
Elektrochemische Untersuchungen von Natrium-Festkörperbatterien mit Dünnschicht-Natriumkobalt- oxidkathoden

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Philipp Kehne aus Lörrach
Tag der Einreichung: 06. August 2019, Tag der Prüfung: 15. Oktober 2019
Darmstadt – D 17

1. Gutachten: Prof. Dr. Lambert Alff
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut für Materialwissenschaften
Advanced Thin-Film Technologies

Elektrochemische Untersuchungen von Natrium-Festkörperbatterien mit Dünnschicht-Natrium-kobaltoxidkathoden

Genehmigte Dissertation von Philipp Kehne aus Lörrach

1. Gutachten: Prof. Dr. Lambert Alff
2. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Horst Hahn

Tag der Einreichung: 06. August 2019

Tag der Prüfung: 15. Oktober 2019

Darmstadt – D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-91743

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/9174>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Weitergabe unter gleichen Bedingungen – CC BY-SA 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 16. Oktober 2019

(Philipp Kehne)

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Abkürzungsverzeichnis | I |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Motivation | 3 |
| 3 Grundlagen | 5 |
| 3.1 Festkörperakkus mit Interkalationskathoden | 5 |
| 3.1.1 Akku-Kenngrößen | 5 |
| 3.2 Na_xCoO_2 | 10 |
| 3.2.1 Elektrochemische Eigenschaften | 11 |
| 3.2.2 Kristallographische Struktur | 12 |
| 3.2.3 Na_xCoO_2 Phasenidentifikation mittels XRD | 16 |
| 3.2.4 Na_xCoO_2 Phasenbestimmung mittels Raman-Spektroskopie | 17 |
| 3.2.5 Sauerstoffstöchiometrie $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ | 25 |
| 3.3 Festkörperelektrolyte | 25 |
| 3.3.1 Nasicon | 26 |
| 3.3.2 β'' -Alumina | 27 |
| 3.4 Gepulste Laser Deposition (PLD) | 28 |
| 3.5 Analysemethoden | 30 |
| 3.5.1 Röntgendiffraktometrie | 30 |
| 3.5.2 Impedanzspektroskopie | 31 |
| 3.5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie | 32 |
| 3.5.4 Ramanspektroskopie | 36 |
| 3.5.5 Elektrochemisches Zyklieren | 38 |
| 3.5.6 REM und EDX | 40 |
| 4 Methodik | 42 |
| 4.1 Probenherstellung und Handhabung | 42 |
| 4.1.1 Substratpräparation | 42 |
| 4.1.2 Schichtabscheidung mittels gepulster Laser Deposition (PLD) | 42 |
| 4.1.3 Das UHV-Labor „Daisy-Bat“ | 45 |
| 4.1.4 Zusammenbau der Akkus in Swagelok-Zellen | 45 |
| 4.1.5 Zusammenbau der Operando-Zelle | 46 |
| 4.2 Analysetechniken | 48 |
| 4.2.1 Elektrochemisches Zyklieren und Impedanzspektroskopie (EIS) | 48 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.2 | Röntgendiffraktometrie (XRD) | 48 |
| 4.2.3 | Ramanspektroskopie (Raman) | 48 |
| 4.2.4 | Photoelektronenspektroskopie (XPS) | 48 |
| 5 | O3-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Dünnschicht-Modellzellen | 50 |
| 5.1 | Phasenbestimmung der O3-Na _x CoO ₂ -Kathode | 50 |
| 5.2 | Elektrochemisches Verhalten und Bestimmung des Gleichstromwiderstands | 50 |
| 5.3 | Innere Zellwiderstände | 53 |
| 5.4 | Stabilität des Sc-Nasicon-Festkörperelektrolyten | 56 |
| 5.5 | Stabilität der O3-Na _x CoO ₂ -Dünnschichtkathode | 57 |
| 5.6 | Stabilität der Natriumanode mit Sc-Nasicon | 58 |
| 5.7 | Abnahme der Kapazität | 60 |
| 6 | P2-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Dünnschicht-Modellzellen | 60 |
| 6.1 | Phasenbestimmung der P2-Na _x CoO ₂ -Kathode | 61 |
| 6.2 | Elektrochemisches Verhalten | 61 |
| 6.3 | Innere Zellwiderstände | 63 |
| 6.4 | Grenzflächenphasenbildung zwischen P2-Na _x CoO ₂ und Sc-Nasicon | 65 |
| 6.5 | Möglicher Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie | 66 |
| 6.6 | Operando-Raman und XRD-Messungen zur Untersuchung der Phasenstabilität | 67 |
| 7 | Na_xCoO₂/β"-Alumina/Na Dünnschicht-Modellzellen | 73 |
| 7.1 | Kalziumdiffusion aus β"-Alumina in die Na _x CoO ₂ -Dünnschichtkathode | 73 |
| 7.2 | Fremdphasenbildung mit steigendem Kalziumgehalt | 74 |
| 7.3 | Einfluss der Kalziumverunreinigungen auf das Ladeverhalten | 77 |
| 7.4 | Entwicklung der inneren Zellwiderstände | 80 |
| 7.5 | Mikrostruktur der Na _x Ca _y CoO ₂ -Kathoden | 81 |
| 7.6 | Vergleich von Akkus mit β"-Alumina und Sc-Nasicon Elektrolyten | 81 |
| 8 | Substrat Politur | 84 |
| 8.1 | Strukturelle Stabilität | 85 |
| 8.2 | Oberflächenstabilität | 86 |
| 8.3 | Einfluss auf den Zellwiderstand | 90 |
| 9 | PLD-Abscheidung von Dünnschicht-Festkörperelektrolyten | 97 |
| 9.1 | β"-Alumina | 97 |
| 9.2 | Sc-Nasicon | 98 |
| 9.3 | Verwendung von PLD-gewachsenen Dünnschichtelektrolyten - Ein Fazit | 98 |

| | |
|--|------------|
| 10 Zusammenfassung und Ausblick | 100 |
| 10.1 Akkuperformance | 100 |
| 10.2 Na _x CoO ₂ -Phasenbestimmung und Operando-Messungen | 101 |
| Veröffentlichungen | 103 |
| Danksagung | 105 |
| Lebenslauf | 107 |
| Abbildungsverzeichnis | 109 |
| Tabellenverzeichnis | 110 |
| Quellen | 111 |



Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------------------------------|---|
| Sc-Nasicon | $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ - Festkörperelektrolyt |
| β'' -Alumina | $\text{Na}_2\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17}$ - Festkörperelektrolyt |
| β -Alumina | $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ - Festkörperelektrolyt |
| $\text{Ca}_{0.5}\text{CoO}_2$ | Elektrochemisch aktives Kalziumkobaltoxid - Interkalationskathode |
| $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ | Elektrochemisch inaktives Kalziumkobaltoxid |
| CO_2 | Kohlenstoffdioxid |
| CPE | Konstantes Phasenelement (eng.: Constant-Phase-Element) |
| DCR | Gleichstromwiderstand (englisch: Direct Current Resistance) |
| DME | 1,2-Dimethoxyethan - Bestandteil von Flüssigelektrolyten |
| EDX | Energiedispersive Röntgenspektroskopie |
| EIS | Elektrochemische Impedanzspektroskopie |
| Li_xCoO_2 | Lithiumkobaltoxid - Interkalationskathode |
| LiPON | Lithium Phosphorus Oxynitride Glass - Festkörperelektrolyt |
| Na_4SiO_4 | Natriumsiliziumoxid - Grenzflächenphase |
| $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ | Natriumkalziumkobaltoxid - Interkalationskathode |
| $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ | Sauerstoffdefizitäres Natriumkobaltoxid |
| Na_xCoO_2 | Natriumkobaltoxid - Interkalationskathode |
| Nasicon | Na-uper-ion-conductor - Festkörperelektrolyt |
| OCV | Leerlaufspannung (eng.: Open-Circuit Voltage) |
| PES | Photoelektronenspektroskopie |
| PLD | Gepulste Laserdeposition (eng.: Pulsed Laser Deposition) |
| RCPE | Ohmscher Widerstand parallel geschaltet mit konstantem Phasenelement |
| REM | Raster-Elektronen Mikroskop |
| RMS | Mittlere Rauigkeit (eng.: Roughnes Mean Square) |
| SE | Allgemein für Festkörperelektrolyt (eng.: Solid Electolyte) |
| SEI | Grenzflächenphase zwischen Elektrolyt und Elektroden |
| SEM | Scanning-Electron Microscope |
| UHV | Ultrahochvakuum |
| XPS | Röntgenphotoelektronenspektroskopie |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |



1 Einleitung

Im Jahr 1980 begann mit der Etablierung von Li_xCoO_2 als effizientem Kathodenmaterial in sekundären Batterien der Siegeszug des Interkalationsakkus [1]. John B. Goodenough wird häufig als Erfinder des Lithiumionen-Akkus genannt, da unter seiner Leitung das Potential aus der Kombination von Li_xCoO_2 als Kathode und Graphit als Anode entdeckt und weiterentwickelt wurde. Durch die starke Leistungssteigerung der Akkus ergaben sich zunächst neue Probleme aus der Reaktion der organischen Elektrolyten mit den Elektroden, die die Lebensdauer und Leistung der Akkus stark eingeschränkten. Peled et al. [2] erkannten, dass die verwendeten organischen Elektrolyte verschiedenste Reaktionsprodukte im Kontakt mit den Elektroden bildeten und prägten den Begriff der Grenzflächenphase zwischen Elektrolyt und Elektroden (SEI) (Solid Electrolyte Interphase). Das Konzept der SEI war ein Durchbruch in der Li-Ionen-Akku Forschung und führte im Jahr 1991 zum ersten kommerziellen Li-Ionen-Akku von Sony. Heute haben kommerzielle Lithiumionen-Akkus eine Energiedichte von 770 WhL^{-1} und sind damit nahe an ihrem physikalisch-chemischen Limit [3, 4]. Um die Energiedichte weiter zu erhöhen, wurden die Separatoren, die Anode und Kathode elektrisch voneinander isolieren, immer dünner und es kam zu Fehlfunktionen, bei denen die Akkus in Brand gerieten. Durch den Kurzschluss kommt es zu einer starken Wärmeentwicklung im Akku (einem sogenannten „thermischen Durchgehen“), in dessen Zuge der Akku durch die intrinsische Freisetzung von Sauerstoff nicht mehr zu löschen ist. Besondere Beachtung in den Medien bekamen dabei Fälle des Samsungs Handys S7, des Boeing 787 Dreamliners und Elektroautos von Tesla. Die Fälle zeigten, dass die Verwendung von Flüssigelektrolyten an Grenzen stößt, die die Sicherheit der bestehenden Lithium-Ionen-Technologie in Frage stellen.

Dass die Verwendung von Lithium in Akkus zu einer möglichen Knappheit des nur sehr begrenzt verfügbaren Alkalimetalls führen könnte, wurde bereits 1974 angemerkt und Natrium als weitverbreitete und kostengünstigere Alternative ins Gespräch gebracht [5]. Seitdem sind die Anwendungsgebiete von Lithiumionenakkus immer größer geworden. Neben der ursprünglichen Verwendung in kleinen portablen elektronischen Geräten werden immer größere Mengen an Akkus für die Automobilindustrie produziert. In Australien wurden bereits Lithium-Stromspeicher mit einer Kapazität von 129 MWh errichtet, um die Fluktuation von regenerativen Energien aus Sonne und Wind auszugleichen und somit das nationale Stromnetz zu stabilisieren. Spätestens bei stationären Großspeichern, bei denen das Gewicht und Volumen des Akkus nur noch eine untergeordnete Rolle spielt, können Natriumakkus als kostengünstigere Alternative eingesetzt werden. Als Festkörperakkus wären sie außerdem sicherer im Betrieb und im Falle einer Havarie weniger umweltbelastend als bisherige Lithiumionenakkus.

Um die Sicherheit von Akkus bei hohen Strömen und Temperaturen zu verbessern, ist es also notwendig, den brennbaren (und umweltgefährdenden) Flüssigelektrolyten zu ersetzen. Festkörperelektrolyte bieten hier eine vielversprechende Alternative. Sie sind im Regelfall nicht

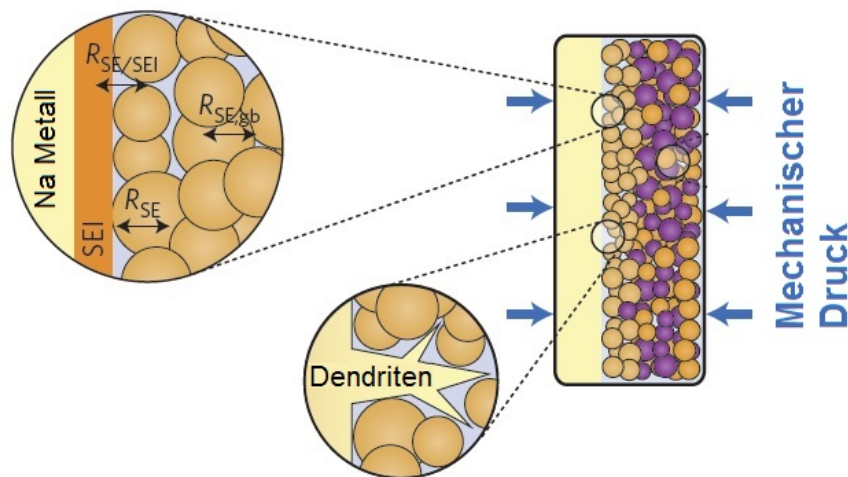


Abbildung 1: Herausforderungen bei der Entwicklung von Festkörperbatterien. (a) Stabiler mechanischer Kontakt zwischen den Partikeln, (b) SEI-Bildung bei Kontakt des Festkörperelektrolyten mit metallischem Natrium und (c) Dendriten Wachstum. Grafik aus [4]

brennbar, temperaturstabil und erlauben höhere Leistungsdichten [6]. Zusätzlich kann durch die Verwendung einer Alkalimetallanode die Energiedichte weiter erhöht werden. Inwiefern Festkörperelektrolyte gegenüber dem sehr reaktiven Alkalimetall oder hohen Redoxpotentialen von 5 V stabil sind, ist Bestandteil aktueller Forschungen [7–10].

Um die chemische Stabilität von Festkörperelektrolyten mit unterschiedlichen Anoden und Kathoden zu testen, kann grob zwischen den Bulk- und Dünnschicht-Verfahren unterschieden werden. Bei Bulk-Versuchen werden die Batteriematerialien als Pulver synthetisiert, übereinander geschichtet und unter Druck zusammengepresst [11–14]. Ein häufig auftretendes Problem dabei ist der Kontaktverlust der einzelnen Körner durch die Volumenänderung der Interkalationselektroden während des Zyklierens (Abb. 1). Da jedoch auch die chemische Stabilität der Grenzflächen zwischen Elektroden und dem Elektrolyt von fundamentaler Bedeutung für die Langzeitstabilität des Akkus ist (Stichwort: SEI), muss der Kontaktverlust vermieden werden, um diese in Langzeitexperimenten untersuchen zu können.

Eine besonders hohe mechanische und chemische Stabilität zeigten Dünnschichtakkus [15–17]. In ihnen wurde hauptsächlich LiPON als Festkörperelektrolyt eingesetzt, da dieser bei sehr niedrigen Temperaturen (25 bis 300 °C) amorph gewachsen werden kann und chemische Reaktionen während der Deposition reduziert werden. Bisher gibt es keine vergleichbaren Publikationen zu Natrium-Dünnschichtbatterien oder zu Natrium-Dünnschichtelektrolyten, die bei vergleichbar niedrigen Temperaturen hergestellt werden können.

Für die Grundlagenforschung an Festkörperakkus kann daher die Kombination eines Bulkfestkörperelektrolyten mit Dünnschichtelektroden neue Möglichkeiten eröffnen [18, 19].

2 Motivation

Inwiefern verschiedene Kombinationen von Festkörperelektrolyten und Elektrodenmaterialien in Natriumfestkörperakkus bei Raumtemperatur eingesetzt werden können, ist der Fokus der hier vorliegenden Promotion. Es ist von grundlegendem Interesse, die Kompatibilität verschiedener Kombinationen von Kathodenmaterialien und Festkörperelektrolyten experimentell zu untersuchen, da thermodynamische Berechnungen an Li-Festkörperelektrolyten zeigen konnten, dass diese in Potentialfenstern zwischen 0 und 5.0 V eigentlich nicht thermodynamisch stabil sind. Dass sie dennoch eine akzeptable Performance zeigen, liegt insbesondere an den kinetisch gehemmten Zersetzungsreaktionen, sodass der Elektrolyt durch die Bildung einer Schutzschicht von den starken Potentialen abgeschirmt wird [8].

Diese Arbeit beschäftigt sich im Detail mit der Herstellung und Charakterisierung von modellhaften Natrium-Festkörperakkus mit einem Bulk-Elektrolyten, einer Dünnschichtkathode aus Na_xCoO_2 sowie einer metallischen Natriumanode. Als Festkörperelektrolyte könnten vor allem Sc-Nasicon und β'' -Alumina eingesetzt werden, da sie mit $3.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [20] und $2.0 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ [21] die höchsten ionischen Leitfähigkeiten aufweisen und insbesondere β'' -Alumina bereits kommerziell in Hochtemperaturakkus verwendet wird. Als typisches Interkalationskathodenmaterial ist Na_xCoO_2 geeignet und metallische Natriumanoden sind für eine hohe Energiedichte vorteilhaft. Die in Abb. 1 gezeigten Herausforderungen in Festkörperbatterien können durch die Verwendung einer solchen Modellzelle reduziert bzw. vereinfacht werden. Im Detail können folgende Vorteile erzielt werden:

Reduktion der Grenzflächen

Durch die Verwendung einer Dünnschicht-Kathode ist es nicht nötig eine Kompositkathode aus dem Aktivmaterial, dem Festkörperelektrolyten und eventuellen Materialien zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit wie Graphit herzustellen. Hierdurch wird die Zahl der Korngrenzen in der Kathode stark reduziert und der Anteil der effektiven Kontaktfläche zwischen Kathode und Elektrolyt maximiert. Des Weiteren ist die Grenzfläche mit den Elektroden durch die fixe Geometrie des Festkörperelektrolyten besser definierbar als bei heterogenen Kompositkathoden. Durch die Maximierung der effektiven Kontaktfläche zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden wird insbesondere die Interpretation der Impedanzspektroskopie vereinfacht.

Präferenzielle Orientierung der Kathode

Bei der Verwendung von Kompositkathoden kommt es zu Spannungen durch die Volumenänderung des Interkalationsmaterials während der De/Interkalation der ionischen Ladungsträger, sodass es während des elektrochemischen Zyklierens zu einem Kontaktverlust an den Korngrenzen kommt. Ein positiver Nebeneffekt bei der Abscheidung von vielen Schichtgitterkathoden ist ein präferenziell orientiertes Wachstum, bei dem die In-

terkalationsebenen parallel zur Elektrolytoberfläche liegen. Dies hat den Vorteil, dass der Großteil der Volumenänderung senkrecht zu den Interkalationsebenen stattfindet und es bei der De/Interkalation nur zu minimaler Spannung parallel zur Elektrolytoberfläche kommt. Hierdurch kann die interne Spannung in der Kathode reduziert und die Bildung von Brüchen minimiert werden. Dies erleichtert die Interpretation der elektrochemischen Untersuchungen, da nur schwer zwischen dem physischen Kontaktverlust und der eventuellen Bildung von isolierenden Fremdphasen unterschieden werden kann.

Verzicht auf externen Druck

Da der Kontakt zwischen der Dünnschichtkathode und dem Festkörperelektrolyten durch die Abscheidung mittels PLD sehr stabil ist, kann auf externen Druck durch eine massive Zellhülle verzichtet werden. In vielen Publikationen werden Kompositkathoden hergestellt, die ohne starken konstanten Druck nur eine geringe Zyklenstabilität aufweisen. Bei der Verwendung von Bulkelektrolyten und Dünnschichtkathoden kann die Variable „Druck“ und ihr Einfluss auf die Langlebigkeit des Akkus vernachlässigt werden.

Freiliegende Kathode

Bisherige Versuchszellen wurden mit Flüssigelektrolyten hergestellt und können daher nicht für Untersuchungen verwendet werden, die UHV-Bedingungen benötigen. Die Verwendung von Festkörperelektrolyten als Substrat mit einer Dünnschichtkathode darauf erlaubt es, die freiliegende Kathode unter Operando-Bedingungen mit XPS, XRD und Raman-Spektroskopie zu untersuchen. Dies ist möglich, da zum langsamen Zyklieren die Kathode nicht großflächig kontaktiert werden muss und so ein Teil der Elektrode für experimentelle Untersuchungen frei liegend bleiben kann.

3 Grundlagen

3.1 Festkörperakkus mit Interkalationskathoden

Das Prinzip der reversiblen Interkalation von Alkalimetallionen in Graphit und oxidischen Kathoden wurde zum ersten Mal in den 70er Jahren untersucht. Dabei fokussierte man sich auf Lithium als mobiles Ion und den Einsatz von Interkalationselektroden wie TiS_2 , NbSe_3 oder MoO_3 , die sich aufgrund der geringen Reversibilität der Lithiuminterkalation als nicht praktikabel erwiesen. Auch erkannte man bereits die Knappheit von Lithium und schlug den Einsatz von Natrium als unkritischere Alternative vor [5, 22–24]. Im Gegensatz zu klassischen Akkumulatoren, in denen das Metall nur im Elektrolyten in ionischer Form vorliegt und an den Elektroden reduziert und oxidiert wird, liegt es auch in den Interkalationselektroden in ionischer Form vor und das Wirtskristallgitter wird oxidiert und reduziert. Dabei hängt der Oxidationszustand der Wirtsstruktur ausschließlich vom Interkalationsgrad des Alkaliions ab. Da das Alkaliion während des Ladens und Entladens zwischen den Elektroden hin und her geschaukelt wird, spricht man auch von einem „Schaukelstuhlakkumulator“ (eng: rocking chair battery). Schichtstrukturen z.B. aus Kohlenstoff oder CoO_6 -Oktaedern eignen sich besonders gut für die Interkalation von Lithium, aber auch von Natrium, da die Schichtgitterstruktur eine hohe zweidimensionale Leitfähigkeit für die Alkaliionen aufweist. Zusätzlich benötigen die Elektroden eine gute elektrische Leitfähigkeit, damit das an der Red/Ox-Reaktion beteiligte Elektron über einen äußeren Stromkreislauf genutzt werden kann. Im Gegensatz zu den Elektroden sollte der Festkörperelektrolyt ausschließlich eine sehr hohe ionische, aber keine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um eine Selbstentladung zu verhindern.

3.1.1 Akku-Kenngrößen

Die folgende Beschreibung der Akku-Kenngrößen orientiert sich an dem Buch „Solid State Batteries: Materials Design and Optimization“ von C. Julien und G.-A. Nazri. [25] und ist durch weitere Informationen speziell zu Interkalationskathoden ergänzt.

Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung eines Akkus (U^0) ergibt sich aus der Differenz der elektrochemischen Potentiale zweier Halbzellen (μ_i), also der Anode und Kathode, wenn kein Strom fließt:

$$U^0 = (\mu_i^{\text{Anode}} - \mu_i^{\text{Kathode}}) / nF \quad (1)$$

Die Leerlaufspannung (eng.: Open-Circuit Voltage) (OCV) kann in erster Näherung durch die Standardpotentiale der beiden Elektroden abgeschätzt werden. Das chemische Potential einer Spezies i ist abhängig von deren Aktivität a und es gilt die Nernst-Gleichung:

$$\mu_i = \mu_i^0 - (RT) \ln(a_i) \quad (2)$$

mit R der allgemeinen Gaskonstanten und T der absoluten Temperatur.

Per Definition ist die maximale Arbeit einer Batterie mit der Änderung der freien Energie ΔG^0 pro Mol verknüpft,

$$\Delta G^0 = -zFU^0 \quad (3)$$

wobei F der Faraday-Konstante ($F=96.487 \text{ C mol}^{-1}$) und z der Anzahl an transferierten Elektronen pro Mol entspricht. Es bleibt zu beachten, dass U^0 eine elektrische Spannung, also eine Energie pro Ladung angibt, während μ_i eine Energie pro Mol ist.

