrodes, *J Mater Chem C Mater* 10 (2022) 14929–14938. <https://doi.org/10.1039/D2TC01987F>.
- [157] Y. Liu, W. Wang, Y. Ying, Y. Wang, X. Peng, Binder-free layered Ti₃C₂/CNTs nanocomposite anodes with enhanced capacity and long-cycle life for lithium-ion batteries, *Dalton Transactions* 44 (2015) 7123–7126. <https://doi.org/10.1039/C4DT02058H>.

- [158] Z. Yang, Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotubes, *Solid State Ion* 143 (2001) 173–180. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00852-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00852-9).
- [159] J. Collins, G. Gourdin, M. Foster, D. Qu, Carbon surface functionalities and SEI formation during Li intercalation, *Carbon* N Y 92 (2015) 193–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.007>.
- [160] J. Zhao, A. Buldum, J. Han, J. Ping Lu, First-Principles Study of Li-Intercalated Carbon Nanotube Ropes, *Phys Rev Lett* 85 (2000) 1706–1709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1706>.
- [161] S. Bak, R. Qiao, W. Yang, S. Lee, X. Yu, B. Anasori, H. Lee, Y. Gogotsi, X. Yang, Na-Ion Intercalation and Charge Storage Mechanism in 2D Vanadium Carbide, *Adv Energy Mater* 7 (2017) 1700959. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700959>.
- [162] S. Kajiyama, L. Szabova, K. Sodeyama, H. Iinuma, R. Morita, K. Gotoh, Y. Tateyama, M. Okubo, A. Yamada, Sodium-Ion Intercalation Mechanism in MXene Nanosheets, *ACS Nano* 10 (2016) 3334–3341. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06958>.
- [163] J. Luo, X. Tao, J. Zhang, Y. Xia, H. Huang, L. Zhang, Y. Gan, C. Liang, W. Zhang, Sn 4+ Ion Decorated Highly Conductive Ti_3C_2 MXene: Promising Lithium-Ion Anodes with Enhanced Volumetric Capacity and Cyclic Performance, *ACS Nano* 10 (2016) 2491–2499. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07333>.
- [164] H. Xu, G. Chen, R. Jin, J. Pei, Y. Wang, D. Chen, Hierarchical Bi_2Se_3 microrods: microwave-assisted synthesis, growth mechanism and their related properties, *CrystEngComm* 15 (2013) 1618. <https://doi.org/10.1039/c2ce26678d>.
- [165] Q. Yang, W. Gao, W. Zhong, M. Tao, Y. Qi, S. Bao, M. Xu, A synergistic Bi_2S_3 /MXene composite with enhanced performance as an anode material of sodium-ion batteries, *New Journal of Chemistry* 44 (2020) 3072–3077. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05986E>.

Publikācijas / Publications

Promocijas darbs “**Bi₂Se₃ heterostruktūru anodu elektroķīmiskā izpēte litija un nātrija jonu baterijās**” izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā un Ķīmijas fakultātes Analītiskās ķīmijas katedrā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: V.Lazarenko _____
(personiskais paraksts) (datums)

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Zinātniskie vadītāji:

prof., *Dr. chem.* Donāts Erts _____
(personiskais paraksts) (datums)

prof., *Dr. chem.* Arturs Vīksna _____
(personiskais paraksts) (datums)

Darbs iesniegts Latvijas Universitātes Ķīmijas zinātņu nozares promocijas padomē

(datums)

Padomes sekretāre: _____ V.Rudoviča
(personiskais paraksts)