Durch eine einfache thermodynamische Betrachtung kann die Änderung der Gibbschen freien Energie ΔG_i^0 durch die Interkalation einer Spezies A in eine durch Van-der-Waals Kräfte gebundene Position in der Wirtsstruktur H modellhaft berechnet werden. Unter der Annahme, dass die Aktivität von $A_xH = 1$ ist, gilt:

$$\Delta G_i^0 = -RT \ln(a_H) + x RT \ln(a_A). \quad (4)$$

Für die Interkalation eines Alkaliions mit $z = 1$ ist die Änderung der Gibbschen freien Energie dann näherungsweise gegeben durch die Fläche unter der Spannungskurve der betrachteten Wirtsstruktur in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x :

$$\Delta G_i^0 = -F \int_x^0 x dU. \quad (5)$$

Im Speziellen ist bei Interkalationsmaterialien der genaue Ursprung des Zellpotentials deutlich komplexer als in Zellen mit einfachen Metallelektroden. Die Aktivität des Ions in der Wirtsstruktur ist nicht 1 und ändert sich zusätzlich mit dem Interkalationsgrad. Dies liegt insbesondere daran, dass sowohl das Ion (A^+) als auch das Elektron (e^-) unterschiedliche

elektrochemische Potentiale in der Wirtsgitterstruktur haben und deshalb das gemessene Gesamtpotential des Akkus immer die Summe der beiden ist.

$$\mu^{Kathode} = \mu_{A^+}^{Kathode} + \mu_{e^-}^{Kathode} \quad (6)$$

Bei der Verwendung einer Alkalimetallanode ist das chemische Potential der Anode konstant.

Aus der Differenzierung zwischen dem ionischen und dem elektronischen Anteil am gesamtelektrochemischen Potential folgt, dass sowohl die kristallographische Struktur [26], in der sich die Ionen einordnen, als auch die elektronische Struktur [27] Einfluss auf die gemessene Zellspannung haben. Wie groß die beiden Anteile im Verhältnis sind und wie sie sich gegenseitig beeinflussen, ist Gegenstand aktueller Forschungen [28, 29].

Klemmenspannung

Sobald Strom durch die Zelle fließt, befindet sich diese nicht mehr im Gleichgewichtszustand und die gemessene Zellspannung ändert sich in Abhängigkeit der Stromstärke I und des inneren Zellwiderstands R_i . Die Klemmenspannung U_{Kl} ist definiert über die Spannungsdifferenz zur Leerlaufspannung U_0

$$U_{Kl} = U_0 - R_i \cdot I \leftrightarrow (U_0 - U_{Kl})/I = \Delta U/I = R_i \quad (7)$$

bzw. über den Lastwiderstand R_V

$$U_{Kl} = I \cdot R_V, \quad (8)$$

der im Gegensatz zum inneren Widerstand des Akkus experimentell einfacher variiert werden kann.

Der innere Widerstand einer Festkörperbatterie setzt sich aus dem ohmschen Widerstand (R_{ohmic}), dem Ladungstransfer-Widerstand (R_{Ct}) sowie Diffusionslimitierungen in den Elektroden (R_{Diff}) zusammen [30].

$$R_i = (\Delta U_{ohmic} + \Delta U_{Ct} + \Delta U_{Diff}) / I \quad (9)$$

Im Folgenden werden zwei Möglichkeiten aufgezeigt, die inneren Widerstände von Festkörperakkus zu bestimmen: zum einen über die Spannungsdifferenz zwischen U_0 und U_{Kl} und zum anderen über die Veränderung von U_{Kl} in Abhängigkeit des Lastwiderstandes R_V .

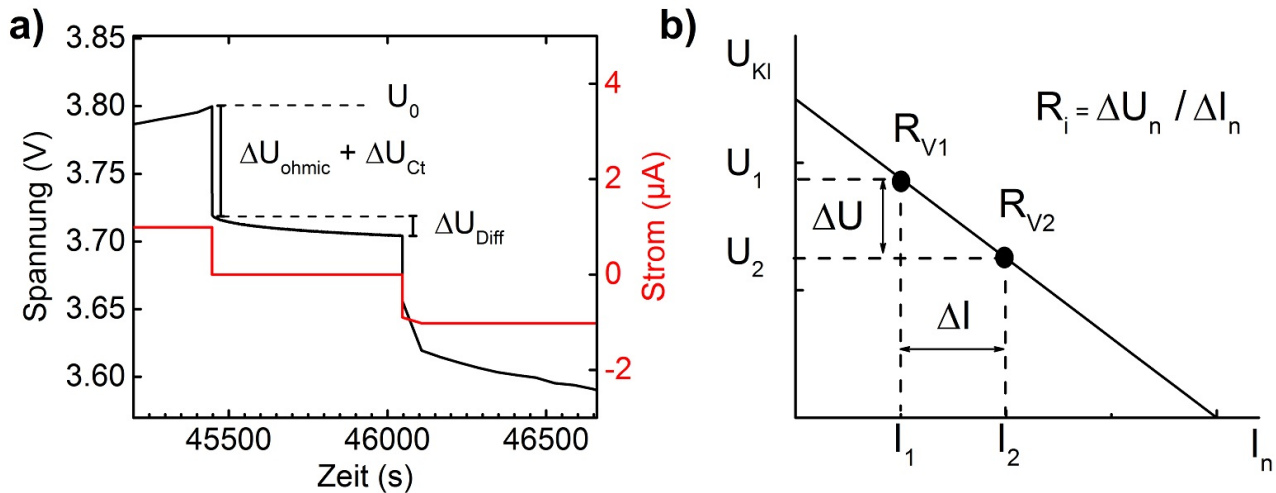


Abbildung 2: Bestimmung des inneren Widerstandes über den Spannungsabfall. (a) Spannungsverlauf bei Erreichen der Schlussspannung (3.8 V) bei $1.0 \mu A$. (b) Bestimmung von R_i durch lineare Anpassung von U_n bei mehreren Strömen I_n .

Die erste Methode, den inneren Zellwiderstand R_i zu bestimmen, erfolgt über die Spannungsdifferenz zwischen U_0 und U_{Kl} , wenn der Akku aus dem Lastzustand mit einem konstanten Strom I in den Leerlaufzustand geschaltet wird. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Daten auch nachträglich aus den Lade/Entladekurven gewonnen werden können. Die Summe aus dem ohmschen und dem Ladungstransfer-Widerstand wird auch als Gleichstromwiderstand (englisch: Direct Current Resistance) (DCR) bezeichnet:

$$R_{DCR} = (\Delta U_{ohmic} + \Delta U_{Ct}) / I. \quad (10)$$

Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 2a die Ladekurve eines in dieser Arbeit verwendeten Akkus dargestellt, der auf 3.8 V mit $1 \mu A$ geladen wird und bei Erreichen der Schlussspannung in das OCV ($I = 0 \mu A$) geschaltet wird. Der sofortige Spannungsabfall ΔU_{ohmic} im Moment des unterbrochenen Stromflusses ist durch den ohmschen Anteil des inneren Zellwiderstandes gegeben. Aufgrund der zeitlichen Überlagerung mit dem Spannungsabfall ΔU_{Ct} innerhalb der nächsten 100 ms konnte im Rahmen dieser Promotion nicht zwischen ΔU_{ohmic} und ΔU_{Ct} differenziert werden, weshalb nur die Summe berücksichtigt wird. Aus Abbildung 2a geht außerdem hervor, dass bei hinreichend dünnen Elektroden, wie den in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtkathoden von $\approx 750 \text{ nm}$, der Spannungsabfall ΔU_{Diff} gegebenenfalls vernachlässigt werden kann. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Bestimmung und der Anteil von R_{Diff} am Gesamtwiderstand abhängig von der Abklingzeit und dem Ladezustand des Akkus ist [30].

Die zweite Methode zur Bestimmung von R_i nutzt die Abhängigkeit der Klemmenspannung U_{Kl} von n verschiedenen Lastwiderständen R_V (Gleichung 8). Dazu kann entweder

ein kurzer Strompuls abgeben werden oder der Akku bei verschiedenen Strömen komplett geladen und entladen werden. Der Vorteil des kompletten Ladens ist, dass der Akku sich in einem Gleichgewicht während der Stromentnahme befindet und R_{Diff} mitbestimmt wird. Bei der Auswertung der Strompulse ist der Einfluss von R_{Diff} von der Dauer des Pulses und der Abklingphase abhängig. Wie in Abbildung 2b dargestellt, ergibt sich R_i aus der Steigung der Geraden $\Delta U_n/\Delta I_n$. Der so bestimmte innere Widerstand enthält im Gegensatz zur ersten Methode alle Widerstände aus Gleichung 9. Für die Vergleichbarkeit der Ergebnisse empfiehlt es sich, die Messungen beim gleichen Ladestand des Akkus durchzuführen.

Eine dritte Möglichkeit zur Bestimmung des inneren Widerstandes sowie der Differenzierung zwischen den verschiedenen Anteilen besteht mittels Impedanzspektroskopie. Eine Erläuterung der Methode ist in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 31 zu finden.

Kapazität

Die Gesamtkapazität C eines Akkus ergibt sich aus der maximalen Anzahl an mobilen Ladungsträgern, die theoretisch reversibel zwischen Anode und Kathode bewegt werden können. Mit der molaren Masse M , der Ladung des mobilen Ions z und der Faradaykonstanten F ergibt sich die Kapazität pro Gramm aus:

$$C = zF/M. \quad (11)$$

Im Falle von Interkalationselektroden wie Na_xCoO_2 muss zusätzlich beachtet werden, dass für eine reversible Reaktion der maximale Deinterkalationsgrad x beschränkt ist. Daher reduziert sich die maximale Kapazität in Gleichung 11 um den Faktor $(1-x)$. Es ist außerdem zu beachten, dass die absolute Kapazität von Anode und Elektrode für eine Maximierung der Kapazität identisch sein müssen. Limitierend ist sonst immer die Elektrode mit der geringeren absoluten Kapazität.

Für Dünnschichtbatterien wird die Kapazität häufig nur auf die Kathodenfläche bezogen. Dies ist insbesondere dann sinnvoll, wenn die Masse der Dünnschicht nicht bestimmt werden kann, z.B: wenn die Rauigkeit der Substrat- oder Elektrodenoberfläche zu hoch, die Dünnschicht sehr porös ist oder aus verschiedenen Phasen besteht.

Im Falle von Alkalianoden kommt zusätzlich beschränkend hinzu, dass die Diffusion bei Raumtemperatur in der Anode sehr beschränkt ist, sodass die nutzbare Kapazität an den physischen Kontakt des Metalls mit dem Elektrolyten geknüpft ist. Das heißt im Falle von Festkörperakkus, dass es beim Entladevorgang zu Kavitäten an der Grenzfläche zwischen Anode und Festkörperelektrolyt kommen kann, wodurch die theoretisch große Kapazität von Alkalimetallanoden praktisch begrenzt ist. In Kombination mit Dünnschichtkathoden

tritt dieses Problem im Regelfall aufgrund der ebenfalls geringen absolut Kapazität der Kathode nicht auf.

Energiedichte

Die theoretische maximale Energiedichte eines Akkus ergibt sich aus dem Produkt der maximalen Zellspannung U und Kapazität C bezogen auf die Aktivmasse der Elektroden $m(Cat)$ und $m(An)$:

$$\varepsilon = \frac{U \cdot C}{m(Cat) + m(An)}. \quad (12)$$

Diese Darstellung ist insbesondere in der Forschung verbreitet, während für die reale Anwendung der Bezug auf die Gesamtmasse oder das Volumen der Batterie gebräuchlich ist.

Leistung

Im physikalischen Sinne ist die maximale Leistung P eines Akkus gegeben durch die abgegebene elektrische Energie ΔE pro Zeit Δt und wird in der Regel in Watt angegeben. Sie ist außerdem definiert als das Produkt aus dem Entladestrom I und der Entladespannung U . Da die elektrische Energie in chemischer Form gespeichert ist, ist deren Abgabe aus der Batterie deutlich langsamer als beispielsweise in einem einfachen Kondensator. Sie ist außerdem abhängig von den inneren Zellwiderständen, beispielsweise an den Grenzflächen zwischen den Elektroden und dem Elektrolyten. Im Regelfall führen diese bei zu hohen Strömen zu starker Wärmeentwicklung und können zur Zerstörung des Akkus führen. Deshalb wird die maximale Leistung in Akkus elektronisch reguliert, weshalb die Leistung eines Akkus keine physikalisch eindeutig bestimmbare Größe ist, sondern sich nach dem verwendeten Testprotokoll richtet [31].

3.2 Na_xCoO_2

Das Kapitel beschäftigt sich mit Na_xCoO_2 als Interkalationskathode für sekundäre Natriumbatterien. Der Fokus liegt dabei auf den unterschiedlichen isomeren Phasen von Na_xCoO_2 , deren kristallographischer Struktur und wie diese mittels Röntgendiffraktometrie und Ramanmessungen identifiziert werden können. Es wird außerdem der Zusammenhang zwischen dem Natriumgehalt, der kristallographischen Struktur und dem Elektrodenpotential erklärt. Zusätzlich wird der Einfluss der Natrium- und Sauerstoffstöchiometrie auf die Na_xCoO_2 -Phasen beschrieben.

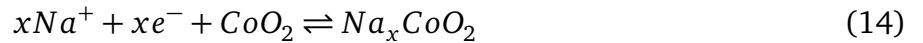
3.2.1 Elektrochemische Eigenschaften

Die Wirkungsweise der in dieser Arbeit beschriebenen Akkumulatoren, bestehend aus einer Na_xCoO_2 -Kathode und einer metallischen Natriumanode, lassen sich anhand folgender chemischer Prozesse während des Ladens und Entladens darstellen.

Die Gesamtreaktion (vlnr: entladen, vrnl: laden) lautet:



Die Halbreaktion der Kathode (positive Elektrode) lautet:



Die Halbreaktion der Anode (negative Elektrode) lautet:



Das Gesamtpotential des $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{SE}/\text{Na}$ Akkus (SE: Solid electrolyte) liegt in Abhängigkeit des Natrium-Interkalationsgrades ungefähr zwischen 2.0 ($x \approx 1$) und 4.2 V ($x \approx 0.3$). Eine genaue Zuordnung zwischen dem Gesamtpotential und dem Interkalationsgrad hängt auch von der Na_xCoO_2 -Phase (P2, P3, O3) ab. In jedem Fall beträgt das Standardelektrodenpotential der Anodenreaktion konstant -2.71 V, sodass die Differenz zum Gesamtpotential dem Standardelektrodenpotential der Kathodenreaktion entspricht.

Das charakteristische stufenartige Spannungsverlauf beim Laden/Entladen von Na_xCoO_2 kann im einfachsten Fall durch die Besetzungsdichte verschiedener Alkalipositionen im Wirtsgitter beschrieben werden. Hierzu wird häufig das Gittergasmodells verwendet, mit dem die Zellspannung in Abhängigkeit des Interkalationsgrades x angenähert werden kann. In diesem Modell erfüllt die Wirtsstruktur zwei Funktionen: Sie gibt definierte Energiepositionen vor, die die interkalierte Spezies besetzen kann und es bestimmt die Interaktion zwischen der Wirtsstruktur und der interkalierten Spezies. Aus der Ausgangsgleichung:

$$V = V_0 + gUx + k_B T \ln[x/(1-x)] \quad (16)$$

und

$$dx/d\mu = -(dx/dV)e^{-1} = \{gU + k_B T/(1-x)x\}^{-1} \quad (17)$$

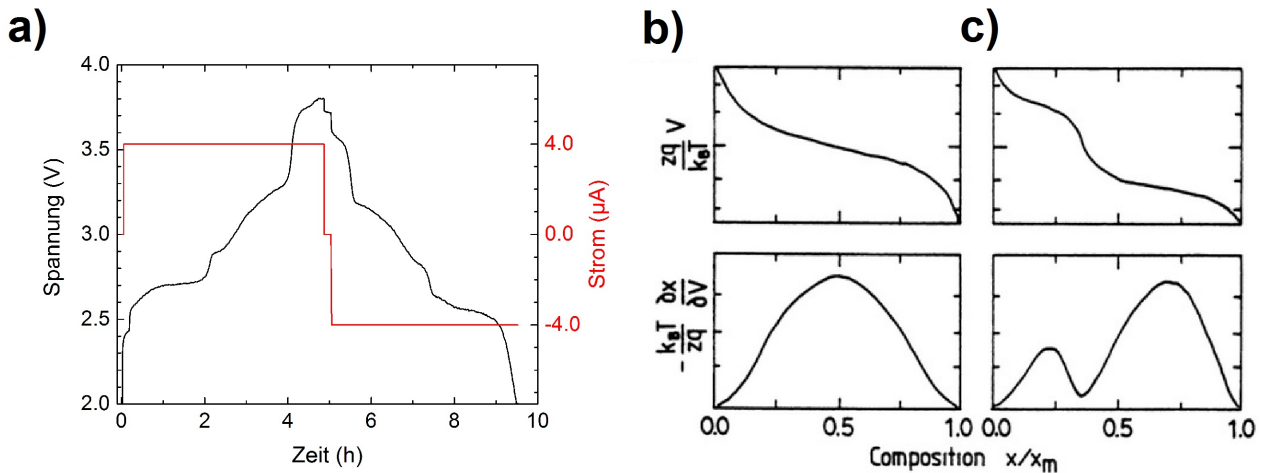


Abbildung 3: (a) Lade- und Entladekurve einer Modellzelle mit Dünnschicht Na_xCoO_2 -Kathode und den charakteristischen Potentialstufen. Spannung und inverse Ableitungskurve, $\delta x/\delta V$, für ein nicht-interagierendes Wirtsgittergas mit (b) einer Atomposition und (c) zwei Atompositionen. Entnommen aus [25].

mit der Besetzungsenergie der Energieposition V_0 , der Anzahl der interagierenden Energiepositionen g , der Boltzmann-Konstante k_B und der Elementarladung e ergibt sich für eine Gitterposition eine graduelle Spannungskurve (Abb. 3b) und für zwei energetisch unterschiedliche Gitterpositionen eine stufenartige Kurve (Abb. 3c).

Durch das ionisch vorliegende Natrium ist der Kobalt-Oxidationszustand in NaCoO_2 dreifach positiv (Co^{3+}) und nimmt mit jedem deinterkaliertem Natriumion um $\text{Co}^{(4-x)+}$ formal zu. Inwiefern diese formale Betrachtung der Realität gerecht wird und auch das Sauerstoffanion am Ladungsausgleich beteiligt ist, ist Bestandteil zahlreicher Diskussionen [29, 32–36].

Die maximale theoretische elektrochemische Kapazität von Na_xCoO_2 liegt bei 235 mAh g^{-1} , wenn alle Natriumionen aus der Wirtsstruktur deinterkaliert werden würden. In der Realität führen Deinterkalationsgrade ab $x \leq 0.3$ zu einer Zersetzung des Kathodenmaterials zu CoO_2 und einem irreversiblen Kapazitätsverlust, weshalb die reale Kapazität bei ungefähr 165 mAh g^{-1} liegt.

3.2.2 Kristallographische Struktur

Natriumkobaltoxid (Na_xCoO_2) ist eines von vielen Schichtgitteroxiden mit der allgemeinen Formel A_xMO_2 , wozu auch Li_xCoO_2 zählt. A entspricht einem oder mehreren mobilen (Erd-)Alkaliionen und M einem oder mehreren 3d-Elementen, die eine große Kombinationsvielfalt an Interkalationskathoden ermöglichen [38–41]. In Abbildung 4 sind verschiedene isomere Na_xCoO_2 Phasen dargestellt, die alle durch die parallelen kanten-verknüpften CoO_6 -Oktaederschichten charakterisiert sind, in deren Zwischenraum die Natriumionen zweidimensional hoch mobil sind [26, 42]. In Abhängigkeit der Anordnung der CoO_2 -Schichten zuein-

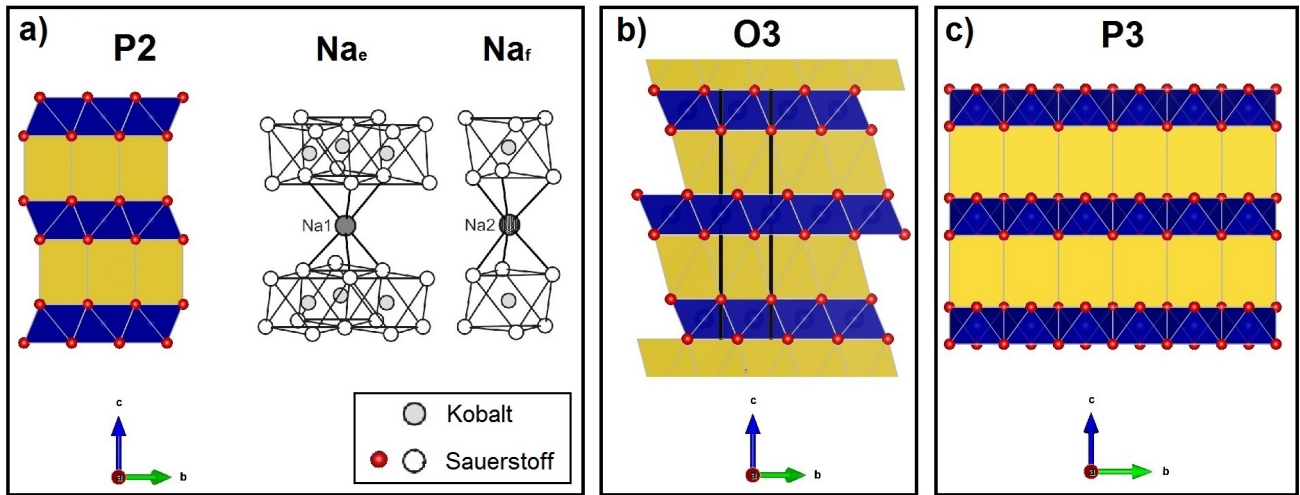


Abbildung 4: P2-, O3- und P3 - Na_xCoO_2 Strukturphasen mit dem Fokus auf die Anordnung der CoO_6 -Oktaeder zueinander und der daraus resultierenden Einheitszelle unabhängig vom jeweiligen Natriumgehalt. Mögliche Na_f und Na_e Position zwischen zwei bzw. 6 CoO_6 -Oktaedern in prismatischen Strukturen [37].

ander ändert sich die Phase, weshalb zwischen den isomeren P2-, P3-, O1-, O2- und O3-Phasen unterschieden wird [43]. Dabei entspricht P einer prismatischen und O eine oktaedrischen Koordination der Natriumionen. Die Zahlen geben an, wie viele CoO_2 -Schichten in einer Einheitszelle liegen [44]. Beim De- bzw. Interkalieren der Natriumionen kommt es zu Phasenübergängen, die mit einer monoklinen Verzerrung des Kristallgitters einhergehen. Diese monokline Verzerrung wird durch ein Apostroph indiziert. Eine Ausnahme bildet die P2-Phase, da sie im gesamten Interkalationsbereich keine Phasenumwandlung durchläuft.

Die P2-Phase

Die P2-Phase, oder auch γ -Phase, wird durch die hexagonale Raumgruppe $P6_3/mmc$ beschrieben. Sie zeigt über den gesamten Interkalationsbereich von $x = 0.45$ bis 0.92 keine Verschiebung der CoO_2 -Schichten zueinander, weswegen sie als zyklenstabilste Phase besonders geeignet ist [26, 38]. Die besondere Stabilität der P2-Phase liegt an einer Rotation der CoO_6 -Oktaederschichten um 60° gegeneinander, sodass bei einem Phasenübergang zur P3 oder O3-Phase Co-O-Bindungen gebrochen werden müssten. Durch diese spezielle Anordnung der CoO_6 -Oktaederschichten entstehen ausschließlich prismatisch-koordinierte Natriumpositionen bei denen sich immer zwei Oktaederflächen gegenüber liegen (Abb. 4a). Es wurde außerdem gezeigt, dass die Natriummobilität in den prismatischen Positionen besonders hoch ist, was sich positiv auf die Batterieleistung auswirkt [42]. Dabei kann das Natriumion zwei verschiedene Positionen zwischen den CoO_2 -Schichten einnehmen (Abb. 4a). Befindet sich ein Natriumion direkt zwischen zwei Kobaltatomen, sodass es mit zwei CoO_6 -Oktaedern Flächen-kordiniert ist, wird dies Position als Na_f (face) bezeichnet [37]. Alternative Bezeichnungen in der Literatur sind auch Na(1) [45], Na(2)

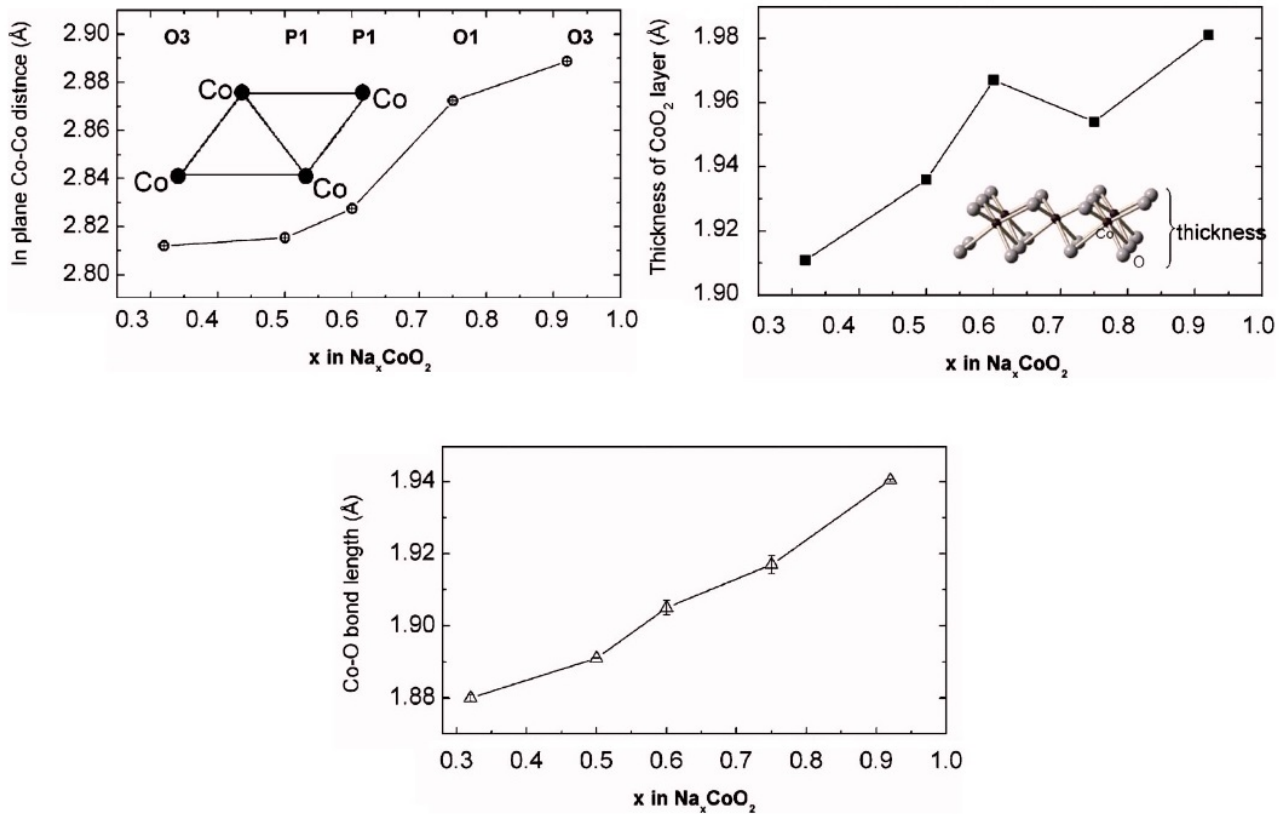


Abbildung 5: Die in-plane Co-Co-Bindungslänge (links), die Dicke der CoO_2 -Oktaederschicht in c-Richtung und die Co-O-Bindungslänge als Funktion von x in Na_xCoO_2 entnommen aus [48]

[46] oder in Wyckoff-Notation als 2b. Befindet sich ein Natriumion in Kanten-Koordination mit 6 CoO_6 -Oktaedern, so wird dieses als Na_e (edge) bezeichnet und ist elektrostatisch gesehen günstiger zu besetzen als die Na_f -Position [26]. Alternative Bezeichnungen sind auch $\text{Na}(2)$ [45], $\text{Na}(1)$ [46] oder in Wyckoff-Notation als 2d. In Abhängigkeit der Natriumkonzentration kommt es zu unterschiedlichen relativen Besetzungen der $\text{Na}(1)$ und $\text{Na}(2)$ Positionen, das zur Ausbildung von verschiedenen Superstrukturen führt [45]. Dabei streben die Natriumionen nicht zwangsläufig nach einer Maximierung ihres Abstandes zueinander, sondern sind auch durch die Interaktion mit den CoO_2 -Ebenen beeinflusst [47].

In Abhängigkeit des Natriumgehalts und der damit verbundenen Bildung von Superstrukturen kommt es in Na_xCoO_2 zu sprunghaften Änderungen des Zellpotentials. Dabei ist insbesondere die Länge der Einheitszelle in c-Richtung ein guter Indikator für den Natriumgehalt. Die Längenabnahme der c-Achse bei steigendem Natriumgehalt ist in der stark polaren Co-O-Bindung begründet, die zu einer lokal negativen Ladung der CoO_2 -Oberflächen führt, wodurch diese sich gegenseitig abstoßen. Durch die Einlagerung der positiven Natriumionen wird diese Abstoßung teilweise kompensiert und der Abstand der CoO_2 -Ebenen verringert sich von 11.05 auf 10.55 Å im Bereich von $0.6 \leq x \leq 0.9$. [26]

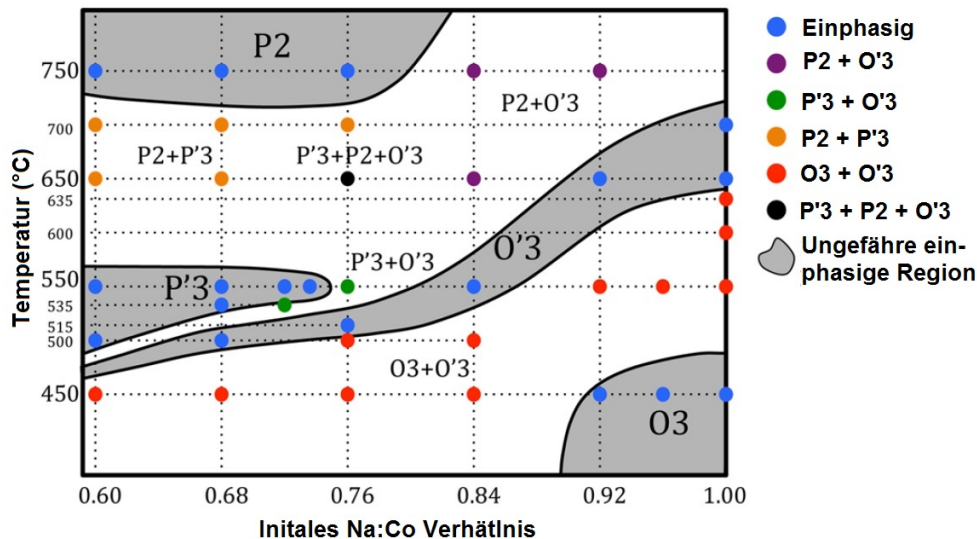


Abbildung 6: Phasendiagramm zur Herstellung von Na_xCoO_2 in Abhängigkeit des Na:Co Verhältnisses im Ausgangsmaterial und der Sintertemperatur. Abbildung aus [51].

Die O3-Phase

Die rhomboedrische ($R\bar{3}m$) O3-Phase wird auch als α -Phase bezeichnet und besteht pro Einheitszelle aus drei lateral gegeneinander versetzten, kantenverknüpften CoO_2 -Schichten (Abb. 4b). Die Natriumionen können dabei nur eine oktaedrisch koordinierte Position zwischen den Sauerstoffatomen einnehmen [49]. Im Gegensatz zur P2-Struktur durchläuft die O3-Phase mit abnehmendem Natriumgehalt zwischen $0.6 \leq x \leq 1.0$ eine monokline Verzerrung zur O'3- und P'3-Phase und wandelt sich zur monoklinen P3-Phase um [38]. In manchen Publikationen werden die monoklinen Verzerrungen auch als O1 und P1-Phase bezeichnet [48]. Um diese Phasenumwandlung zu veranschaulichen, können die entsprechenden Einheitszellen der Phasen durch monokline Zellparameter indiziert werden. Beim Durchlaufen der verschiedenen Phasen ändert sich der monokline Zellparameter kontinuierlich, wie es in Tabelle 1 zusammengefasst. Der natriumsensitivste Zellparameter ist der c-Parameter, jedoch verändern sich auch die Länge der in-plane Co-Co-Bindung, die Dicke der CoO_2 -Schichten sowie die Co-O-Bindungen (Abb. 5). Die Phasenänderungen sind bei Raumtemperatur möglich, da die zweite und dritte CoO_2 -Schicht einer Einheitszelle gegeneinander gleiten können, wofür keine Co-O-Bindungen gebrochen werden müssen. Durch den größeren Interkalationsbereich bis zu $x = 1$ besitzt die O3-Phase eine größere Energiedichte als die P2-Phase; aufgrund der Phasenänderungen ist die Zyklenstabilität und Energieeffizienz jedoch geringer [50]. Die O3- NaCoO_2 -Phase mit $x = 1$ ist thermodynamisch stabil und kann direkt synthetisiert werden (Abb. 6) [38, 51].

Die P3-Phase

Die monokline ($C2/m$) P3-Phase oder auch β -Phase wird in einem Natriumbereich von

Tabelle 1: (Pseudo-)monokline Zellparameter der P3-, P'3-, O'3-, O3-Phasen von Na_xCoO_2 [38]

| | O3 [52] | P3 | P'3 | O'3 | O3 |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|
| | $\text{Na}_{0.67}\text{CoO}_2$ | $\text{Na}_{0.82}\text{CoO}_2$ | $\text{Na}_{0.90}\text{CoO}_2$ | $\text{Na}_{0.95}\text{CoO}_2$ | NaCoO_2 |
| a (Å) | 4.902 | 4.874 | 4.839 | 4.880 | 4.988 |
| b (Å) | 2.828 | 2.814 | 2.831 | 2.866 | 2.880 |
| c (Å) | 5.720 | 5.75 | 5.74 | 5.77 | 6.17 |
| β (°) | 105.96 | 106.4 | 106.3 | 111.3 | 122.6 |

$0.55 \leq x \leq 0.6$ als stabil beschrieben [52]. Die Parameter der Einheitszelle sind in Tabelle 1 eingefügt und setzen die experimentelle Reihe von Delmas et al. [38] fort. Die Co-O-Bindungslängen im CoO_6 -Oktaeder wurden mittels Neutronenbeugung an Pulverproben bestimmt und sind mit $2 \times 1.903 \text{ \AA}$ und $4 \times 1.909 \text{ \AA}$, nahezu identisch bei 300 und 10 K. Bei 300 K ist der CoO_6 -Oktaeder durch eine Veränderung des O-Co-O-Winkels von 90° auf 95.84° leicht verzerrt [52]. Temperaturabhängige Röntgendiffraktometrie zeigte, dass bei einer Zusammensetzung von $\text{Na}_{0.62}\text{CoO}_2$ die monokline P3-Phase bei über 350 K in die rhomboedrische O3-Phase übergeht [53]. Aufgrund dessen, dass die P3-Phase bei Temperaturen von unter 400°C stabil ist, ist sie in Abbildung 6 nicht abgebildet.

3.2.3 Na_xCoO_2 Phasenidentifikation mittels XRD

Die Identifikation der unterschiedlichen Anordnungen der CoO_2 -Schichten und der entsprechenden Phase ist an Pulvern und Einkristallen mittels Röntgendiffraktometrie möglich. Über den (00l)-Reflex, der den Abstand der CoO_2 -Schichten widerspiegelt, ist es möglich, den Natriumgehalt x in Na_xCoO_2 zu bestimmen. In einem vereinfachten Fall kann der Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter c und dem Natriumgehalt x als linear angenommen und durch die Formel $c = 11.53283 - 0.99505x$ bestimmt werden [54].

Der (00l)-Reflex ist bei allen Na_xCoO_2 -Phasen der am stärksten ausgeprägte (Abb. 10). In Abbildung 7 sind simulierte Pulverdiffraktogramme der verschiedenen Na_xCoO_2 -Phasen dargestellt ($R\bar{3}m(O3)$, $P6_3/mmc(P2)$, $C2/m(P3)$). Deutlich zeigt sich die Verschiebung des (00l)-Reflexes mit zunehmenden Natriumgehalt zu höheren Winkeln, unabhängig von der Na_xCoO_2 -Phase. Für die Differenzierung zwischen den drei Phasen ist besonders der Winkelbereich zwischen 35° und 45° wichtig. In diesem Winkelbereich befinden sich die für die Identifikation der isomeren Phasen charakteristischen Reflexe. Für die O3-Phase ist der (101)-Reflex [55], für die P2-Phase der (104)-Reflex [56] und für die P3-Phase der (201)-Reflex [57] charakteristisch.

Da der Schichtaufbau von Na_xCoO_2 eine präferenzielle Orientierung der Kristalle begünstigt, kann es insbesondere bei Dünnschichten zu einer Texturierung kommen, die die relativen Verhältnisse der Peak-Intensitäten beeinflusst. Die Auswirkungen verschiedener Texturierungen ist ebenfalls in Abbildung 7 dargestellt. Dazu wurde ein Standard-Pulverdiffraktogramm der entsprechenden Na_xCoO_2 -Phase mit unterschiedlichen Texturierungen simuliert. Der Texturparameter

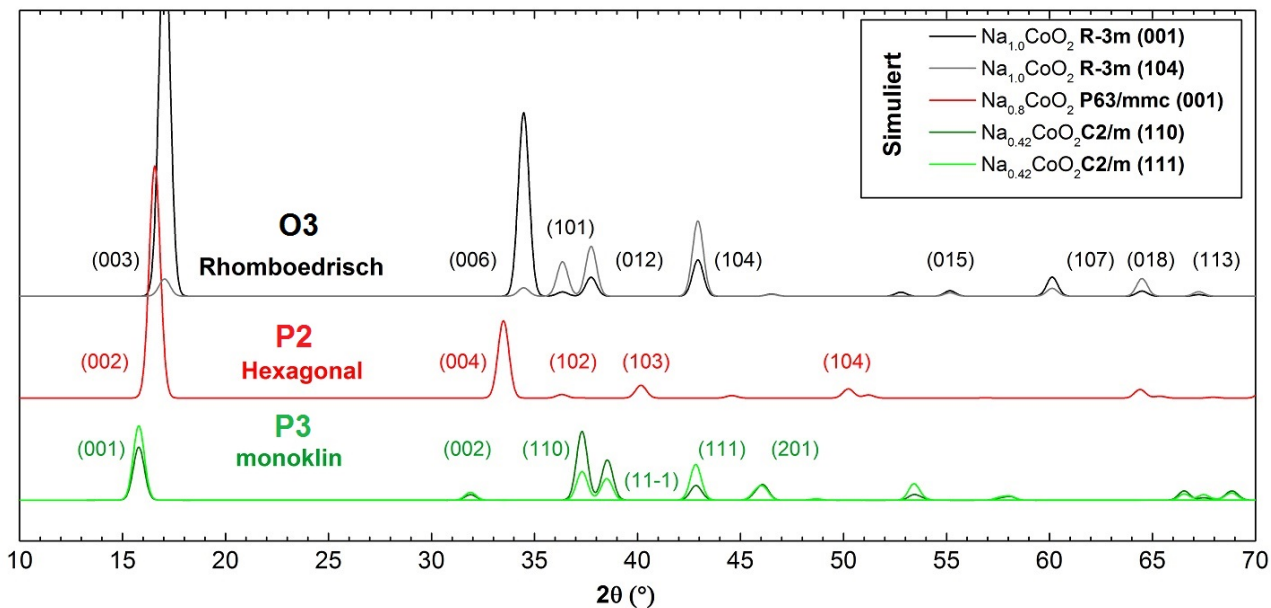


Abbildung 7: Simulierte Pulver-Röntgendiffraktogramme der rhomboedrischen ($R\bar{3}m$), hexagonalen ($P6_3/mmc$) und monoklinen ($C2/m$) Na_xCoO_2 -Phasen mit unterschiedlicher Texturierung. Der Texturparameter wurde auf 50% gesetzt.

wurde konstant auf 50 % gesetzt. Generell gilt, je höher die Texturierung ist, umso weniger lassen sich alle andere Orientierungen in einem $\theta - 2\theta$ -Scan identifizieren [58–61].

Die Intensität des Diffraktionspeak, der der Texturierung entspricht, nimmt mit zunehmender Texturierung zu, während alle anderen Reflexe abnehmen. Der häufigste Fall in den Modellzellen dieser Arbeit ist, dass die (001)-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet sind, sodass dieser Reflex aufgrund der Texturierung deutlich verstärkt wird. In Abb. 7 (schwarz) ist der starke (003)-Reflex der rhomboedrischen O3-Phase zu erkennen, der bei einer (101)-Texturierung (grau) stark reduziert ist.

Am Beispiel der O3-Phase sind in Abbildung 8a, b, c, die (012), (101), (104) Ebenen der Na_xCoO_2 Struktur grün eingezeichnet. Der Pfeil gibt dabei die Flächenorientierung an. Es ist ersichtlich, dass in jedem der Fälle der Natriumtransport in Richtung der darunterliegenden Substratoberfläche erleichtert wird. Forschungen am strukturverwandten Li_xCoO_2 zeigten, dass es keine Unterschiede in den Entladeraten in Abhängigkeit der Dünnschichtorientierung gibt, da der Widerstand des Elektrolyten und der SEI die deutlich limitierenden Faktoren sind [62].

3.2.4 Na_xCoO_2 Phasenbestimmung mittels Raman-Spektroskopie

Für Ramanmessungen hat die Texturierung der Na_xCoO_2 -Schichten ebenfalls Konsequenzen, da eine starke Texturierung der Schicht Messungen an Einkristallen ähnelt. Da die Phononenschwingungen in Na_xCoO_2 stark richtungsabhängig sind, kann eine starke Texturierung zu einer Änderung der relativen Intensitäten oder gar Auslöschung von Peaks führen. In Abbildung 8d

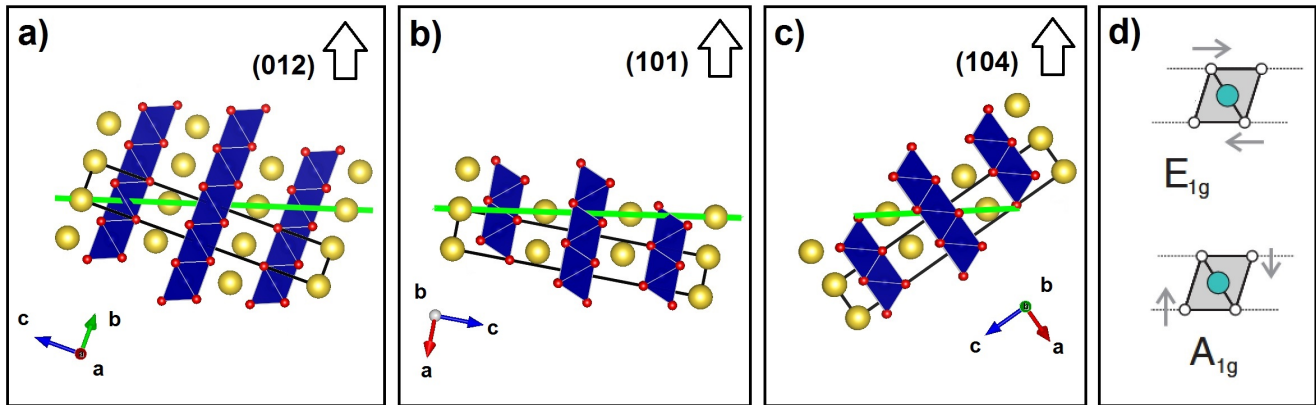


Abbildung 8: Orientierung der CoO_2 Schichten in Na_xCoO_2 bei Texturierungen in (a) (012) , (b) (101) , (c) (104) und die daraus folgende Ausrichtung der $(00l)$ -Ebenen zur Substratoberfläche (grün). (d) Ramanschwingungsmodi der CoO_2 -Oktaeder [63].

sind die CoO_6 -Oktaeder mit zwei Schwingungsmodi der Sauerstoffatome dargestellt. Bei einer starken (012) -Texturierung schwingt der E_{1g} -Modus parallel und der A_{1g} -Modus senkrecht zur Schichtoberfläche. Bei einer (101) -Texturierung verhält es sich umgekehrt. Hier sind die CoO_2 -Oktaeder so zur Schichtoberfläche geneigt, dass der E_{1g} -Modus senkrecht zur Schichtoberfläche und der A_{1g} -Modus parallel schwingt.

Die Untersuchung von Na_xCoO_2 mittels Ramanspektroskopie führte in der Literatur zu vielen Kontroversen, da die Ramanspektren abhängig von der isomeren Na_xCoO_2 -Phase, dem Natriumgehalt, der Probenbeschaffenheit (Pulver, Einkristall), internen Spannungen, einer möglichen Beeinflussung durch Luftfeuchtigkeit und der Texturierung von Na_xCoO_2 -Dünnschichten abhängig sind. Zusätzlich zeigt Co_3O_4 als typisches Zerfallsprodukt von Na_xCoO_2 ähnliche Ramansignaturen wie die $P2\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ -Phase. Da es bisher keine Zusammenfassung dieser Untersuchungen gibt, findet sich im Folgenden eine chronologische Entwicklung der Ramanspektroskopie an Na_xCoO_2 . Wie unterschiedlich dabei die Angaben zu den gemessenen Schwingungsmodi, sowohl in ihrer Frequenz als auch ihrer Zuordnung sind, lässt sich aus der Übersicht einiger bisherigen Veröffentlichungen zu NaCoO_2 ($P6_3/mmc$) in Tabelle 2 entnehmen.

Mit der Entdeckung der Supraleitfähigkeit von $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [72] im Jahr 2003 begann die Analyse von Na_xCoO_2 mittels Ramanspektroskopie. Iliev et al. [46] veröffentlichten im Februar 2004 eine Ramanstudie an einem $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ -Einkristall. Mittels Pulverdiffraktometrie wurden die Gitterparameter von $a = 2.82 \text{ \AA}$ und $c = 10.92 \text{ \AA}$ bestimmt, ohne eine genaue Raumgruppenanalyse durchzuführen. Eine Gruppenanalyse für hexagonales Na_xCoO_2 mit $x = 1$ ergab fünf aktive Ramanmodi ($E_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$), wobei hier vermutlich ein Tippfehler vorliegt und eigentlich ($A_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$) gemeint war. Die A_{1g} und E_{1g} -Modi beinhalten dabei ausschließlich Sauerstoffvibrationen, während die E_{2g} auch Natriumvibrationen beinhalten könnten. Die an den ab-Flächen eines für 24 Stunden gelagerten $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ -Einkristalls durchgeführten Ramanmessungen zeigten zwei Schwingungsmodi bei 458 und 574 cm^{-1} , die dem E_{1g}

Tabelle 2: Experimentelle und theoretische Ramanfrequenzen von hexagonalem $P6_3/mmc$ NaCoO_2 .

| Referenz | E_{1g} (cm^{-1}) | E_{2g} (cm^{-1}) | E_{2g} (cm^{-1}) | E_{2g} (cm^{-1}) | A_{1g} (cm^{-1}) | Kommentar |
|---------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Yang et al. [64] | 189 | 470 | 511 | 606 | 673 | experimentell |
| Li et al. [65] | 477 | 173 | 484 | | 608 | berechnet Na1 |
| Li et al. [65] | 482 | 186 | 490 | | 605 | berechnet Na2 |
| Jha et al. [66] | 504 | 177 | 496 | | 587 | berechnet Na1 |
| Jha et al. [66] | 492 | 195 | 515 | | 598 | berechnet Na2 |
| Iliev et al. [46] | 458 | | | | 574 | experimentell ab-Fläche |
| Iliev et al. [46] | 480 | | | | 600 | experimentell ac-Fläche |
| Lemmens et al. [67] | 480 | (460) | (520) | (700) | 598 | (gemessen, aber nicht diskutiert) |
| Lemmens et al. [67] | 458 | | | | 586 | berechnet Na1 |
| Lemmens et al. [67] | 457 | | | | 574 | berechnet Na2 |
| Shi et al. [68] | 196 | 482 | 522 | 617 | 644 | experimentell |
| Qu et al. [69] | 497 | 460 | | | 576 | experimentell |
| Wu et al. [70] | 480 | (425) | | | 561 | experimentell (bei $x = 0.5$) |
| Lemmens et al. [63] | 480 | | | 497 | 580 | experimentell $x \leq 1$ |
| Lemmens et al. [63] | 480 | 413 | 437 | 497 | 580 | experimentell $x = 0.5$ |
| Lemmens et al. [63] | | 485 | 540 | | 590 | experimentell $x = 0.83$ |
| Zhang et al. [71] | 194, 459 | | | 572 | | experimentell |

bzw. A_{1g} Modus zugerechnet wurden. Bei Messungen an der ac-Fläche sind die Ramanbanden deutlich verbreitert und zu höheren Werten von 480 und 600 cm^{-1} verschoben. Diese Verbreiterung wird als Resultat von stark ungeordneten Strukturen diskutiert. Durch den Verlust der translativen Symmetrie können alle Phononmodi aktiviert werden, wie es im Fall der Interkolation von Natriumionen in Na_xCoO_2 der Fall sein könnte. Daher spiegelt das Ramanspektrum von solch ungeordneten Strukturen die verschmierten Zustandsdichten der Phononen gegen die Phononenenergieverteilung in einem perfekten Kristall wieder [73, 74].

Um mögliche Effekte durch die Ladungsträger-Ordnung oder andere Instabilitäten zu untersuchen, wurde die lokale elektronische und strukturelle Konfiguration von Na_xCoO_2 untersucht, indem man die Phononenstreuung an den Sauerstoffschwingungen als Indikator verwendet (Lemmens et al. [67]). Die Messungen an $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ Pulvern zeigten fünf Maxima, wovon die bei 480 und 598 cm^{-1} den E_{1g} bzw. A_{1g} Eigenmodi zugeordnet wurden. Die anderen drei Maxima wurden nicht weiter beschrieben, liegen jedoch bei etwa 460, 520 und 700 cm^{-1} .

xx-Polarisierte Ramanmessungen an der ab-Fläche von $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ -Einkristallen zeigten außerdem einen breiten Bereich zwischen 450 und 650 cm^{-1} , der mit drei Maxima bei 485, 544 und 588 cm^{-1} angepasst wurde (Abb. 9a). Die starke Streuung, die zu einem Überlappen der Peaks führt, wird auf Stress und mögliche Superstrukturen zurückgeführt, die aufgrund der nicht komplett gefüllten Na1 und Na2 Positionen entstehen. Es wurde gezeigt, dass die Überlappung abhängig vom Natrium- (x) und Wassergehalt (y) ist, wohingegen kein Nachweis für Ladungsträgerordnung gefunden wurde. Die Publikation macht keine Angaben zur Kristallsymmetrie der Na_xCoO_2 -Proben, wodurch in zitierenden Publikationen Raum für Diskussion geschaffen wurde. Im gleichen Jahr veröffentlichten Shi et al. [68] eine vergleichbare Studie an $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ -Einkristallen und gaben eine hexagonale Kristallstruktur mit $a = 2.834\text{ \AA}$ und $c = 10.94\text{ \AA}$ mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$ an, ohne jedoch die genaue Methode der Bestimmung zu erläutern. Die Ramanmessungen an der ab-Fläche sind ähnlich zu denen von Lemmens et al. (Abb. 9b). Jedoch zeigten weitere Untersuchungen mittels EDAX, dass die Kristalloberfläche durch die Lagerung an Raumluft mit Na_2CO_3 verunreinigt ist. Die folgenden Ramanmessungen an frischen ab-Oberflächen des $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ -Einkristalls zeigten fünf Ramanmodi bei 196 cm^{-1} (E_{1g}), 482, 522 und 617 cm^{-1} (E_{2g}) sowie 664 cm^{-1} (A_{1g}).

Während Lemmens et al. und Shi et al., Na_xCoO_2 mit einem Natriumgehalt von $x = 0.7$ bzw. 0.75 untersuchten, veröffentlichten Qu. et al. [69] eine Studie zu Ramanstudien an Na_xCoO_2 -Einkristallen mit Natriumgehalten von $x = 0.7, 0.5$ und 0.3 . Dafür wurden Einkristalle mit $x = 0.7$ in einer Iod- und Brom-Acetonitril-Lösung chemisch desodiert. Mittels XRD wurden die c-Achsenparameter von $x = 10.968, 11.106$ und 11.210 \AA bestimmt, jedoch ist nicht erkenntlich, ob eine Raumgruppenanalyse vorgenommen wurde. Die Ramanmessungen an der ab-Fläche eines Kristalls mit einer Zusammensetzung von $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ zeigten im Gegensatz zu denen von Shi et al. [68] nur zwei Peaks bei 460 und 576 cm^{-1} und entsprechen damit Werten von Iliev et al. [46]. Eine mögliche Erklärung dieser Diskrepanz wurde dadurch erklärt,

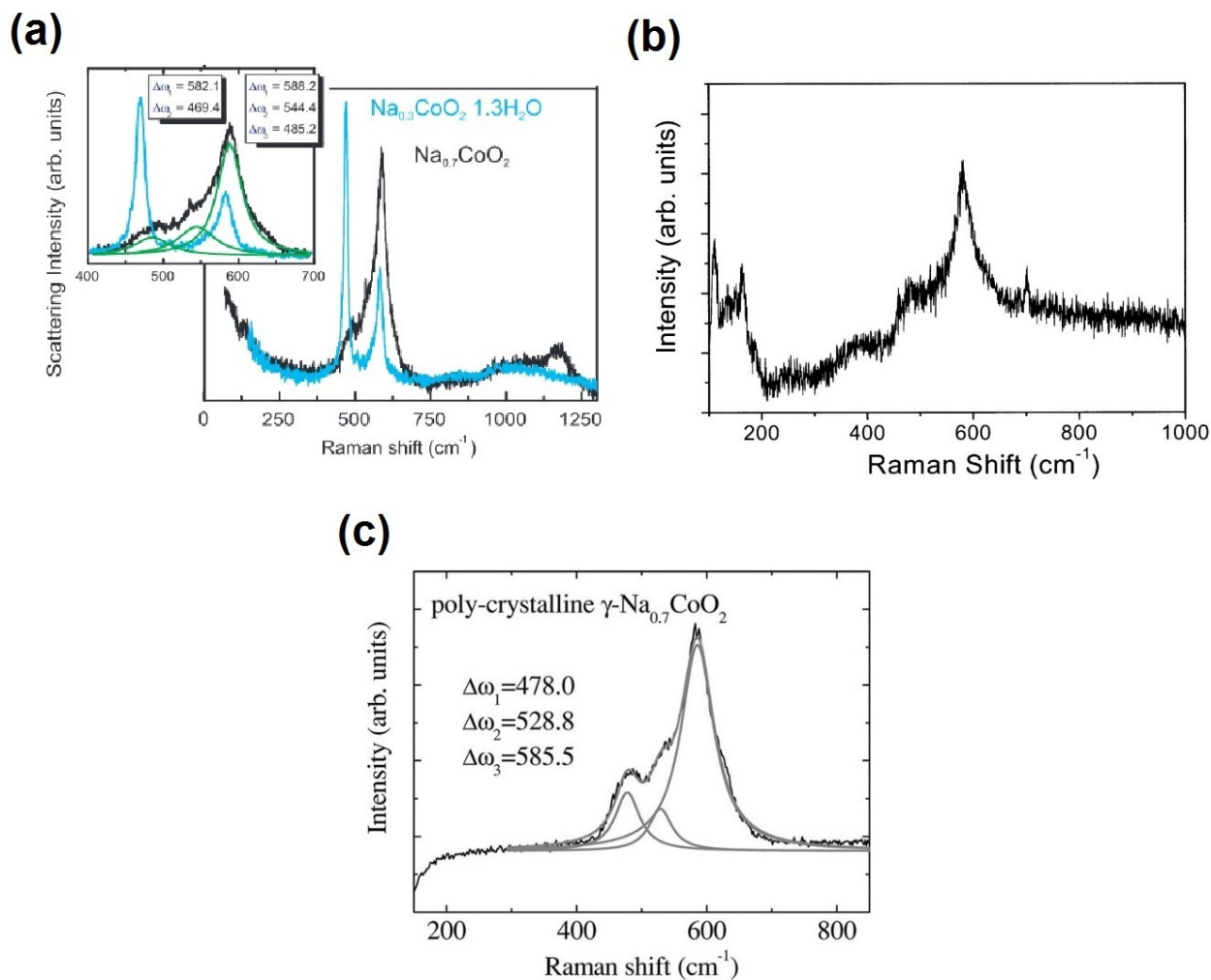


Abbildung 9: Ramanspektren von $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ im Vergleich. (a) ab-Fläche eines Einkristalls [67], (b) ab-Fläche eines Einkristalls, der durch Oberflächenreaktionen mit der Atmosphäre Na_2CO_3 gebildet hat [68], (c) Pulvermessung an $\gamma\text{-Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [69]. Die diskutierten Frequenzbereiche zwischen 400 und 700 cm^{-1} sind sich sehr ähnlich, werden jedoch unterschiedlich interpretiert.

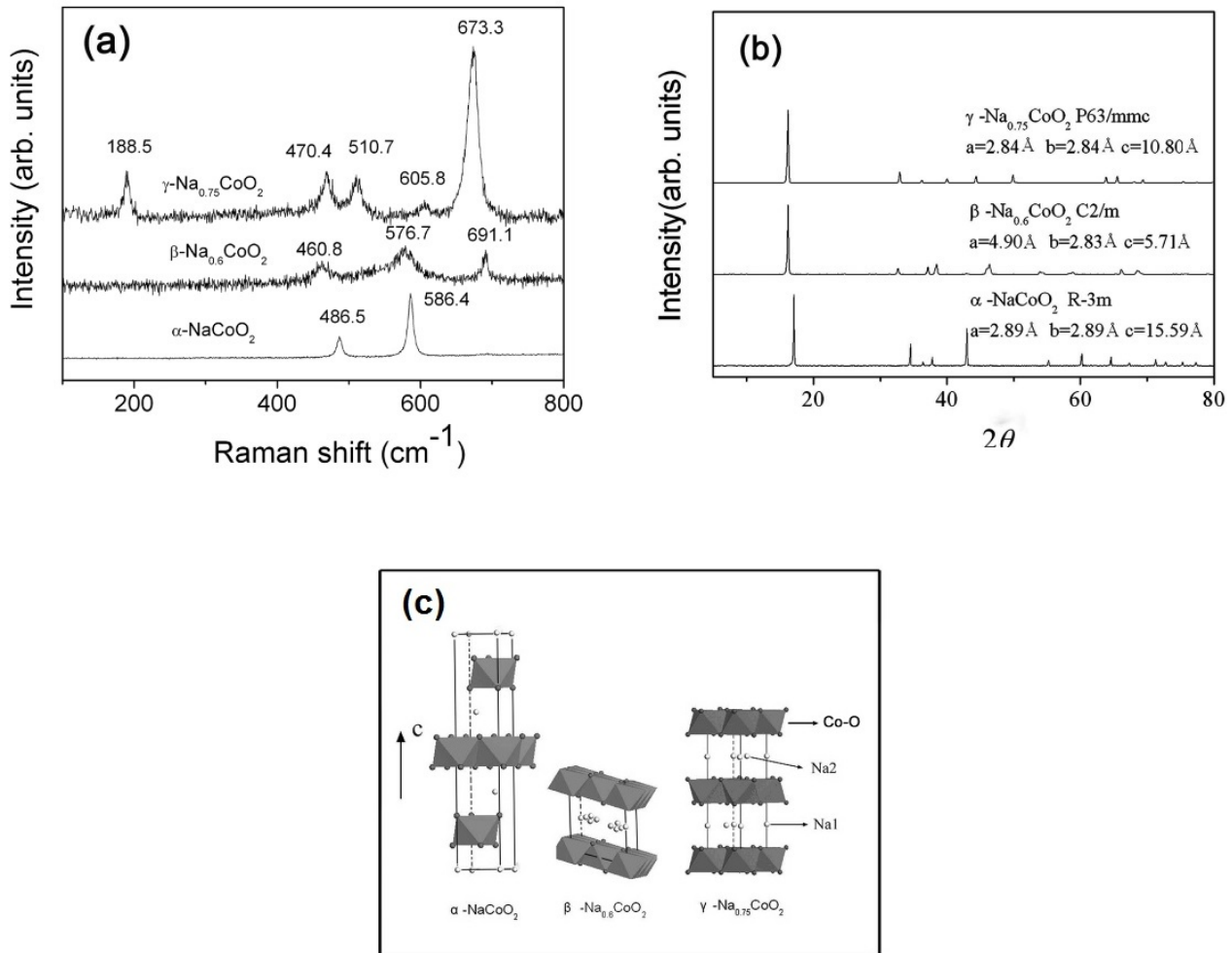


Abbildung 10: (a) Ramanspektren, (b) Röntgendiffraktogramme und (c) Kristallstruktur der γ -, β - und α - Na_xCoO_2 -Phasen nach Yang et al. [64].

dass man schwarze Flecken auf den Kristallen beobachtet hatte, deren Ramanspektren wiederum fünf Peaks aufwiesen, die mit denen von Co_3O_4 übereinstimmten. Zusätzliche theoretische Berechnungen sollten zeigen, dass die Raumgruppe $\text{P6}_3/\text{mmc}$ nur drei Ramanmodi besitzen kann. Der A_{1g} Modus muss bei Messungen an der ab- und ac-Fläche sichtbar sein, während der E_{2g} Modus nur an der ab-Fläche und der E_{1g} Modus nur an der ac-Fläche sichtbar ist [69]. Entsprechend zeigen die veröffentlichten Messungen an polykristallinem $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ drei Maxima bei 478, 529 und 586 cm^{-1} (Abb. 9c). Wie bereits bei Shi et al. [68] wird dieses Spektrum einer polykristallinen Probe mit dem einer einkristallinen Probe von Lemmens et al. [67] verglichen. Es wird der Schluss gezogen, dass die Verbreiterung und Verschiebung des Spektrums zu höheren Wellenzahlen durch eine höhere Gitterunordnung („lattice disorder“) in den Pulverproben hervorgerufen wird. Es scheint jedoch auch möglich, dass, wie im Falle von Shi et al. [68], eine Reaktion der Na_xCoO_2 -Oberflächen mit Wasser und Kohlenstoffdioxid aufgetreten ist.

Um die verschiedenen bisherigen Interpretationen der Ramanspektren von Na_xCoO_2 -Phasen aufzuklären, veröffentlichten Yang et al. 2006 [64] eine Studie, in der die hexagonale $\gamma\text{-Na}_{0.75}\text{CoO}_2$ ($P6_3/mmc$), die monokline $\beta\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ ($C2/m$) und die rhomboedrische $\alpha\text{-NaCoO}_2$ ($R\bar{3}m$)-Phase miteinander verglichen wurden. Die drei verschiedenen Na_xCoO_2 -Phasen wurden als Pulver synthetisiert und mittels XRD und Ramanspektroskopie untersucht (Abb. 10). Aufgrund der gewonnenen Röntgendaten konnten so die Raumgruppen eindeutig bestimmt und eine entsprechende Faktorgruppen-Analyse durchgeführt werden. Es zeigte sich, dass die hexagonale γ -Phase fünf Modi bei 189 cm^{-1} (E_{1g}), 470 , 511 , 606 cm^{-1} (E_{2g}) und 673 cm^{-1} (A_{1g}) besitzt und damit die Ergebnisse von Shi et al. [68] bestätigte. Außerdem entsprechen die fünf Peaks der Veröffentlichung von Lemmens. et al. [67], in der auch fünf Peaks gemessen wurden, jedoch die Analyse und Diskussion auf die A_{1g} und E_{1g} -Modi fokussierte. Die rhomboedrische α -Phase besitzt nur zwei Maxima bei 487 und 586 cm^{-1} und ähnelt damit stark den Veröffentlichungen von Iliev et al. [46] und Qu. et al [69]. Da beide keine Raumgruppenanalyse an den Einkristallen beschrieben, besteht die Vermutung, dass die Kristalle möglicherweise nicht der hexagonalen γ -Phase, sondern der rhomboedrischen α -Phase entsprachen. Die Differenzierung zwischen der rhomboedrischen und hexagonalen Struktur an Einkristallen ist nicht trivial und kann im Zweifelsfall verwechselt werden. Die monokline β -Phase zeigte drei Maxima bei 461 , 577 und 691 cm^{-1} und wurde bis dahin nicht in einer Veröffentlichung beschrieben.

Neben den realen Messungen an Kristallen und Pulvern wurden gleichzeitig auch theoretische Berechnungen veröffentlicht. Lemmens et al. [67] veröffentlichen mit den experimentellen Daten auch berechnete Ramanverschiebungen auf Basis eines „lattice shell“-Modells der Phononenfrequenzen für $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ ($P6_3/mmc$). Auf Grundlage der Gruppenanalyse wurden fünf Ramanmodi ($A_{1g} + E_{1g} + 3E_{2g}$) vorhergesagt. Davon wurde jedoch nur die A_{1g} und E_{1g} weiter diskutiert, da die Natrium-abhängigen $3E_{2g}$ -Modi aufgrund von Unordnung und geringer Besetzung verschmiert sein sollten. Die Modellberechnungen für die jeweils vollbesetzten Na1 und (Na2) Positionen ergaben für $E_{1g} = 458$ (457 cm^{-1}) und $A_{1g} = 586$ (574 cm^{-1}).

Weitere Berechnungen von Raman-Spektren für Na_xCoO_2 mit $x = 1$ unter Annahme der Raumgruppe $194 P6_3/mmc$ ergaben vier Raman-aktive Modi für jeweils zwei Grenzfälle, in denen entweder die 2b (Geometrie A) oder die 2d (Geometrie B) Plätze voll besetzt sind [65]. Die Wickof-Indizes 2d und 2b werden in anderen Referenzen auch als Na1 und Na2 und in dieser Arbeit als Na_e und Na_f bezeichnet. Unter der Annahme der Raumgruppe 194 war der einzige Freiheitsgrad in der Kristallstruktur der Abstand der CoO_2 -Ebenen, der für Geometrie A mit 1.897 \AA und für B mit 1.899 \AA angenommen wurde. Daraus ergaben sich Ramanmodi für Na1 und Na2 von $A_{1g} = 608.0$ (604.6), $E_{1g} = 477.1$ (482.1), $E_{2g} = 172.9$ (185.7) und $E_{2g} = 483.7$ (489.8 cm^{-1}), wobei sich die Modi E_{1g} und E_{2g} aufgrund ihrer geringen Differenz in realen Messungen vermutlich überlagern. Die Berechnungen zeigen gute Übereinstimmungen

in den absoluten Werten mit den experimentellen Beobachtungen von Shi et al. [68] und Yang et al. [64], wobei die Zuordnung des E_{1g} und E_{2g} - Wertes sowie des A_{1g} und E_{2g} umgekehrt ist. Da die „first principle“- Ansätze nicht in der Lage waren die Phononenzustandsdichten über 80 meV ($\approx 600 \text{ cm}^{-1}$) vorherzusagen, führten Jha et al. [66] weitere Berechnungen für NaCoO_2 mit der Raumgruppe $194 P6_3/mmc$ durch. Für die jeweils vollbesetzten Na1 und (Na2) Positionen wurden Werte von $A_{1g} = 586.66$ (597.92), $E_{1g} = 504.12$ (492.00), $E_{2g} = 177.13$ (194.99) und $E_{2g} = 496.10$ (515.1 cm^{-1}) berechnet. Jedoch sagen auch diese Berechnungen keine Ramanmodi für Frequenzen über 600 cm^{-1} voraus.

Lemmens et al. [63] veröffentlichten 2006 eine Studie an drei Na_xCoO_2 -Einkristallen mit $x = 0.5, 0.83$ und nahe 1, in der die ab-Fläche mit xx-polarisiertem Licht untersucht wurde. In Abhängigkeit von x (1, 0.83, 0.5) verschob sich der A_{1g} -Modus von 590 über 580 zu 570 cm^{-1} . Für $x \leq 1$ wurden zwei Peaks bei 480 und 580 cm^{-1} dem A_{1g} bzw. dem E_{1g} -Modus zugeschrieben. Für $x = 0.5$ wurden drei zusätzliche Modi bei 413, 437 und 497 cm^{-1} beobachtet die nahe der Energie der in-plane Phononen liegen. Bei $x = 0.83$ zeigten sich zwei Peaks bei 485 und 540 cm^{-1} , die eventuell den E_{2g} -Modi zugerechnet werden können und damit eine zusätzliche Komponente aus in-plane Polarisierungen andeuten. In einem Kommentar zu Shi et al. [68] wurden diese Ergebnisse nochmals verglichen und die beobachteten fünf Ramanmodi als wahrscheinliches Ergebnis einer Oberflächendegradation von Na_xCoO_2 zu Co_3O_4 erklärt. Insbesondere der intensive Peak bei 690 cm^{-1} , der der Co_3O_4 -Phase zugeschrieben wurde, sollte als Qualitätsmerkmal für Kobaltate in thermoelektrischen Anwendungen genutzt werden [75]. In keiner der Veröffentlichungen wurde die genaue Raumgruppe der untersuchten Kristalle genannt.

Im Folgenden wurden weitere Studien veröffentlicht, die die bisher genannten Veröffentlichungen als Referenzen verwenden. Wu et al. [70] untersuchten sieben Na_xCoO_2 -Einkristalle im Bereich von $x = 0.37$ bis 0.8 und diskutierten die Ramanspektren der ab-Fläche unter in-plane polarisiertem Licht. Für $x = 0.7$ werden zwei Ramanmodi bei 467 (E_{1g}) und 561 cm^{-1} (A_{1g}) angegeben. Bei Interkalationsgehalten von $x = 0.5$ und 0.52 erscheint ein weiterer Modus bei 425 cm^{-1} , der der Natriumionenordnung zugeschrieben wird. Der A_{1g} wird als linear abhängig vom Natriumgehalt beschrieben und der E_{1g} zeigt einen abnormalen Sprung zu höheren Frequenzen bei $x = 0.5$ aufgrund der speziellen Natriumionenordnung.

Zhang et al. [71] beschreiben die Ramanspektren in Abhängigkeit der Sintertemperatur bei 900, 940 und $960 \text{ }^\circ\text{C}$ und den daraus resultierenden Nieder- und Hochtemperaturphasen. Während die $900 \text{ }^\circ\text{C}$ -Probe phasenrein ist, zeigen die 940 und $960 \text{ }^\circ\text{C}$ -Proben Co_3O_4 Verunreinigungen im Röntgendiffraktogramm. Die Röntgendiffraktogramme stimmen mit denen einer NaCo_2O_4 -Phase überein, weshalb die Raumgruppe $P6322$ (182) angenommen wird. Die Niedertemperaturprobe ist durch drei Peaks bei 194, 459 und 572 cm^{-1} charakterisiert und wird mit den Ergebnissen von Wu et al. [70] referenziert. Im Detail zeigt sich jedoch, dass die Frequenzen der Vibrationsmodi nicht sehr gut übereinstimmen und außerdem ein zusätzlicher Peak bei etwa 490 cm^{-1} zu

erkennen ist. Die Hochtemperaturphase wird mit Ramanmodi bei 196 und 483 cm^{-1} (E_{1g}), 522 und 619 cm^{-1} (E_{2g}) sowie 691 cm^{-1} (A_{1g}) beschrieben und mit Werten von Lemmens et al. [67] referenziert. Da durch die Röntgendiffraktogramme bereits Co_3O_4 in den Proben nachgewiesen wurde, ist es fraglich, inwiefern die Aussage einer bei Raumtemperatur stabilen Hoch- und Tieftemperaturphase von Na_xCoO_2 verifiziert ist.

Druckabhängige Messungen bis 40 GPa an $\gamma\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ zeigen bei Normaldruck vier Raman-Modi und sechs Modi ab 15 GPa, die einer neuen Hochdruck $\gamma'\text{-Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ -Phase zugeordnet wurden [76].

3.2.5 Sauerstoffstöchiometrie $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$

Durch das Vorhandensein von Sauerstofffehlstellen in $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ kann die formale vereinfachte Änderung des Oxidationszustandes eines Co^{3+} zu einem Co^{4+} für jedes deinterkalierte Natriumion nicht mehr als gegeben vorausgesetzt werden [77]. Sauerstofffehlstellen können bei der Herstellung des $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ durch eine sauerstoffarme Atmosphäre erzeugt werden. Es wurde gezeigt, dass auch kleine Sauerstoffdefizite ($\delta = 0.02$) zur Bildung der Natriumsuperstrukturen beitragen und in Modellrechnungen berücksichtigt werden müssen [78]. P2- $\text{Na}_{0.93}\text{CoO}_{1.965}$ -Kathoden wurden bis 4.0 V geladen und zeigten eine stabile Entladekapazität über 250 Lade/Entladezyklen [50]. Für einen sehr niedrigen Interkalationsgrad von $\text{Na}_{0.33}\text{CoO}_{1.92}$ wurde ein Sauerstoffdefizit von $\delta \approx 0.08$ als stabiler Zustand beschrieben, bei dem auch bei 900 °C kein weiterer Sauerstoff aus der Atmosphäre aufgenommen wird [77].

Im Vergleich mit Li_xCoO_2 steigt der Kobalt-Valenzzustand in $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ bei der Deinterkalation von Natrium [36] weniger an. Eine Begründung lieferten quasi-operando-XPS-Experimente, die zeigten, dass der Sauerstoffgehalt im Spannungsbereich zwischen 2.4 und 3.8 V konstant bleibt, sich jedoch eine Schulterkomponente in der O1s-Emission ausbildet, die eine Hybridisierung der Kobalt und Sauerstofforbitale impliziert [32]. Da die Reaktionen reversibel waren, ist davon auszugehen, dass bis 3.8 V kein Sauerstoffverlust auftritt im Gegensatz zu Li_xCoO_2 , das sich für $x < 0.5$ unter Sauerstofffreisetzung zersetzt. Geringe Sauerstoffdefizite von $\delta = 0.073$ können den maximal möglichen Natriumgehalt in Na_xCoO_2 um $x = 0.04$ verringern. Dies geschieht durch eine Kompensation der Elektronenlöcher durch Elektronen aus den Sauerstofffehlstellen bei der Deinterkalation eines Natriumions [79, 80].

3.3 Festkörperelektrolyte

Als Festkörperelektrolyte werden Feststoffe bezeichnet, in denen möglichst ausschließlich ionischer und kein elektrischer Transport möglich ist. Im Regelfall bestehen Festkörperelektrolyte aus keramischen Materialien und werden nur für Forschungszwecke als Einkristalle gezüchtet. Sie finden Anwendung in Hochtemperatur-Batterien [81] und Brennstoffzellen [82] sowie in der Sensorik [83]. Kristalline Ionenleiter bestehen aus einem Kristallgitter mit fest lokalisierten Anionen, in deren Zwischenräumen häufig verschiedene ausreichend kleine Kationen wie Li^+ , Na^+

oder Ag^+ hochmobil sind. Liegt die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur über $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$, so werden diese Materialien auch als Superionenleiter bezeichnet [84]. Aufgrund der sehr hohen ionischen Leitfähigkeit von über $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ wurden besonders die beiden Materialsysteme des β -Alumina und Nasicon für Natrium-Batterieanwendungen erforscht [85]. Die Vorteile von Festkörperelektrolyten sind, dass sie nicht entflammbar sind, Dendritenwachstum verhindern, bzw. erschweren, temperaturstabil sind und gegebenenfalls durch ein größeres Potentialfenster und die fehlende Anionen-Bewegung eine höhere Batterieleistung ermöglichen [4, 13, 86, 87]. Inwiefern Festkörperelektrolyte bei höheren Potentialen chemisch stabiler sind als Flüssigelektrolyte, wurde an Li-Festkörperelektrolyten untersucht. Es zeigte sich, dass diese nicht thermodynamisch stabiler sind, sondern vor allem durch ihre sehr langsame Reaktionskinetik an den Grenzflächen stabilisiert sind. Das größere mögliche Potentialfenster könnte daher vor allem auf einen Abschirmeffekt durch SEI-Bildung zurückzuführen sein, wodurch der Elektrolyt durch ein großes Überpotential von den hohen Potentialen der Elektroden abgeschirmt wird [8, 13, 88].

3.3.1 Nasicon

Nasicon steht im Englischen für „Na super-ionic conductor“ und wurde ursprünglich als Akronym für alle Superionenleiter mit der Formel $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ mit $0 \leq x \leq 3$ verwendet. Inzwischen wurde der Begriff auch auf strukturähnliche Verbindungen ausgeweitet [89]. J. B. Goodenough und H. Y.-P. Hong veröffentlichten im Jahr 1976 die ersten beiden Publikationen über $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, das sich als erste Alternative zu dem bereits bekannten β -Alumina durchsetzte [90, 91]. Die kristallographische Struktur wird aus Ecken verknüpften $(\text{Si,P})\text{O}_4$ -Tetraedern und ZrO_6 -Oktaedern gebildet, in deren Zwischenräumen die Natriumionen mobil sind (Abb. 11).

Um von einer Gitterposition in die nächste zu kommen, müssen die Ionen eine Verengung im Kristallgitter überwinden, die durch ihre Größe die Ionenleitfähigkeit mitbestimmt. Der Querschnitt dieser Verengung ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der Besetzung der Natriumgitterpositionen [92]. Die Zwischenräume bilden ein dreidimensionales Netzwerk im Gegensatz zur zweidimensionalen Leitfähigkeit von β -Alumina. Durch Substitution der Zentralatome in den Tetra- und Oktaedern kann die Nasiconstruktur beeinflusst werden, um die Natriumkanäle in ihrer Leitfähigkeit zu optimieren [89, 93, 94]. Durch die teilweise Substitution von Zr^{4+} (74.5 pm) durch das nahezu gleichgroße Sc^{3+} (72.0 pm) werden zusätzlich Elektronen in das System eingebracht, die zusätzliche Natriumionen in der Struktur ermöglichen. Durch die höhere Besetzungsdichte der Natriumpositionen erhöht sich die ionische Leitfähigkeit von Sc-Nasicon auf $4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ bei 25 °C, ohne die Kristallstruktur stark zu beeinflussen [20]. Bei 300 °C liegt die ionische Leitfähigkeit sogar bei 0.179 S cm^{-1} [95] und ist höher als die von Li-Flüssigelektrolyten [96]. Im Kontakt mit flüssigem Natrium bei 300 °C kann sich Nasicon zersetzen und führt durch eine Volumenänderung zum Zerschlagen der Keramiken [97]. Bei 65 und 80 °C wurde beim Zyklieren von Na-Festkörperbatterien mit Natriumanode keine

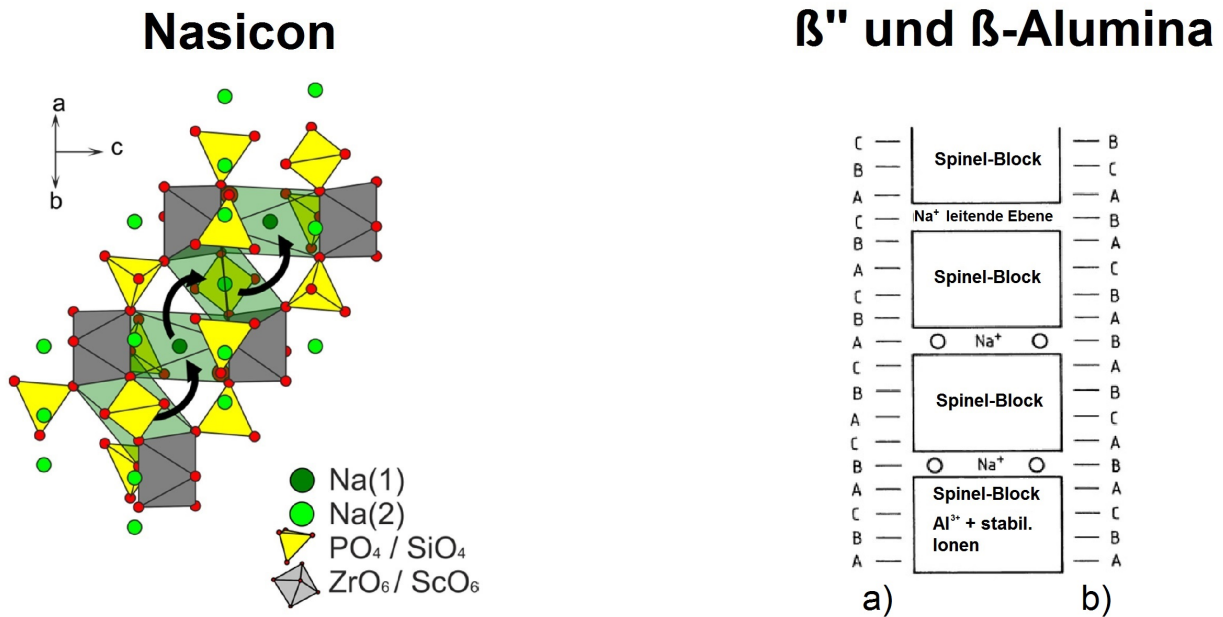


Abbildung 11: Darstellung der Kristallstruktur von Sc-Nasicon mit den zwei unterschiedlichen Natriumpositionen (Na(1) und Na(2)) sowie von (a) β'' -Alumina und (b) β -Alumina mit dem Fokus auf die unterschiedlichen Stapelfolgen.

Zersetzung mehr festgestellt [13, 14] und Grenzflächenexperimente bei 25 °C zeigten keine Änderungen der Bindungsenergien von Nasicon im Kontakt mit metallischem Natrium [98]. Es wird daher angenommen, dass Nasicon ein geeigneter Festkörperelektrolyt für Feststoffbatterien mit metallischer Natriumanode ist.

3.3.2 β'' -Alumina

Im pseudo-binären Phasendiagramm zwischen Na_2O und Al_2O_3 werden verschiedene Zusammensetzungen als β -Alumina und β'' -Alumina bezeichnet. Die Zusammensetzung für β -Alumina liegt bei $\text{Na}_2\text{O} * 8\text{Al}_2\text{O}_3$ und für β'' -Alumina bei $\text{Na}_2\text{O} * (5-7)\text{Al}_2\text{O}_3$ [99]. Die ionischen Leitfähigkeiten von β -Alumina liegen zwischen 0.035 S cm^{-1} im Einkristall und 0.03 S cm^{-1} in Keramiken [100, 101]. Die Leitfähigkeiten von einkristallinem β'' -Alumina liegen bei 0.1 S cm^{-1} und 0.04 S cm^{-1} in Keramiken [100, 102]. Im Gegensatz zum Nasicon sind die Natriumionen in β -Alumina und β'' -Alumina nur zweidimensional mobil, weshalb die Leitfähigkeiten in den Einkristallen zwar deutlich höher sind als in den Keramiken, aber dafür stark anisotrop. Wie auch im Nasicon wird die ionische Leitfähigkeit durch die Substitution von Al^{3+} durch zweiwertige Ionen wie Mg^{2+} erhöht. Die zusätzlich eingebrachte negative Ladung erhöht die Besetzungsdichte der Natriumposition zwischen den Spinell-Blöcken [103, 104]. Die metastabile β'' -Alumina-Phase kann nur durch das Einbringen von Mg^{2+} oder Li^+ stabilisiert werden. β'' -Alumina unterscheidet sich von β -Alumina durch eine geänderte Stapelfolge von ABACB zu ABC (Abb. 11). Einen kommerziellen Einsatz findet β'' -Alumina in Hochtemperatur-Batterien (ZEBRA), in denen der Festkörperelektrolyt in Kontakt mit flüssigem Natrium, Schwefel oder

Nickelchlorid steht [103, 104]. Bei einer Operationstemperatur von 300 °C besitzt β "-Alumina eine ionische Leitfähigkeit, die höher ist als die von gängigen Flüssigelektrolyten. Jedoch sind die flüssigen Elektroden chemisch sehr aggressiv. Für eine hohe Stabilität muss das β "-Alumina daher möglichst rein sein, da insbesondere Kalziumverunreinigungen zu einem Zerschneiden der Keramiken führen. Die Kalziumverunreinigungen stammen aus den verwendeten Aluminiumoxid-Ausgangsstoffen und lassen sich unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten nicht vollständig entfernen. So enthalten kommerziell hergestellte β "-Alumina-Substrate der Firma Ionotec Ltd. 200 ppm Kalzium. Bei den hohen Temperaturen migriert Kalzium außerdem zu den Korngrenzen und führt dort durch eine Fremdphasenbildung zum Abfall der ionischen Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen [105, 106]. Im Beisein von Siliziumverunreinigungen kann es zusätzlich zu Bildung von Alumosilikaten an den Korngrenzen kommen, die ebenfalls die ionische Leitfähigkeit reduzieren und zu einem Zerschneiden der Keramiken führen [107, 108]. Bei Raumtemperatur ist β "-Alumina stabil gegenüber metallischen Natrium und daher für Festkörperbatterien mit metallischer Anode sehr gut geeignet [109].

3.4 Gepulste Laser Deposition (PLD)

Gepulste Laserdeposition (eng.: Pulsed Laser Deposition) (PLD) ist eine vielseitige Methode zur Herstellung von oxidischen Dünnschichten aufgrund der vielen nahezu unabhängigen Herstellungsparameter. Dazu zählen die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials (Target), das Trägersubstrat, Druck, Temperatur, Ablationsenergie, Wachstumsgeschwindigkeit und die Atmosphäre. Der Aufbau einer PLD besteht aus einer Vakuumkammer, einem hoch-energetischem gepulsten Laser und einem heizbaren Probenmanipulator. In Abbildung 12 ist die Skizze eines typischen PLD-Aufbaus dargestellt.

Das Prinzip einer PLD beruht auf der Überführung des Targetmaterials in ein Plasma und der Abscheidung auf der Substratoberfläche. Dabei wurde zunächst ein kongruenter Transfer des Ausgangsmaterials mit dem Plasma zum Substrat angenommen [110], der jedoch aufgrund der starken nicht-Gleichgewichtsbedingungen nur schwer zu kontrollieren ist [111]. Die einzelnen Vorgänge von der Ablation des Ausgangsmaterials, über den Transfer als Plasma und die Abscheidung auf dem Substrat sind gut untersucht, jedoch ist die gegenseitige Wechselwirkung sehr komplex, sodass noch keine konsistente Gesamttheorie existiert. Daher müssen die Depositionsparameter für jedes Materialsystem im Regelfall experimentell neu gefunden werden. Im Folgenden sollen daher kurz die wichtigsten Parameter für die Abscheidung von Na_xCoO_2 angesprochen werden. Eine detaillierte Beschreibung der PLD-Methode ist in den Büchern „Pulsed laser deposition of thin films“ von Eason sowie Chrisey zu finden [112, 113].

Laser-Target-Interaktion

Grundvoraussetzung für die Ablation eines Targetmaterials ist eine ausreichende Absorption der einfallenden Laserenergie. Daher muss die Wellenlänge und die Energie des Lasers dem Targetmaterial entsprechend ausgewählt werden. Für oxidische Materialien, wie

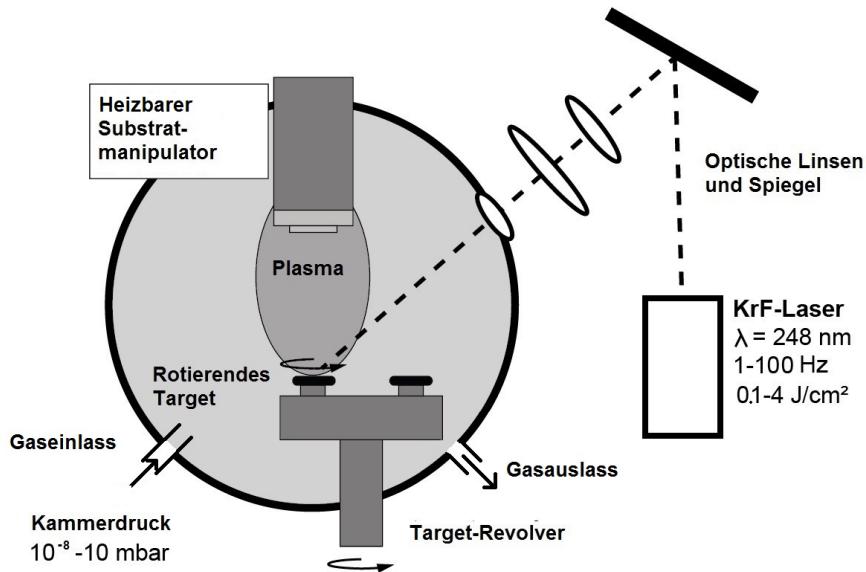


Abbildung 12: Fundamentaler Aufbau einer PLD. Der gepulste Laserstrahl wird mittels Spiegel und Linsen auf das Targetmaterial fokussiert. Das dort entstehende Plasma propagiert entweder im Vakuum oder einer definierten Atmosphäre zum meist geheizten Substrat, wo die Materie sich als dünne Schicht niederschlägt.

Na_xCoO_2 , eignen sich KrF-Excimer-Laser, deren Wellenlänge von 248 nm über der Plasmafrequenz des Targetmaterials liegt [114]. Die Flussdichte der Laserenergie kann durch Einstellen der Anregungsspannung bzw. einen nachgeschalteten Abschwächer eingestellt werden. Ein solcher Abschwächer besteht aus zwei parallelen halb-durchlässigen Spiegeln, sodass in Abhängigkeit des Anstellwinkels unterschiedlich viel Strahlung den Abschwächer passieren kann. Durch den Laserenergiefluss, der auf das Targetmaterial trifft, kann die Stöchiometrie der Dünnschicht beeinflusst werden [115].

Desweiteren kann eine zu hohe Laserenergie, die nur sehr schlecht vom Targetmaterial absorbiert werden kann, dazu führen, dass Material von der Targetoberfläche als Cluster oder große Partikel (sogenanntes Droplet) ausgestoßen wird [116]. Hierdurch wird das Target schnell zerstört und die Schichtqualität deutlich reduziert [113]. Zusätzlich muss die Energiedichte so eingestellt werden, dass die Laserenergie möglichst oberflächennah absorbiert wird und nicht zu weit in das Targetmaterial eindringt. Insbesondere je poröser das Target ist, desto eher neigt es dazu, Bruchstücke oder geschmolzene Partikel durch den Laserstrahl freizusetzen. Um die punktuelle Ablation des Targets zu verhindern und dadurch die Lebensdauer zu erhöhen, wird dieses rotiert und geschwenkt (Abb. 12). Außerdem sollten die Targets möglichst dicht, homogen und flach sein.

Hintergrundgas und Druck

Typische Gase bei der Verwendung von PLD sind Sauerstoff, Stickstoff und Argon. Sel-

tener wird auch Formiergas verwendet. Je nach Art des Gases kann so eine oxidierende oder reduzierende Atmosphäre hergestellt und der Oxidationszustand der dünnen Schicht eingestellt werden [117, 118]. Für die Deposition von Na_xCoO_2 -Dünnschichten wird hauptsächlich Sauerstoff (0.1 - 1 mbar) [54] und - eher seltener - Stickstoff [119] verwendet. Vor allem um dem hohen Dampfdruck von Na_2O entgegenzuwirken, muss der Sauerstoffdruck ausreichend hoch sein, um den Natriumverlust während der Deposition zu minimieren [119]. Jedoch reduziert ein erhöhter Hintergrunddruck die mittlere freie Weglänge der Partikel im Plasma, sodass diese im Extremfall nicht mehr das Substrat erreichen. Daher sollte der Druck während der Deposition nicht mehr als 1 mbar betragen, unabhängig von der Gasspezies. Durch das nachträgliche Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre bei bis zu 500 mbar Sauerstoff kann die Kristallinität, Orientierung und Phase der Na_xCoO_2 -Dünnschicht beeinflusst werden. Außerdem hat die Sauerstoffkonzentration einen Einfluss auf die Sauerstofffehlstellenbildung in den Dünnschichten und wirkt sich dadurch auf die späteren Kathodeneigenschaften aus [77].

Target- zu Substrat-Abstand

Um der Reduktion der mittleren freien Weglänge bei hohen Sauerstoffdrücken entgegenzuwirken, kann die Distanz zwischen dem Target und dem Substrat verringert werden. Dies ist jedoch nur bis zu einem bestimmten Grad möglich, da die Geometrie zwischen dem eintreffenden Laserstrahl und der Breite des Substratmanipulators den minimalen Abstand definiert (Abb. 12).

Substrattemperatur

Durch die Wahl der Substrattemperatur wird die Phase (vgl. Kapitel 3.2.2 auf S. 12), die Kristallinität und die Orientierung [120] der Na_xCoO_2 -Dünnschicht beeinflusst. Bei hohen Temperaturen wird die Diffusion der ankommenden Teilchen auf der Substratoberfläche erhöht, was zu einer homogeneren Dünnschicht führt. Häufig werden für Na_xCoO_2 Temperaturen zwischen 300 und 750 °C verwendet. Limitiert ist die Temperatur nach oben vor allem durch den hohen Verlust an Natrium und die Bildung von Co_3O_4 [119].

3.5 Analysemethoden

3.5.1 Röntgendiffraktometrie

Bei der Röntgendiffraktometrie handelt es sich um eine röntgenographische Analysemethode zur Bestimmung der kristallographischen Struktur von Festkörpern. Es können außerdem spezielle Fragestellungen zur Textur, Zusammensetzung, Kristallinität oder amorphen Anteilen beantwortet werden. Das fundamentale Prinzip ist die Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter des Festkörpers. In Abhängigkeit des Einfallwinkels (θ) und Wellenlänge (λ) des Röntgenstrahls kommt es an den Atomebenen (hkl) mit einem Netzebenenabstand (d) des Kristalls

zu konstruktiver oder dekonstruktiver Interferenz. Konstruktive Interferenz tritt immer dann auf, wenn die Bragg-Gleichung erfüllt ist:

$$d_{hkl} * 2\sin\theta_{hkl} = n * \lambda \quad (18)$$

Die Indizes (hkl) werden auch als Millersche-Indizes bezeichnet und geben die entsprechende Atomebene an, an der konstruktive Interferenz auftritt. In der Historie der Röntgendiffraktometrie wurden viele Messgeometrien und Röntgenquellen entwickelt. In dieser Arbeit wurde ausschließlich monochromatische Röntgenstrahlung (CuK_α mit $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) in einer symmetrischen Parallelstrahlgeometrie verwendet. In diesem Fall erscheinen in einem typischen Röntgendiffraktogramm in Abhängigkeit des Winkels zwischen Röntgenstrahl und Probenoberfläche (θ) materialspezifische und charakteristische Intensitätsmaxima. Wenn eine Probe in Pulverform vorliegt und die einzelnen Kristallkörner statistisch zufällig orientiert sind, dann können alle auftretenden Intensitätsmaxima den entsprechenden Atomebenen zugeordnet werden. Über diese sogenannte Indexierung kann die Kristallsymmetrie eindeutig bestimmt werden. Sind die Kristallkörner nicht statistisch verteilt, sondern z.B. aufgrund einer plättchenartigen Kristallform mit einer Vorzugsorientierung verteilt, so werden Gitterebenen die dieser Orientierung entsprechen, eine höhere Intensität im Diffraktogramm haben. Man spricht in diesem Fall von Texturierung. In Kapitel 3.2.3 sind in Abbildung 7 auf Seite 17 die Auswirkungen solcher einer Texturierung im Fall von Na_xCoO_2 diskutiert und dargestellt.

3.5.2 Impedanzspektroskopie

Als Impedanz ($|Z|$) wird der frequenzabhängige Widerstand eines Wechselstromkreises bezeichnet, der mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt wird. Dazu wird eine oszillierende Spannung (U_0) mit verschiedenen Frequenzen über mehrere Größenordnungen angelegt und der resultierende Strom (I_0) zeitabhängig bestimmt. Gemessen wird die Änderung der Amplitude und die Phasenverschiebung:

$$|Z| = \frac{U}{I} = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (19)$$

$$Re(Z) \equiv Z' = |Z| * \cos\theta \quad (20)$$

$$Im(Z) \equiv Z'' = |Z| * \sin\theta \quad (21)$$

Daraus ergibt sich der komplexe Widerstand (Impedanz) in Abhängigkeit der Frequenz:

$$|Z| = \frac{U}{I} = \frac{U_0}{I_0} e^{-i\Phi} = Z' + iZ'' \quad (22)$$

Die Impedanzdaten werden häufig im sogenannten Nyquist-Plot dargestellt. Hierzu werden die für jede Frequenz gemessenen Werte Z' gegen Z'' aufgetragen (Abb. 13a), wobei die direkt ablesbare Information über die Frequenz verloren geht. Diese kann nur indirekt über eine Benennung der einzelnen Datenpunkte in der Grafik erfolgen. Der Vorteil dieser Darstellungsmethode ist die intuitivere Interpretation der Daten durch die Bildung von Halbkreisen. Bei der Messung der Modellakkus befinden sich die hohen Frequenzen bei niedrigen Z' -Werten, und je niedriger die angelegte Frequenz, desto höher wird Z' . Durch das Angleichen eines äquivalenten Schaltkreises an die Messdaten werden diese ausgewertet. In Abbildung 13b sind verschiedene Schaltkreiselemente und die entsprechenden Impedanzspektren dargestellt. Ein einfacher Halbkreis entsteht durch die parallele Schaltung eines ohmschen Widerstandes (R) und eines Kondensators (C), ein sogenanntes RC -Element, wobei der Durchmesser des Halbkreises im Nyquist-Plot dem Widerstand R entspricht. Durch eine Reihenschaltung mehrerer RC -Elemente entstehen mehrere Halbkreise, die nur deutlich voneinander unterscheidbar sind, wenn der Widerstand oder die Kapazität des Kondensators ungefähr zwei Größenordnungen unterschiedlich sind. Ansonsten verschwimmen die Halbkreise ineinander und erschweren die Angleichung der Daten durch einen äquivalenten Schaltkreis. Durch Anhängen eines weiteren Kondensators als letztes Element entsteht eine senkrechte Linie bei niedrigen Frequenzen, da der Kondensator keinen Stromfluss mehr erlaubt. In Systemen, die einen ionischen Strom beinhalten, wie etwa Batterien, fließt auch bei geringen Frequenzen ein Strom, der durch einen unvollkommenen Kondensator (CPE) simuliert wird. In diesem wird der Strom in Abhängigkeit der Frequenz unterschiedlich gut geleitet (Admittanz). Die Admittanz im CPE wird durch einen Faktor zwischen 0 und 1 angegeben, wobei 1 einem perfekten Kondensator und 0 einem ohmschen Widerstand entspricht. Bei einem Wert von 0.5 entsteht im Nyquist-Plot, bei niedrigen Frequenzen eine Linie im 45° -Winkel. In Batterien kann der Faktor als Indikator für die Diffusion der Ionen angenommen werden. Alternativ zum Nyquist-Plot können Z' oder Z'' auch gegen die Frequenz aufgetragen werden, was als Bode-Plot bezeichnet wird. Hierbei ist die Frequenzabhängigkeit direkt aus der Grafik ersichtlich, jedoch die Interpretation im Sinne eines äquivalenten Schaltkreises erschwert.

3.5.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

XPS ist eine Art der PES, bei der die Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung bestrahlt wird, wodurch sowohl Elektronen aus den Kernniveaus, als auch aus dem Valenzband von der Probenoberfläche emittiert werden. Dabei hängt die Energie des in Vakuum emittierten charak-

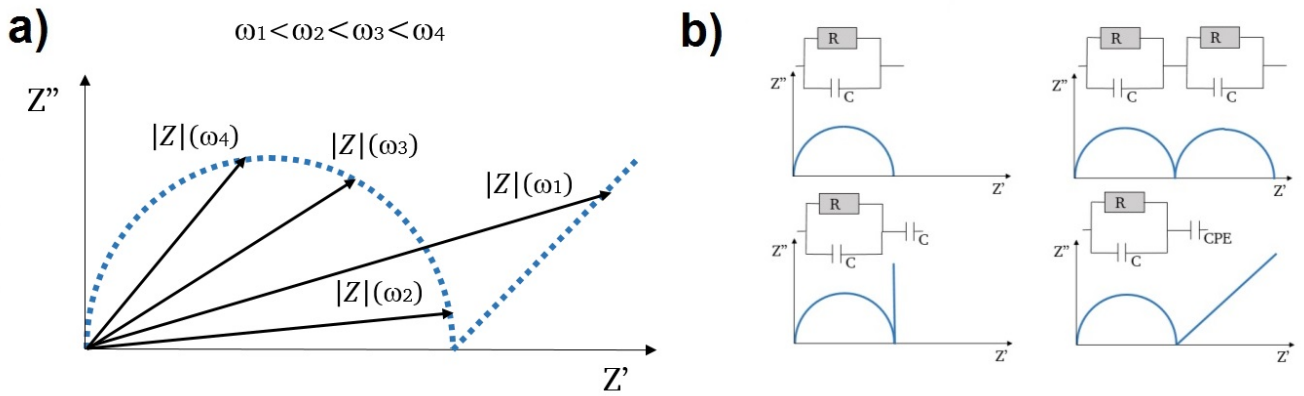


Abbildung 13: (a) Schematischer Nyquist-Plot mit eingezeichneten Impedanzen $|Z|$ bei verschiedenen Frequenzen (ω_n). (b) verschiedene äquivalente Schaltkreise aus ohmschen Widerständen (R), Kondensatoren (C) und unvollkommenen Kondensatoren (CPE) mit den Darstellungen des entsprechenden Nyquist-Plots. [121]

teristischen Elektrons von seinem Energiezustand im Material und der Energie des eingehenden Photons ab [122–124].

Die kinetische Energie des emittierten Elektrons wird mit einem Halbkugelanalysator bestimmt, woraus die ursprüngliche Bindungsenergie hervorgeht. Ein schematischer Aufbau einer XPS-Anlage ist in Abbildung 14 dargestellt [125]. Die Röntgenstrahlung wird mittels eines Elektronenstrahls und einer Metallanode erzeugt und anschließend monochromatisiert, bevor sie auf die Probe trifft. Die emittierten Elektronen werden fokussiert und in einen Halbkugelanalysator geleitet, der aus zwei konzentrischen Halbkugelplatten besteht. Durch Variation einer angelegte Spannung können nur Elektronen mit einer definierten Energie den Analysator durchqueren, da sie in Abhängigkeit der kinetischen Energie unterschiedlich starke Ablenkung im elektrischen Feld erfahren. Die Anzahl der durchgeleiteten Elektronen wird mit einem Kanalelektronenvervielfacher (Channeltron) gemessen. Die Probe und der Analysator sind elektrisch verbunden, sodass ihre Fermi-Level identisch sind und die Messung unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe ist. Dadurch ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen der Bindungsenergie des Elektrons (E_{bind}), der gemessen kinetischen Energie des Elektrons (E_{kin}), der Energie der Röntgenstrahlung ($h\nu$) sowie der Austrittsarbeit des Spektrometers (ϕ_{spec}). Die Austrittsarbeit des Spektrometers kann durch Kalibrationsmessungen bestimmt werden.

$$E_{kin} = h\nu - E_{bind} - \phi_{spec} \quad (23)$$

Die typische mittlere freie Weglänge von Elektronen ist nur sehr wenig materialabhängig und liegt zwischen 4 und 30 Å in Abhängigkeit der Elektronenenergie zwischen 10 und 2000 eV. Daher ist die XPS-Methode sehr oberflächensensitiv, was in der Analyse der Daten berücksichtigt werden muss. Durch Änderung des Winkels zwischen dem einfallenden Photon, der Pro-

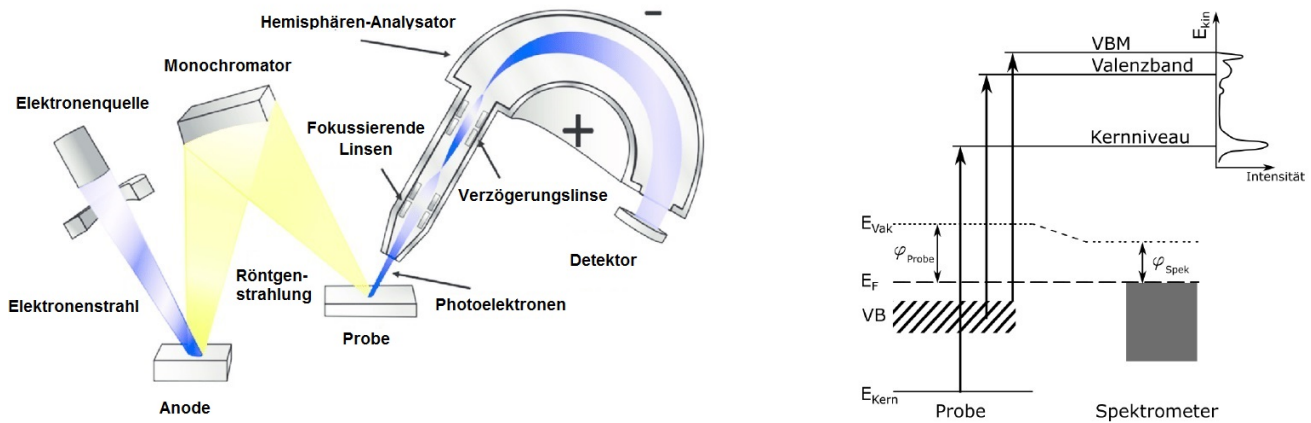


Abbildung 14: Schematische Darstellung einer in dieser Arbeit verwendeten XPS-Messapparatur. Die monochromatische Röntgenstrahlung bestrahlt die Probe und die emittierten Elektronen werden mittels Linsen in den Halbkugelanalysator geleitet. Durch Anlegen einer variablen Spannung erreichen nur Elektronen mit definierter kinetischer Energie den Detektor. Da Probe und Spektrometer elektrisch verbunden sind, sind ihre Fermi-Niveaus identisch. Durch die konstante Energie der eintreffenden Photonen besitzen die unterschiedlich stark gebundenen Elektronen der Probe spezifische kinetische Energien. Abbildungen entnommen aus [125] und [32].

benoberfläche und dem Analysator kann die Oberflächensensitivität in einem gewissen Rahmen beeinflusst werden.

Stöchiometriebestimmung

Die Konzentration eines Elements spiegelt sich proportional in der Intensität der entsprechenden Photoelektronenemission wieder. Dabei ist der wellenlängenabhängige Wirkungsquerschnitt sowohl für jedes Element unterschiedlich, als auch für die unterschiedlichen Emissionslinien eines Elements. Durch den sogenannten RSF wird der individuelle Wirkungsquerschnitt sowie ein gerätespezifischer Anlagenfaktor berücksichtigt und durch Multiplikation mit der Peakfläche die Elementkonzentration bestimmt [126]. Durch die Anregung mit unterschiedlich energetischen Photonen (Synchrotronstrahlung) oder Veränderung des Probenwinkels kann die Tiefeninformation in einem gewissen Maß variiert werden. Durch die geringe mittlere Weglänge der Photoelektronen von nur wenigen Nanometern sind die XPS-Messungen sehr oberflächensensitiv, weshalb die Stöchiometrie durch Oberflächenkontaminationen der Probe verfälscht werden kann. Bei Veränderungen des gemessenen Spektrums können entweder externe Oberflächenverunreinigungen vorliegen, oder die Probe kann eine Oberflächenphase, z.B. durch Oberflächenoxidation aufweisen.

Messung nicht-leitfähiger Proben

Durch die Emission von Elektronen aus der Probe während der Bestrahlung mit hoch-

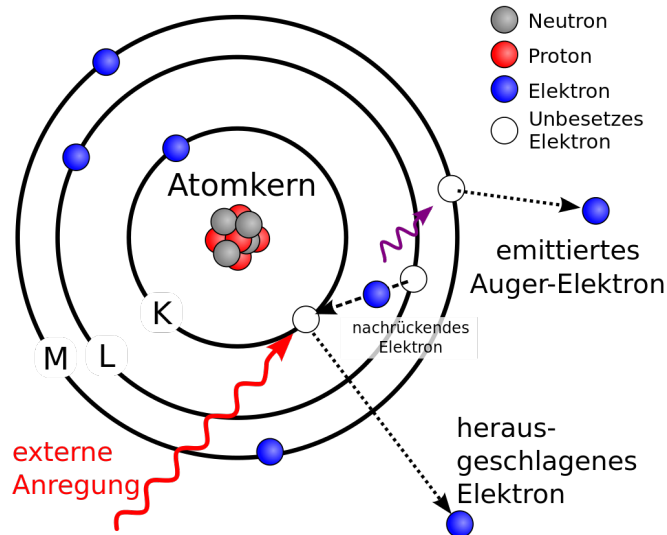


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Auger-Effekts (KLM-Augerelektron) sowie des Ursprungs eines charakteristischen Photoelektrons in einem Atom [128].

energetischen Photonen kommt es zu einem Elektronenstrom, der über die elektrische Verbindung mit dem Analysator bei einer leitfähigen Probe geschlossen ist. Ist die Probe jedoch elektrisch schlecht oder gar nicht leitfähig, so ist der Stromkreis eingeschränkt oder unterbrochen und es kommt zu einer positiven Aufladung der Probenoberfläche. Durch die nicht ausgeglichenen Fermi-Niveaus des Analysators und der Probe kommt es zu einer virtuellen Erhöhung der Bindungsenergien, bzw. in Extremfällen schirmt die Aufladung die Elektronen so stark ab, dass das Messsignal verschwindet. Um dennoch Messungen an schlecht leitfähigen Proben durchführen zu können, werden niederenergetische Elektronen aus einer Glühkathode im Vakuum zugeführt. Die Überschusselektronen bilden eine Elektronenwolke an der Probenoberfläche, aus der Elektronen in die Probe übergehen, sobald sich die Probe auflädt. Zur homogenen Neutralisation der Probenoberfläche wird eine niederenergetische Ar^+ -Ionenquelle genutzt. Da der Elektronenstrom zur Probenoberfläche in der Realität oft nicht genau der Elektronenemission während der Messung entspricht, kommt es zu einer Überkompensation, die zu virtuell niedrigeren Bindungsenergien führt. Durch die Gesamtleitfähigkeit des Gesamtsystems kommt es zu einem Gleichgewichtszustand zwischen der Photoemission und der Neutralisation durch Elektronenaufnahme aus der Elektronenwolke, sodass die virtuellen Bindungsenergien zwar verschoben, aber konstant sind. Um die absoluten Bindungsenergien zu bestimmen, wird häufig die Kohlenstoff-Bindung von physisorbiertem Kohlenstoff als Referenzenergie gewählt [127]. Auch ist es ggf. möglich, die Messung mit bereits bekannten Proben zu vergleichen, wenn keine Änderung der Leitfähigkeit erwartet wird.

Kern- und Augerelektronen

Mit XPS können Photoelektronen sowohl der Kernniveaus als auch Valenzelektronen unter-

sucht werden. Die höchsten Intensitäten haben im Regelfall die Elektronen aus kernnahen Orbitalen, weshalb sie am häufigsten untersucht werden. Die Benennung der Emissionslinien erfolgt dabei nach dem entsprechenden Ursprungorbital; im Falle von Sauerstoff (O) sind dies O1s und O2s. Die spezifische Bindungsenergie eines Elektrons ist wiederum abhängig von der chemischen Bindung, dem Oxidationszustand und der Position der Fermikante, an der alle Bindungsenergien referenziert werden. Augerelektronen treten auf, wenn ein freier kernnaher Elektronenzustand (z.B. aus der K-Schale) durch ein höher energetisches Elektron (z.B. aus der L-Schale) strahlungsfrei besetzt wird (Abb. 15). Dabei wird die überschüssige Energie nicht als Photon freigesetzt, sondern an ein anderes Elektron übertragen (z.B. aus der M-Schale), das dadurch von der Probenoberfläche emittiert wird. Dieses freigesetzte Augerelektron wird, dem Beispiel entsprechend, als KLM-Augerelektron bezeichnet und zusätzliche Indexzahlen können das genaue Orbital beschreiben (KL_1M_1). Da die kinetische Energie eines Augerelektrons, im Gegensatz zu den Kernelektronen, nicht von der Anregungsenergie $h\nu$ abhängig ist, verschiebt sich ihre „virtuelle“ Bindungsenergie bei Veränderung der Anregungsenergie $h\nu$. Somit lassen sich Augeremissionen durch das Ändern der Anregungsenergie leicht von den charakteristischen Kernniveaus unterscheiden.

3.5.4 Ramanspektroskopie

Wenn eine Probe senkrecht zur Probenoberfläche von einer Laserquelle im sichtbaren Spektrum bestrahlt wird, so wird das Licht zum größten Teil senkrecht zum einfallenden Strahl zurück gestreut [129]. Diese Streuung setzt sich zusammen aus der Rayleigh- und der Raman-Streuung. Die Rayleigh-Streuung (ν_0) ist etwa fünf Größenordnungen größer als die Raman-Streuung, weswegen erst durch die Entwicklung von Lasern als Anregungsquellen die Intensität der Raman-Streuung ausreichend hoch war, um sie als Standardmessmethode nutzen zu können. Die Raman-Streuung ($\nu_0 \pm \nu_m$) ist durch die Interaktion mit der Schwingungsfrequenz der Probe (ν_m) entweder leicht erniedrigt (Stokes) oder erhöht (Anti-Stokes). Daher wird in der Ramanspektroskopie die Eigenfrequenz eines Moleküls (ν_m) als eine Verschiebung der Anregungsfrequenz gemessen. Der Frequenzbereich, in dem Ramanstreuung auftritt, liegt zwischen 3×10^{12} und 3×10^{14} Hz, entspricht dem Energiebereich verschiedener Vibrationslevel und geht bei höheren Frequenzen in den Energiebereich von Elektronenübergängen im Valenzband über. Die Ramanstreuung wird wie folgt erklärt: Das elektrische Feld E einer elektromagnetischen Welle fluktuiert mit der Zeit (t):

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (24)$$

E_0 entspricht dabei der Schwingungsamplitude und ν_0 der Anregungsfrequenz durch den Laser. Bei Bestrahlung eines zweiatomigen Moleküls entsteht ein elektrischer Dipol P mit α als Proportionalitätskonstante, die auch als Polarisierbarkeit bezeichnet wird:

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (25)$$

Wenn das Molekül mit einer Frequenz ν_m schwingt, ergibt sich die atomare Verschiebung q , mit q_0 als Schwingungsamplitude aus:

$$q = q_0 \cos 2\pi \nu_m t \quad (26)$$

Für kleine Schwingungsamplituden ist α eine lineare Funktion von q , α_0 die Polarisierbarkeit an der Gleichgewichtsposition und $(\partial \alpha / \partial q)_0$ ist die Rate der Änderung von α in Abhängigkeit der Änderung von q an der Gleichgewichtsposition. Es gilt:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (27)$$

Aus der Kombination der Gleichungen 25, 26 und 27 ergibt sich der elektrische Dipol aus:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos \{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos \{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (28)$$

Der erste Teil der Gleichung entspricht dabei einem oszillierendem Dipol, der Licht der Frequenz ν_0 (Rayleigh Streuung) emittiert. Der zweite Teil entspricht den Ramanfrequenzen der Anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_m$) und Stokes ($\nu_0 - \nu_m$) Verschiebungen. Nur wenn die Änderungsrate $(\partial \alpha / \partial q)_0$ der Polarisierbarkeit α nicht null ist, ist eine Schwingung ramanaktiv. In kristallinen Materialien ergibt sich durch die kristallographische Symmetrie ein sogenannter Polarisierbarkeits-Ellipsoid ($1/\sqrt{\alpha_i}$). Dieser wird definiert durch den symmetrischen Polarisierbarkeitstensor:

$$\begin{bmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$

mit $\alpha_{xy} = \alpha_{yx}$, $\alpha_{xz} = \alpha_{zx}$, $\alpha_{yz} = \alpha_{zy}$. Wenn sich eine der Komponenten des Tensors durch die Schwingung ändert, ist die Schwingung ramanaktiv. Dies bedeutet für den Polarisierbarkeits-Ellipsoid, dass sich die Größe, Form oder Orientierung ändern muss, damit eine Schwingung ramanaktiv ist. In Kombination mit den Atompositionen kann für jedes Atom in der Einheits-

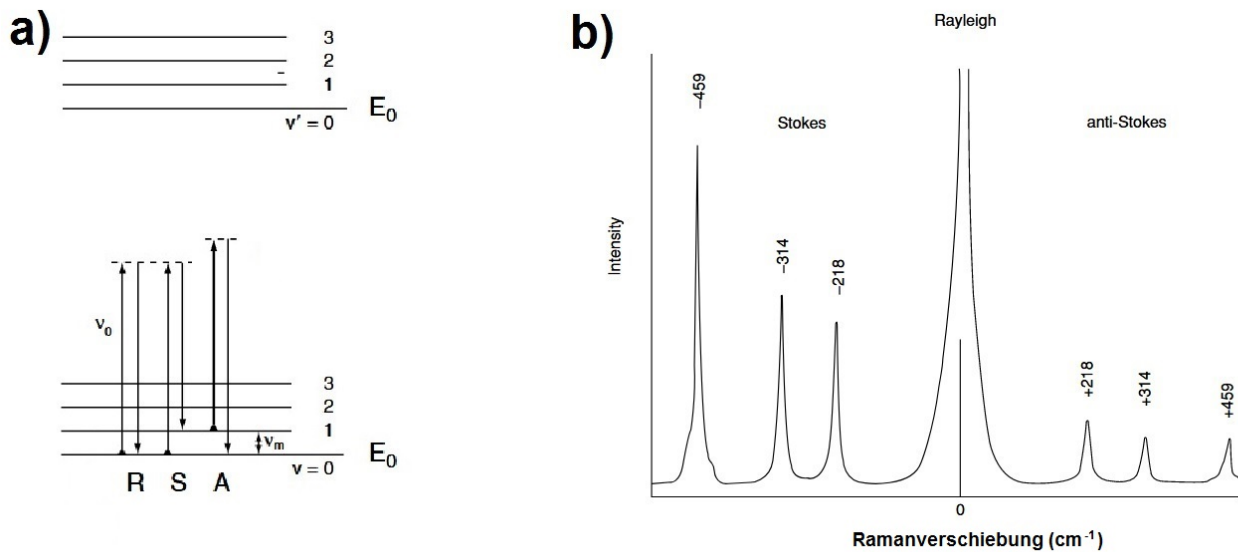


Abbildung 16: (a) Schematische Darstellung der Energielevel normaler Raman-Streuung und (b) Beispiel Ramanspektrum von CCl_4 bei einer Anregung mit $\lambda = 488.0 \text{ nm}$ [129].

zelle durch eine sogenannte Gruppendifferenzanalyse bestimmt werden, ob seine Schwingung ramanaktiv ist oder nicht.

Für Na_xCoO_2 sind die „nicht-null-Tensoren“ und die daraus folgenden, messbaren Schwingungsmodi [63]:

$$A_{1g} \rightarrow \alpha_{xx}, \alpha_{yy} = \alpha_{xx}, \alpha_{zz}$$

$$E_{1g} \rightarrow \alpha_{xx}, \alpha_{yy} = -\alpha_{xx}, \alpha_{xy}$$

$$E_{2g} \rightarrow \alpha_{zx} = \alpha_{xz}, \alpha_{yz} = \alpha_{zy}$$

In Abbildung 16a sind die verschiedenen Ramanübergänge in einem einfachen, zweiatomigen Energiediagramm dargestellt. Die Rayleigh-Streuung (R) ist der Übergang vom Grundzustand $\nu = 0$ in einen virtuellen angeregten Zustand (gestrichelte Linie) und zurück. Der Stokes-Übergang (S) und Anti-Stokes-Übergang (A) unterscheiden sich zu R um die Differenz ν_m . Da die Anzahl an Molekülen im Grundzustand $\nu = 0$ sehr viel größer ist als für $\nu = 1$, sind die Intensitäten der Stokes-Verschiebung stärker als die der Anti-Stokes (Abb. 16b) und werden daher meistens nicht in Grafiken dargestellt.

3.5.5 Elektrochemisches Zyklieren

Für das elektrochemische Zyklieren eines Akkus wird im Regelfall der sogenannte „galvanostatische Modus“ verwendet. Dazu wird mit einem Potentiostaten ein konstanter elektrischer Strom an den Akku angelegt und die resultierende Batteriespannung über die Zeit gemessen. Im Regelfall wird zusätzlich eine Schlussspannung vorgegeben, bei der der Strom abgeschaltet wird, um ein Überladen der Zelle zu verhindern.

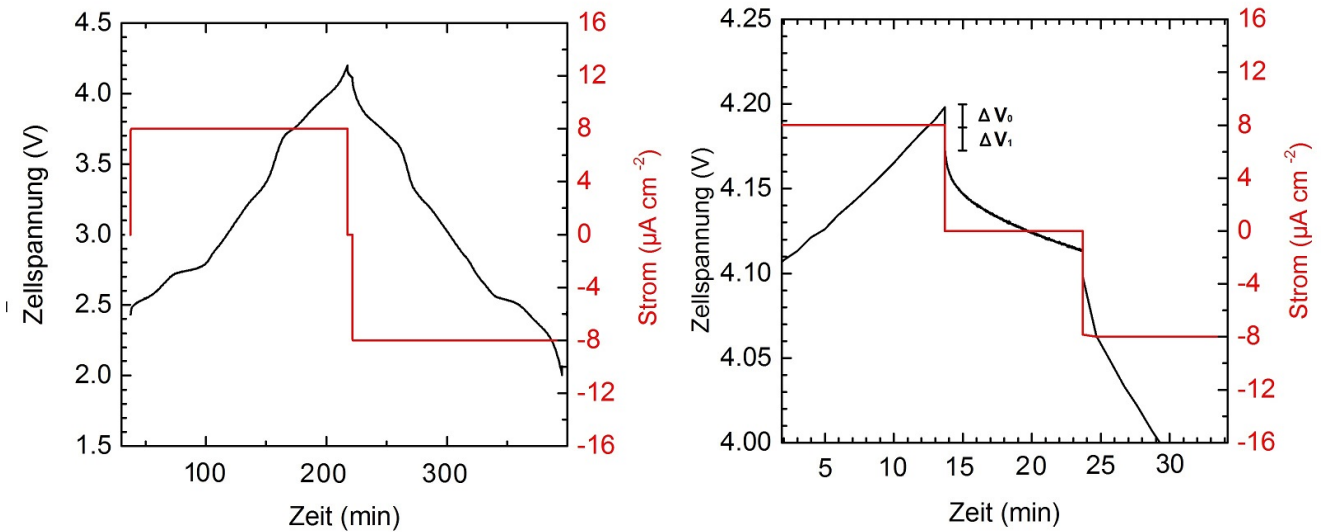


Abbildung 17: (a) Lade/Entladekurve einer $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ Batterie im galvanostatischen Modus bei einem Strom von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ mit Potentialbegrenzung bei 4.2 V . (b) Vergrößerung der Spannungsskala bei Erreichen des Grenzpotentials und Spannungsverlauf im OCV.

Die elementaren Prozesse während des Ladens werden im Folgenden anhand eines Akkus mit Na_xCoO_2 -Kathode und metallischer Natrium-Anode beschrieben. Durch den vorgegeben elektrischen Ladestrom findet eine ausgleichende Natriumionenbewegung von der Kathode in die Anode statt. Durch die Deinterkalation des Natriums aus der Na_xCoO_2 -Schichtstruktur erhöht sich deren Elektrodenpotential, während das Potential der Natriumanode konstant bleibt. Daher ist der Anstieg der gemessenen Zellspannung auf die sich ändernde Kathode zurückzuführen. In Abbildung 17a ist die exemplarische Spannungskurve eines $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus dargestellt. Bei Erreichen der Schlussspannung von 4.2 V wird die Zelle in den OCV-Modus geschaltet (Abb. 17b). Der sofortige Abfall der Zellspannung bei etwa 13 Minuten entspricht dem ohmschen Widerstand des Akkus und lässt sich aus dem Spannungsabfall und dem zuvor angelegten Strom, mit $R_{ohm} = \Delta V_0 / \Delta I$ abschätzen. Der weitere Spannungsabfall innerhalb der nächsten 100 ms bis 1 s wird auch als Transferladungsabfall bezeichnet (ΔV_1) und ergibt in Summe mit ΔV_0 den $DCR = (\Delta V_0 + \Delta V_1) / \Delta I$ [30]. Je geringer der DCR dabei ist, desto schneller kann eine Batterie auf Änderungen des Lade- und Entladestroms reagieren [130]. Der anschließende exponentielle Abfall geht auf einen Natriumionengradienten im Akku zurück, der sich im OCV durch Diffusion ausgleicht. Im Regelfall werden Akkus in einer 2-Elektroden-Konfiguration gemessen, in der nur die Anode und Kathode kontaktiert werden. Hierbei ist es nicht möglich, den Gesamtspannungsabfall der Batterie zu differenzieren und eventuelle Nebenreaktionen und Spannungsabfälle einer bestimmten Elektrode zuzuordnen. Dies ist nur durch die Verwendung einer 3-Elektroden-Konfiguration möglich. Hierzu wird eine zusätzliche Refe-

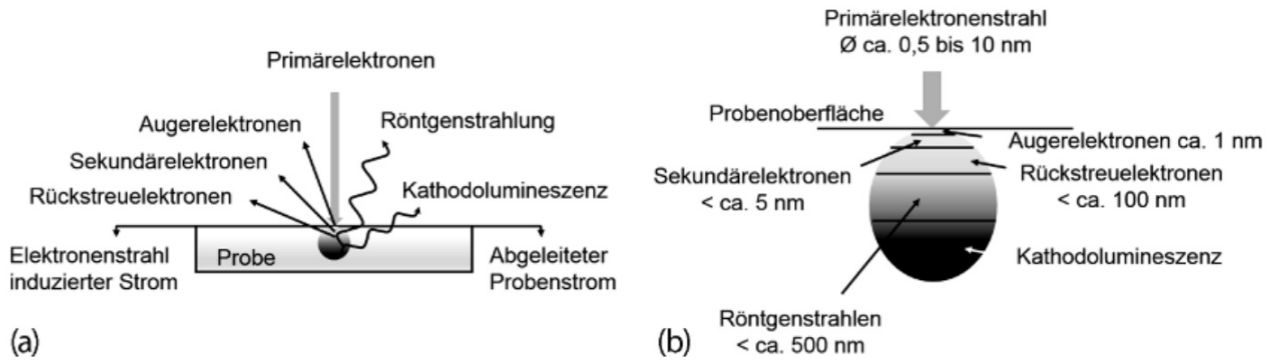


Abbildung 18: Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit Materie (a) Entstehung der verschiedenen Signaltypen und (b) die Detektionstiefe der Signale [133].

renzelektrode kontaktiert, deren Potential bekannt ist (z.B. metallisches Natrium) und über die während des Ladens im Idealfall kein Strom fließt. Dadurch kann die Spannung zwischen der Referenzelektrode und der Kathode gemessen werden, während der Strom zwischen der eigentlichen Anode und Kathode fließt. Ist es aus praktischen Gründen nicht möglich eine weitere Referenzelektrode zu etablieren, so kann auch mittels Impedanzspektroskopie versucht werden, die verschiedenen inneren Widerstände zu differenzieren [30]. Da es insbesondere während des ersten Lade/Entladezykluses häufig zu chemischen Reaktionen in Akkus kommt, kann sich die Zellspannung und Kapazität im ersten Zyklus speziell verhalten. Häufig sind solche Reaktionen auf die sich bildende SEI zurückzuführen und erst nach deren Bildung ist ein stabiles Laden und Entladen möglich [8, 131, 132].

3.5.6 REM und EDX

Zur Untersuchung der Morphologie und elementaren Zusammensetzung einer Probe kann ein Scanning-Electron Microscope (SEM) eingesetzt werden. Dabei wird ein Teil der Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und an jedem Rasterpunkt das entstehende Signal detektiert. Ein Standard-SEM detektiert mit verschiedenen Detektoren die Sekundärelektronen, die Rückstreuelektronen und die charakteristische Röntgenstrahlung (EDX). Des Weiteren können mit entsprechenden zusätzlichen Messinstrumenten die Augerelektronen, die Kathodolumineszenz, die durch den Elektronenstrahl induzierten Ströme und die Beugung von zurückgestreuten Elektronen gemessen werden (Abb. 18).

Zur visuellen Darstellung der Morphologie werden die nieder-energetischen Sekundärelektronen ausgewertet, da sie einen hohen Flächenneigungskontrast erlauben. Durch die geringe Energie der Sekundärelektronen werden diese leicht im Material absorbiert (Abb. 18b), sodass sie bei sehr guter Fokussierung des Primärelektronenstrahls eine hohe laterale Auflösung von bis zu einem Nanometer erlauben. Mit einem Standardgerät lassen sich Auflösungen von etwa 10 nm realisieren. Mit den hoch-energetischen Rückstreuelektronen kann ein hoher Materialkontrast

in Abhängigkeit der Ordnungszahl (Z) erzeugt werden. Die laterale Auflösung der Rückstreu-
elektronen und der Röntgenstrahlung ist deutlich geringer als die der Sekundärelektronen und
kann, je nach Anregungsenergie, mehrere hundert Nanometer betragen.

Bei der EDX wird die erzeugte charakteristische Röntgenstrahlung energiedispersiv detektiert,
wodurch eine Identifikation des zugehörigen Elements möglich ist. Im Regelfall kann die Quanti-
fizierung der elementaren Zusammensetzung standardfrei erfolgen, und die gemessenen Inten-
sitäten müssen nur durch die sogenannten ZAF-Faktoren korrigiert werden. Mit dem Z-Faktor
wird der Ordnungszahl abhängige Wirkungsquerschnitt zur Erzeugung der Röntgenstrahlung
berücksichtigt. Der A-Faktor berücksichtigt die Absorption des Primärelektronenstrahls und ist
sowohl vom Material, als auch von der verwendeten Anregungsspannung der Primärelektronen
anhängig. Mit dem F-Faktor wird eine eventuell auftretende Fluoreszenz korrigiert, die anson-
sten dazu führt, dass Elemente mit niedriger Ordnungszahl mit einer zu hohen Konzentration
gemessen werden. Durch die Ortsauflösung des Elektronenstrahls kann die Verteilung der Ele-
mente kartiert und mit den Bildern der Sekundärelektronen oder Rückstreuetelektronen korreliert
werden.

Bei der Messung von Dünnschichten, die dünner als ein Mikrometer sind, kann es dazu kommen,
dass auch Röntgenstrahlung gemessen wird, die im darunter liegenden Substrat entsteht. Daher
ist die elementare Quantifizierung der Dünnschicht umso ungenauer, je dicker die Dünnschicht
wird. Um kein Messsignal des Substrates mehr zu erhalten, sollte die Schichtdicke größer als ein
Mikrometer sein. Um Grenzflächen mittels SEM und EDX zu untersuchen, können die Proben
in zwei Hälften gebrochen, und die Bruchkante parallel zum eintreffenden Elektronenstrahl
orientiert werden. Alternativ, aber aufwändiger, kann ein fokussierter Ionenstrahl verwendet
werden, um einen Graben in die Probenoberfläche zu schneiden. Der Vorteil dieser Methode ist
eine sauberere Untersuchungsfläche sowie die Vermeidung von Bruchstücken beim Zerbrechen.

4 Methodik

4.1 Probenherstellung und Handhabung

In diesem Kapitel werden die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden und Analysetechniken beschrieben. Der Fokus liegt dabei auf der Durchführung der Experimente im Gegensatz zur Beschreibung der Grundlagen in Kapitel 3.

4.1.1 Substratpräparation

Das verwendete Sc-Nasicon wurden von Dr. Qianli Ma und Dr. Frank Tietz vom Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt [20]. Die Scheiben mit einem Durchmesser von 10 bis 11 mm und einer Dicke von 0.6 bis 1.6 mm waren für den Transport einzeln unter Argongas verschweißt. Die β -Alumina-Substrate wurden von der Firma Ionotec Ltd. als quadratische Plättchen mit Maßen von $10 * 10 * 0.5$ mm geliefert. Für die Beschichtung mittels PLD wurden die β -Alumina-Plättchen mit einer Loadpoint-Microace-Wafersäge in $5*5*0.5$ mm Quadrate gesägt. Um eine vergleichbare Oberflächenrauigkeit der verschiedenen Festkörperelektrolyte zu gewährleisten, wurden Versuche mit verschiedenen SiC-Schleifpapieren, einer Diamantschleifpaste sowie einer Nasspolitur auf SiO_2 -Basis durchgeführt. Mit der Nasspolitur wurde eine Oberflächenrauigkeit von etwa 25 nm RMS erzielt, die im Verhältnis zur später aufgebrachtten Dünnschichtkathode (≈ 750 nm) ausreichend gering ist. Zum Polieren wurde eine wasserbasierte SiO_2 -Poliersuspension (Logitech SF-1 Politur) in Kombination mit einem Polyurethan-Pad ohne Rillen (Typ 12EP2P) verwendet. Dabei steht der Elektrolyt etwa eine Stunde in Kontakt mit der Suspension. Das Elektrolytsubstrat wurde mit Aceton-löslichem Klebstoff der Marke Crystalbond auf eine Glasscheibe bei 130°C geklebt. Nach der Politur wurden die Probe im Ultraschallbad mit Aceton für 10 Minuten von Suspensions- und Kleberrückständen befreit und nach Herstellerangaben bei 800°C (Nasicon) bzw. 1000°C für eine Stunde bei Raumtemperatur wärmebehandelt. Durch die Wärmebehandlung können Reaktionsprodukte des Festkörperelektrolyten mit Wasser und Kohlenstoffdioxid reduziert werden.

4.1.2 Schichtabscheidung mittels gepulster Laser Deposition (PLD)

Alle in dieser Arbeit verwendeten Dünnschichtkathoden wurden an der Daisy-Bat-PLD hergestellt. Eine schematische Darstellung der PLD ist in Abbildung 19 zu finden.

Der KrF-Eximer Laser der Firma „Coherent“ mit einer Wellenlänge von 248 nm wurde durch ein Linsen- und Spiegelsystem auf das Target fokussiert.

Der Laser wurde im konstanten Spannungsmodus betrieben, wodurch eine maximale Energiefluktuation von $\pm 0.01 \text{ J cm}^{-2}$ erreicht wurde. Die auf dem Target auftreffende Energie wurde mittels eines Abschwächers auf 1.2 J cm^{-2} eingestellt. Die Substrate wurden durch einen Nahinfrarot-Laser ($\lambda = 988 \text{ nm}$) von der Rückseite geheizt. Dabei können sie auf verschiedenen

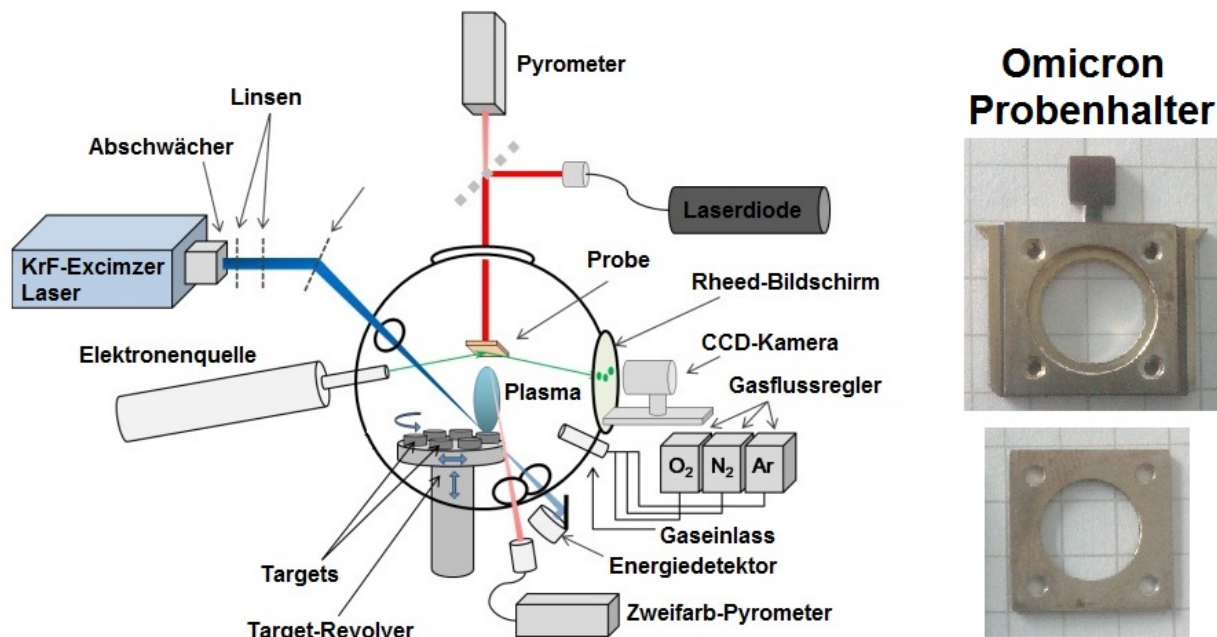


Abbildung 19: Schematischer Aufbau der Daisy-Bat PLD mit allen verfügbaren Optionen zur Schichtabscheidung; abgewandelt nach [134]. Foto des angepassten Omicron-Probenhalters mit Loch zum direkten Heizen des Festkörperelektrolyts.

Probenhaltern montiert werden, die es erlauben, die Probe entweder indirekt über den Kontakt zum Probenhalter zu heizen oder direkt durch den Laser. Die ausgegebene Laserleistung wird durch ein Pyrometer (Metis MP 25) kontrolliert, das die Intensität der an der Probe emittierten kurzwelligigen Infrarotstrahlung misst. Zur genauen Bestimmung der Temperatur muss das Signal um die Emissivität des Probenhalters korrigiert werden. Für die aus oxidiertem Inconell gefertigten Probenhalter liegt die Emissivität bei 60% und kann bei den verwendeten Temperaturen bis 700 °C als konstant angenommen werden. Der Nachteil des indirekten Heizens entsteht durch das Klemmen des Substrats auf den Probenhalter. Da der Wärmetransfer in das Substrat durch das Klemmen von Probe zu Probe schwankt, war die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften nicht gegeben. Deshalb wurden die Substrate in modifizierte Omikron-Halter gespannt (Abb. 19), die es erlauben, die Substrate durch ein Loch im Halter direkt zu heizen. Dabei wirkt sich nachteilig aus, dass die Emissivität der Substrate in Abhängigkeit vom Material, der Oberflächenrauigkeit und dem Natriumgehalt variiert. Daher ist es nicht möglich, die Laserleistung über eine Rückkopplung mit dem Pyrometer zu steuern. Stattdessen wurde die Laserleistung während der Depositionen konstant gehalten, wodurch die Reproduzierbarkeit der Abscheidungen gegeben war.

Die verwendeten Na_xCoO_2 -Targets wurden mittels Festkörpersynthese selbst hergestellt. Hierzu wurden Co_3O_4 (Sigma-Aldrich, 99.99%) und Na_2CO_3 (Alpha Aesar, 99.998%) in Pulverform mit einem Na:Co-Verhältnis von 1:1 gemischt und bei 820 °C kalziniert. Durch die Eva-

Tabelle 3: Übersicht über die PLD-Depositionsparameter.

| Publikation | Einheit | [98] | [58] | [135] |
|-----------------|--------------------|------------|------------|------------|
| Target (T) | Na:Co | 3:1 | 3:1 | 3:1 |
| Substrat (S) | Material | Sc-Nasicon | Sc-Nasicon | β"-Alumina |
| Temperatur | °C | 300-500 | 550 | 550 |
| Druck (P) | mbar | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| Annealing-Temp. | °C | | 700 | 700 |
| Annealing-P | mbar | | 400 | 400 |
| Energiefluss | J cm ⁻² | 1.2 | 1.2 | 1.2 |
| Frequenz | Hz | 5 | 5 | 5 |
| T-S-Distanz | mm | 36 | 36 | 36 |

poration von Natrium hatte das kalizinierte Pulver eine anschließende Zusammensetzung von Na_{0.7}CoO₂. Da der Natriumverlust auch bei der PLD-Deposition verstärkt auftritt, wurde das Na_{0.7}CoO₂-Pulver zusätzlich mit Na₂CO₃ angereichert, sodass nach dem Pressen und Sintern bei 880 °C das finale Na:Co Verhältnis 3:1 war [54].

In der PLD wurden die Proben zunächst im Vakuum auf 700 °C aufgeheizt, um Oberflächenabsorbate wie H₂O oder CO₂ zu entfernen, wodurch der Druck von 1×10^{-8} auf bis zu 5×10^{-6} mbar anstieg und dann wieder abfiel. Erst bei einem konstanten Druck von 1×10^{-7} mbar wurde Sauerstoff in die Depositionskammer eingeleitet.

Als Hintergrundgase standen Sauerstoff, Stickstoff und Argon zur Verfügung, wovon unter Sauerstoff gewachsene Kathoden die besten Ergebnisse erzielten. Die verwendeten Gase hatten eine Reinheit von 99.998 % und wurden mit einem MKS PR4000b Massenflussregler kontrolliert.

Die 650 bis 750 nm dicken Schichten wurden mit 10000 Pulsen bei 5 Hz und einer Target-Substrat Distanz von 36 mm abgeschieden. Um die Kristallinität nachträglich zu beeinflussen, wurden einige Proben nach der Schichtabscheidung zusätzlich für 15 min auf 700 °C bei 400 mbar geheizt. Dieser Prozess wird im Folgenden als „annealing“ bezeichnet.

Alle PLD-Parameter, die in den Publikationen aus dieser Dissertation verwendet wurden, sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Durch die Verwendung des modifizierten Substrathalters wurde der äußere Rand der Substratoberfläche abgeschirmt, sodass eine etwa 0.5 cm² große Fläche beschichtet wurde. Aus der Fläche und der Dicke konnte das Volumen der Na_xCoO₂-Schicht bestimmt, und durch Multiplikation mit der theoretisch maximalen Dichte von 5.028 g cm⁻³ [55] die aktive Na_xCoO₂-Masse berechnet werden. Zusätzlich verhindert das Freilassen des Substratrandes eine seitliche Beschichtung des Substrates und dadurch elektrische Kurzschlüsse beim Zusammenbau des vollständigen Akkus.

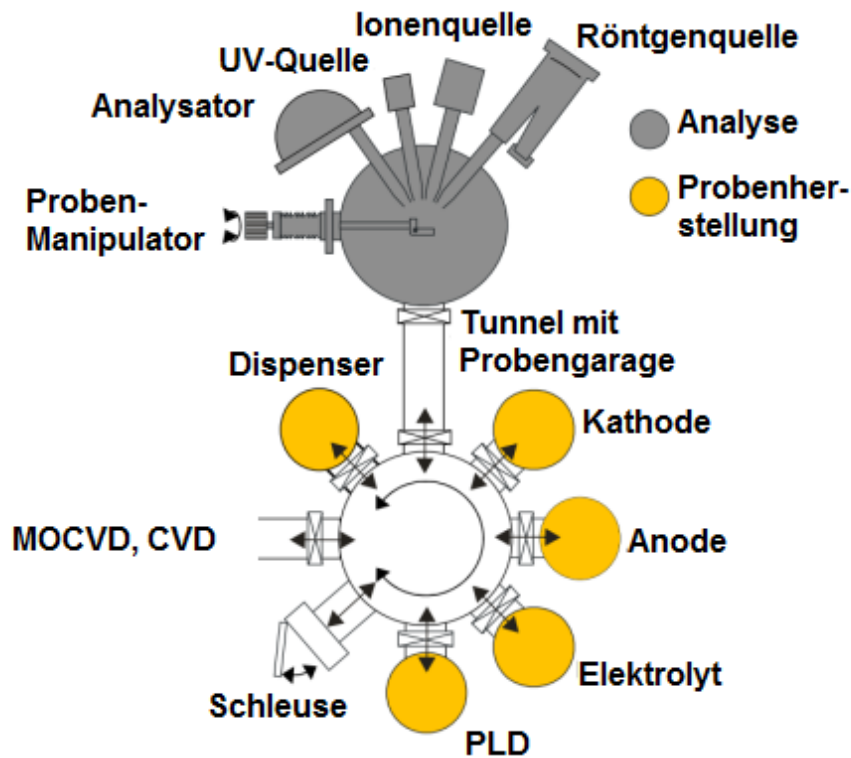


Abbildung 20: Aufbau und relevante Funktionen des Daisy-Bat Labors.

4.1.3 Das UHV-Labor „Daisy-Bat“

Die verwendete PLD ist Teil des Darmstädter integrierten Systems für Batterieforschung, kurz Daisy-Bat (Abb. 20). Das UHV-Labor erlaubt es, die Proben bei mindestens 1×10^{-8} mbar herzustellen und zur Analyse in die XPS-Apparatur zu transferieren. Außerdem ist es möglich, über eine Schnittstelle Transportsysteme anzuschließen, mit denen die Proben ohne Kontakt zur Atmosphäre in die Handschuhbox transferiert werden können. Dadurch können Einflüsse insbesondere von H_2O und CO_2 ausgeschlossen werden. In das Daisy-Bat integriert sind außerdem noch Sputter, CVD und MOCVD-Anlagen.

4.1.4 Zusammenbau der Akkus in Swagelok-Zellen

Alle Akkus wurden in einer mit Argon (99.999%) gefüllten Handschuhbox der Firma MBraun (LABstar) zusammengebaut. Die Sauerstoff- und Wasserkonzentrationen lagen konstant unter 0.1 ppm, sodass gediegenes Natrium als Anode verwendet werden konnte.

Hierzu wurde das bei Raumtemperatur wachsweiße elementare Natrium (Sigma-Aldrich, 99.99%) mit einer Dicke von etwa 1 mm auf einen Metallstempel aufgebracht (Abb. 21). Auf das glattgestrichene Natrium wurde die nicht beschichtete Substratseite gelegt und leicht ange-drückt. Die auf dem Metallstempel klebende Probe wurde dann luftdicht in einer Swagelok-Zelle verbaut. Dabei wird der elektrische Kontakt zwischen den Elektroden und dem Metallstempel

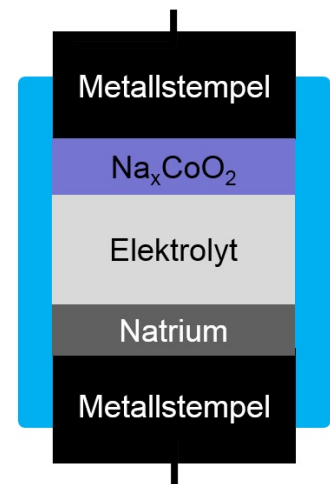
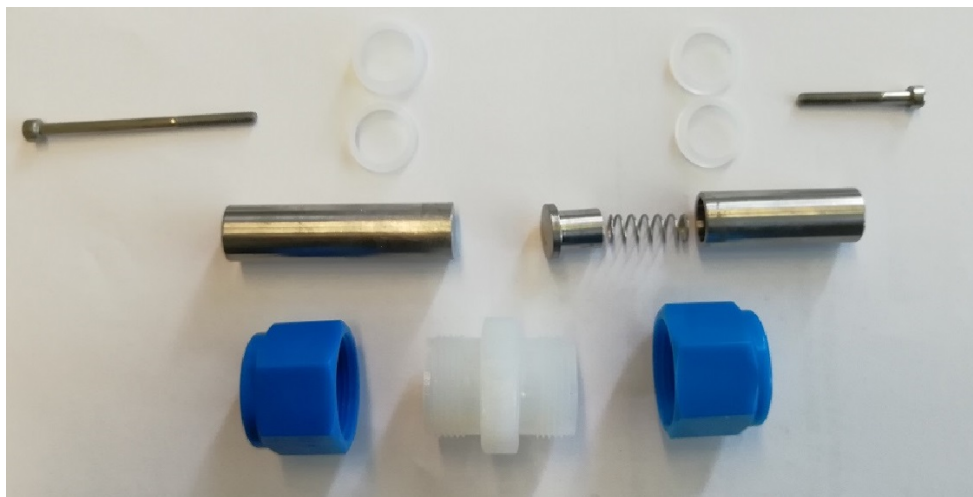


Abbildung 21: Einzelteile und Skizze einer Swagelok-Zelle zum luftdichten Verschließen der Akkus in einer Glovebox.

durch die interne Federspannung aufrecht erhalten. Die Feder verhindert es außerdem, dass die Probe beim Anziehen der Gewinde zerbricht.

4.1.5 Zusammenbau der Operando-Zelle

Für Operando-Messungen wurden die Proben in der Handschuhbox in einen luftdichten Probenhalter montiert (Abb. 22). In den Probenhalter kann der vollständige Festkörperakku (1) eingebaut werden. Dabei wird der Kathodenkontakt über ein Messingplättchen (2) hergestellt, das in der Mitte eine Aussparung (10 x 5 mm) hat. Es erlaubt die Bestrahlung der Dünnschichtkathode durch Laser- oder Röntgenstrahlung. Die Anode wird durch eine Kupferplatte (3) kontaktiert und durch eine Keramikplatte (4) gegenüber dem Probenhalter elektrisch isoliert. Mittels Durchführungen (5) werden die Elektroden von außen kontaktiert. Für die Raman- (b) und XRD-Messungen (c) muss die jeweils entsprechende Kappe montiert werden. Die Raman-Messungen werden durch ein Saphirfenster (6) ermöglicht, wodurch der Laser senkrecht auf die Dünnschichtkathode trifft. Die Kappe ist aus Metall gefertigt und ermöglicht es, dass der gesamte Probenhalter wieder in die Handschuhbox eingeschleust werden kann. Die Kappe für die XRD-Messungen (7) ist durch eine selbstklebende Kaptonfolie luftdicht versiegelt (hellblau), jedoch ist die Klebeverbindung nicht stabil genug gegenüber dem Unterdruck beim Einschleusen in die Handschuhbox. Daher müssen die XRD-Messungen immer nach den Raman-Messungen erfolgen.

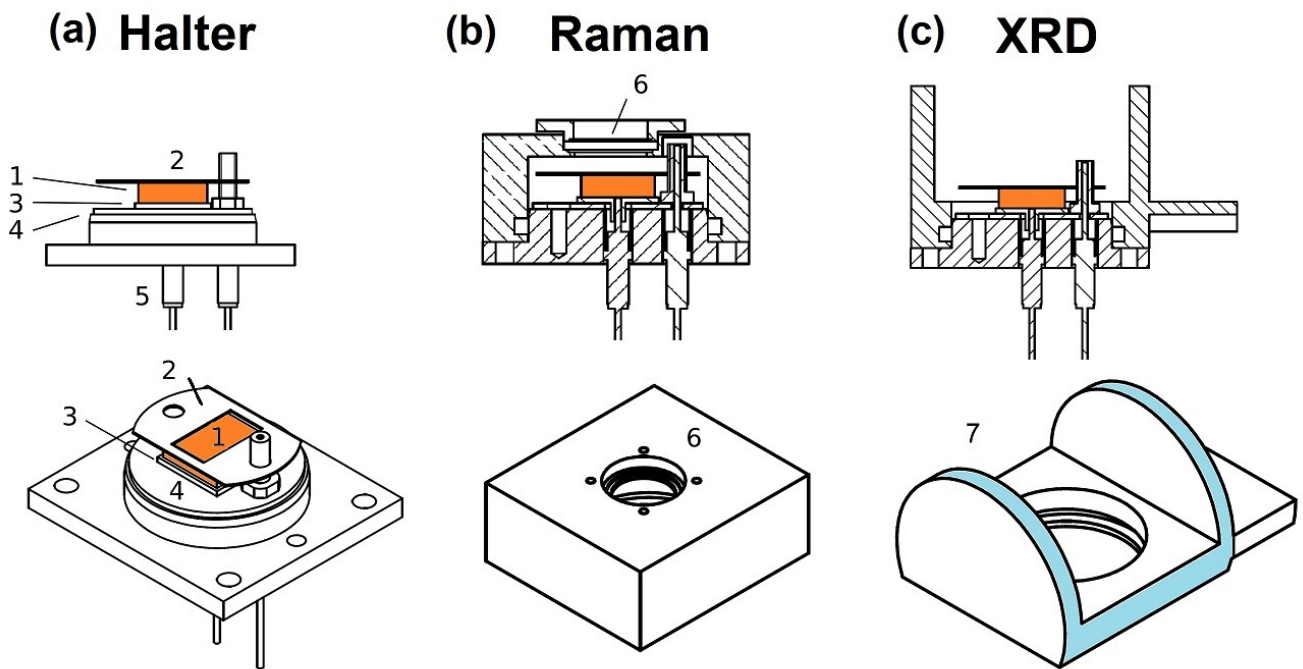


Abbildung 22: Luftdichter Probenhalter für Operando-Raman und -XRD Messungen. (a) Probenhalter mit Festkörperakku in orange. (1) Festkörperbatterie bestehend aus Natriumanode, Festkörperelektrolyt und Dünnschichtkathode. (2) Messinglegierungsplättchen für den Kathodenkontakt mit Aussparung zur Messung der Kathode. (3) Kupferplatte für Anodenkontakt, (4) Keramikplatte zur elektrischen Isolierung gegenüber dem Probenhalter und (5) elektrische Durchführungen zur elektrischen Kontaktierung der Zelle. (6) Kappe für Raman-Messungen mit transparentem Saphirfenster und (7) Kappe für XRD-Messungen mit aufgeklebter Kaptonfolie. Die Klebefläche ist hellblau hervorgehoben.

4.2 Analysetechniken

4.2.1 Elektrochemisches Zyklieren und Impedanzspektroskopie (EIS)

Die in einer Swagelok-Zelle geschützten Akkus wurden in einem Klimakabinett bei 25 °C mit einem BioLogic VMP2 Potentiostaten galvanostatisch zyklisiert. Die Auswertung der Daten wurde mit der EC-Lab-Software Version 11.01 durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit von Impedanzspektren wurden die Zellen nach dem Zyklieren im potentiostatischen Modus auf 2.7 V geladen, bis der Strom unter 500 nA fiel. Durch die Überspannung der Batterien fiel das Batteriepotenzial im Anschluss auf ≈ 2.65 V. Die Impedanzenmessungen an den Batterien wurden mit einem Zahner-IM6-Potentiostaten im Frequenzbereich zwischen 0.1 und 1 MHz durchgeführt. Die Spannungsamplitude betrug dabei 10 mV. Die Impedanzdaten wurden mit der ZView-Software Version 3.5a ausgewertet. Für Operando-Messungen wurde ein mobiler Potentiostat der Marke Gamry (Reference 600) mit identischen Einstellungen genutzt.

4.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

XRD-Messungen wurden an einem Rigaku Smartlab Diffraktometer in einer Parallelstrahlgeometrie ausgeführt. Mittels einer Kupferdrehanode (45 kV, 190 mA) wurde Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (Cu- $K\alpha$) erzeugt, die mittels eines Göbelspiegels und eines Soller-Schlitzes (5°) parallelisiert wurde. Nach der Beugung an der Probe wurde das Signal-Untergrund-Verhältnis durch einen Graphitmonochromator verbessert und die Strahlungsintensität mit einem Szintillationszähler detektiert. Die Proben wurden in einem Winkel von $2\theta = 5$ bis 70° , einer Schrittgröße von 0.1° und einer Messzeit von 45 min gemessen. Die verwendeten Schlitzgrößen des Eingangsschlitzes sowie der beiden Ausgangsschlitzes waren 0.8, 1.2 bzw. 2.5 mm.

4.2.3 Ramanspektroskopie (Raman)

In dieser Arbeit wurden Ramanmessungen im Rückstreumodus an den Na_xCoO_2 -Dünnschichten mit einem Horiba LabRam HR 800 micro Ramanspektrometer ausgeführt. Die Anregungswellenlänge betrug 633 nm und die Plasma-Emissionen und die Rückstreustrahlung wurden mittels Interferenz- und Kerbfilter ausgeblendet. Die Messungen wurden mit einem Objektiv mit 10 mm-Arbeitsabstand bei 50-facher Vergrößerung und einer Anregungsenergie von $1900 \mu\text{W}$ gemacht. Die Bestrahlung der Probe dauerte im Regelfall 120 Sekunden und wurde entweder an normaler Atmosphäre oder im Operando-Probenhalter durchgeführt.

4.2.4 Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Die XPS-Messungen wurden mit einem PHI 5000 VersaProbe Spektrometer mit einer monochromatisierten Al- $K\alpha$ -Röntgenquelle ausgeführt. Eine Kalibrierung des Spektrometers wurde

mit verschiedenen Edelmetallstandards (Au, Ag, Cu) durchgeführt, deren Oberfläche durch den Beschuss von Argonionen gereinigt wurde. Übersichtspektren wurden mit einer Passenergie von 187.5 eV und einer Auflösung von 0.8 eV, sowie Detailspektren mit einer Passenergie von 23.5 eV und einer Auflösung von 0.1 eV aufgenommen. Die Röntgenstrahlung wurde auf eine Fläche von $200\mu\text{m}$ fokussiert und traf senkrecht auf die Probe, während der Detektor in einem 45° Winkel zur Probenoberfläche arrangiert war. Mit Na_xCoO_2 beschichtete Proben luden sich aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit wenn überhaupt, dann nur schwach auf und konnten ohne Neutralisator vermessen werden. Leichte Aufladungseffekte konnten deshalb das gemessene Spektrum um bis zu 2 eV zu höheren Bindungsenergien verschieben. Eine Korrektur erfolgte durch die Messung des Valenzbandes, dessen Fermi-Kante bei $E_b = 0$ eV in Deckung gebracht wurde. Bei XPS-Messungen an den reinen Festkörperelektrolyten musste aufgrund der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit ein Zweistrahlneutralisator eingesetzt werden. Durch die Bestrahlung mit Elektronen und Argonionen können die Aufladungseffekte kompensiert werden, jedoch ist eine genaue Bestimmung der absoluten Bindungsenergie E_b nur mittels weiterer Vergleichsmessungen möglich [32].

5 O₃-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Dünnschicht-Modellzellen

Die im Folgenden beschriebenen Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Modellzellen wurden wie in Kapitel 4.1.2 auf Seite 42 mittels PLD hergestellt. Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden unter den Titeln „Sc-substituted Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state Na_xCoO₂/Nasicon/Na sodium model battery with stable electrochemical performance“ [98] und „Electrochemical Performance of All-Solid-State Sodium-Ion Model Cells with Crystalline Na_xCoO₂ Thin-Film Cathodes“ [58] veröffentlicht.

5.1 Phasenbestimmung der O₃-Na_xCoO₂-Kathode

Die O₃-Na_xCoO₂-Kathode wurde bei 300 °C und 0.01 mbar Sauerstoffpartialdruck mittels PLD abgeschieden. Zur Bestimmung der spezifischen Phase wurden XRD-Messungen an der auf Sc-Nasicon abgeschiedenen Na_xCoO₂-Dünnschicht durchgeführt. In Abbildung 23 sind die Röntgendiffraktogramme des ursprünglichen Sc-Nasicon-Substrats vor (blau) und nach der Na_xCoO₂-Abscheidung (schwarz) dargestellt. Das Na_xCoO₂ zeigt in Einklang mit Simulationen (grau) eine starke präferenzielle Texturierung der (101)-Ebenen parallel zur Sc-Nasicon-Oberfläche. Die häufig beobachtete Orientierung der CoO₂-Ebenen parallel zur Substratoberfläche ist vollständig unterdrückt (Vgl. Abb. 7). Stattdessen ist die Na_xCoO₂-Kathode so aufgewachsen, dass die Interkalationsebenen eine nahezu senkrechte Orientierung zur Substratoberfläche aufweisen, was sich wiederum positiv auf die Ionenmobilität auswirken kann. In Abbildung 23 ist die (101)-Ebene in grün in die Kristallstruktur des O₃-Na_xCoO₂ eingezeichnet, wodurch die nahezu senkrechte Orientierung der CoO₂-Ebenen zur Substratoberfläche erkennbar ist. Die mobilen Natriumatome sind in gelb dargestellt.

5.2 Elektrochemisches Verhalten und Bestimmung des Gleichstromwiderstands

Die O₃-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Dünnschicht Modellzelle wurden zwischen 2.0 und 4.2 V mit Stromdichten von 8 μA cm⁻² zyklert, was einer Entladerate von 0.15C entspricht. Nach jedem Lade- und Entladezyklus wurde der Akku für 15 Minuten zur Äquilibration in die Leerlaufspannung geschaltet. Die gemessenen einhundert Lade- und Entladekurven sind in Abb. 24a dargestellt. Zur Bestimmung der Entladekapazität in Bezug auf die Masse (spezifische Entladekapazität) wurde die Masse des Kathodenmaterials (196 ± 10 μg) über das Volumen (Fläche * Schichtdicke = 0.5 cm² * 780 ± 40 nm) und die maximale Dichte von NaCoO₂ (5.028 g cm⁻³) bestimmt. Die Schichtdicke der Na_xCoO₂-Schicht wurde aus Querschnitts-REM Aufnahmen (Abb. 29) mit einem Fehler von ± 5% bestimmt.

Die 780 nm dicke O₃-Na_xCoO₂-Kathode zeigt eine initiale spezifische Entladekapazität von 150 ± 8 mAh g⁻¹. Diese Kapazität entspricht einer Deinterkalation des Na_xCoO₂ von x = 0.3 bis 1 zwischen 4.2 und 2.4 V. Nach 100 Ladezyklen sinkt die spezifische Entladekapazität um 25% auf 112 mAh g⁻¹ und entspricht damit etwa 87% der Kapazität einer vergleichbaren

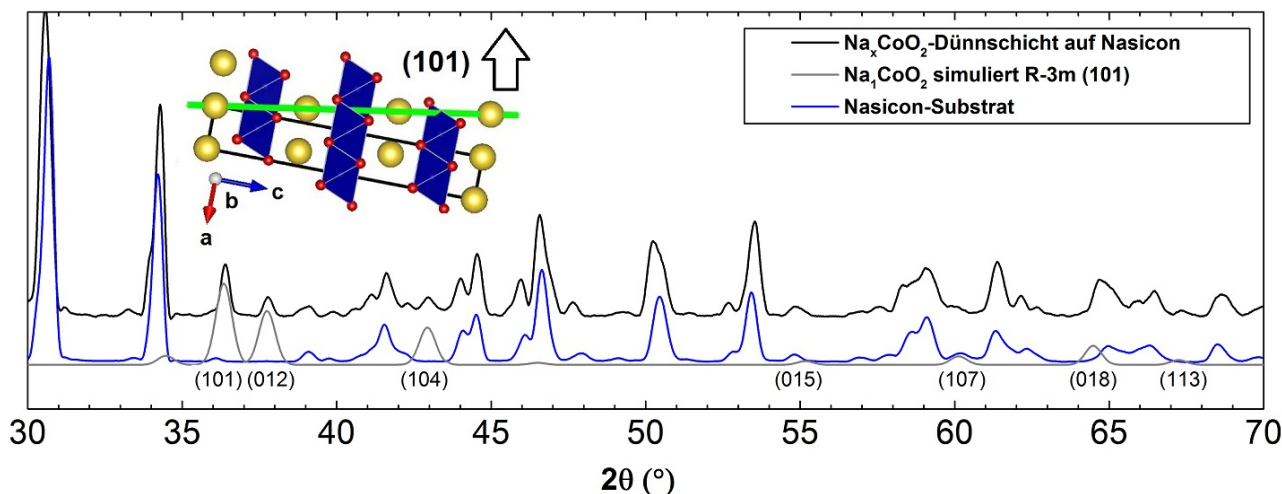


Abbildung 23: Röntgendiffraktogramm von Sc-Nasicon vor (blau) und nach (schwarz) der Deposition von O3-Na_xCoO₂ bei 300 °C. Simulation einer stark (101)-texturierten O3-Na_xCoO₂-Dünnschicht (grau).

Li_xCoO₂-Kathode zwischen 2.5 und 4.2 V, die auf einem Lithium-Festkörperelektrolyten mittels PLD abgeschieden wurde [19].

Die Entwicklung des Gleichstromwiderstandes (DCR: direct current resistance) im O3-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Akku über 100 Lade/Entladezyklen ist in Abb. 24b dargestellt. Es kann ausschließlich der Gleichstromwiderstand $(\Delta V_0 + \Delta V_1) / \Delta I$ bestimmt werden, da nicht zwischen dem reinen ohmschen Widerstand $(\Delta V_0 / I)$ und dem Ladungstransferwiderstand $(\Delta V_1 / I)$ differenziert werden kann (Grundlagen, Kapitel. 3.1.1, Seite 5). Während des elektrochemischen Zyklrierens verringert sich die Überspannung von 28 auf 18 mV, was einer Verringerung des Gleichstromwiderstandes von 7000 auf 4500 Ω (3500 - 2250 Ω cm²) entspricht.

Der Bereich des nicht linear abfallenden Zellpotentials unterhalb von $\Delta V_0 + \Delta V_1$ (Fenster von Abb 24b) steht in Zusammenhang mit dem diffusionsabhängigen Widerstand der Na_xCoO₂-Kathode. Die limitierte Geschwindigkeit der Ionenbewegung in der Kathode erzeugt ein Konzentrationsgefälle der Natriumionen innerhalb des Akkus. Bei hohen Ladezuständen von 4.2 V befindet sich die Na_{0,3}CoO₂-Kathode an der Grenze ihres Stabilitätsfensters, wodurch der Natriumgradient im Kathodenmaterial besonders groß ist. Dieser erhöhte Gradient führt zu einem zusätzlichen Widerstand, der nicht im Gleichstromwiderstand berücksichtigt wird. Nach Abschalten des Ladestroms gleicht sich der Natriumgehalt in der Na_xCoO₂-Kathode wieder aus. Die Zellspannung sinkt kontinuierlich auf einen Wert von etwa 4.1 V und entspricht damit einer Zusammensetzung von Na_{0,35}CoO₂. Da der Effekt des Natriumgradienten sich nicht im Gleichstromwiderstand widerspiegelt, gibt dieser nicht die Summe aller inneren Zellwiderstände wieder.

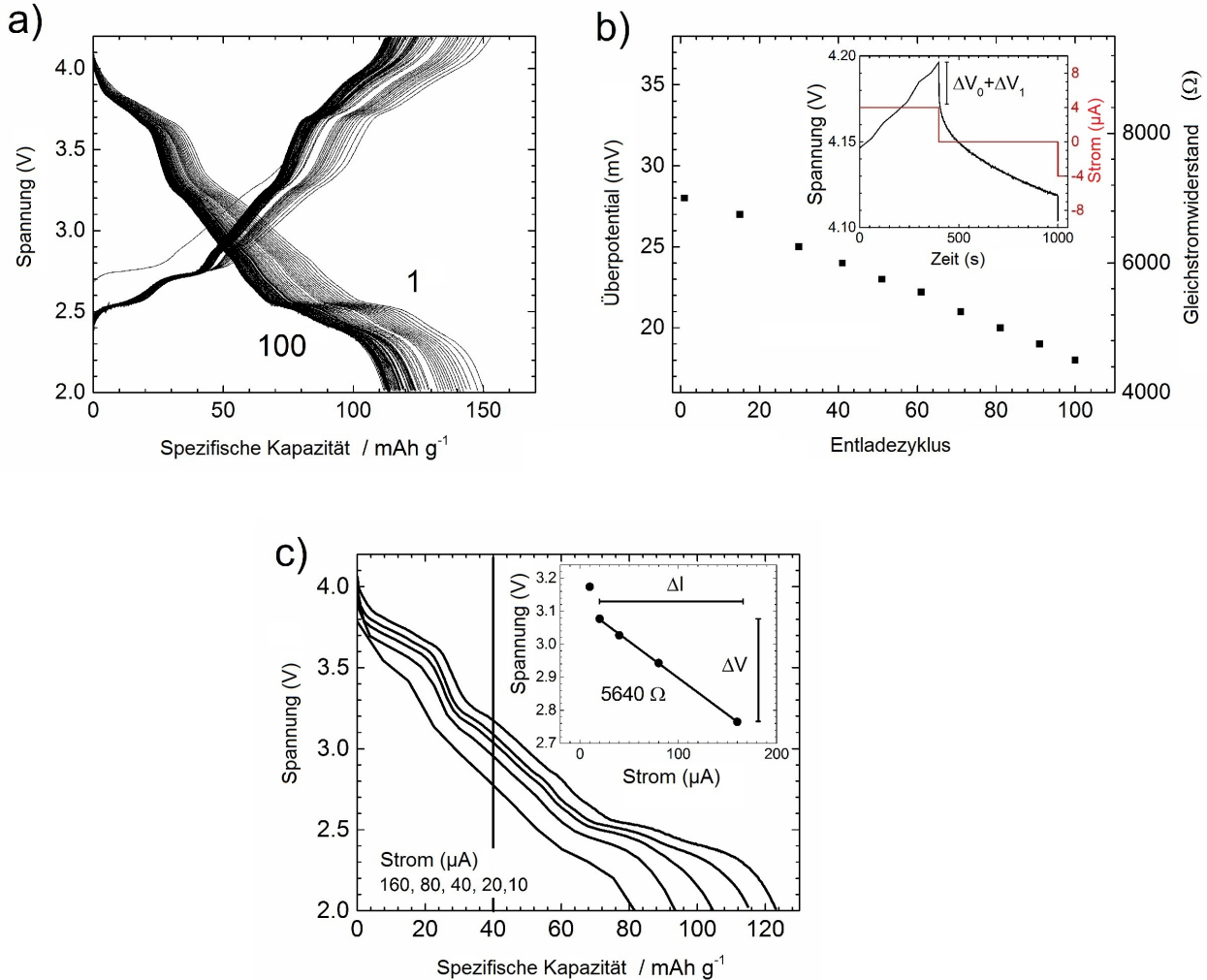


Abbildung 24: (a) Lade- und Entladekurven eines $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Feststoffakkus mit Lade- und Entladeströmen von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei Raumtemperatur. (b) Entwicklung der Zellüberspannung und des sich daraus ergebenden Gleichstromwiderstandes ($DCR = (\Delta V_0 + \Delta V_1)/\Delta I$) zwischen 1 und 100 Lade- Entladezyklen. Die Überspannung ($\Delta V_0 + \Delta V_1$) wurde aus dem Spannungsabfall bei Abschalten des Ladestromes bestimmt (Bildeinsatz). (c) Entladekurven bei Entladeströmen von 10, 20, 40, 80 und 160 μA (von oben nach unten) nach den in (a) vorangegangenen 100 Ladezyklen. Im Bildeinsatz ist die Zellspannung bei einer konstant entnommenen Strommenge von 40 mAh g^{-1} gegen den Entladestrom aufgetragen. Die angepasste Gerade der I-V Kurve entspricht dem internen Zellwiderstand von 5640 Ω .

Um den Anteil des diffusionsabhängigen Widerstandes in der Na_xCoO_2 -Kathode am Gesamtwiderstand des Akkus abzuschätzen, wurde der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus nachdem er hundert mal mit $4\mu\text{A}$ zyklisiert wurde, mit unterschiedlichen Entladeströmen von 10, 20, 40, 80 und $160\mu\text{A}$ entladen (Abb. 24c). Dies entspricht Entladeraten von 0.375, 0.75, 1.5, 3 und 6C. Aus den Entladekurven wurde die Zellspannung bei einem konstanten Entladezustand von 40 mA h g^{-1} (durchgezogene vertikale Linie) bestimmt und gegen den entsprechenden Entladestrom aufgetragen. Der Wert von 40 mA h g^{-1} entspricht einem Bereich, in dem die Spannung der Zelle nahezu linear verläuft. Die Steigung der Geraden, die sich aus einer linearen Interpolation der Datenpunkte ergibt ($\Delta V/\Delta I$), entspricht in etwa dem gesamten inneren Widerstand des Akkus, inklusive des diffusionsabhängigen Widerstandes (Fenster in Abb. 24c) [136]. Der daraus berechnete totale innere Widerstand von $5640\ \Omega$ ist etwa 25% größer als der innere Widerstand von $4500\ \Omega$, der sich nach dem hundertsten Entladezyklus aus Abb. 24b ergibt. Als Schlussfolgerung ergibt sich, dass der Großteil (etwa 80%) des inneren Widerstandes des $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus durch den Gleichstromwiderstand bestimmt ist. Der insgesamt niedrige innere Zellwiderstand von $5640\ \Omega$ ermöglicht auch bei der höchsten Entladerate von 6C ($320\mu\text{A cm}^{-2}$) noch eine spezifische Kapazität von 75 mA h g^{-1} .

5.3 Innere Zellwiderstände

Um den Ursprung der sinkenden Kapazität des $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus festzustellen, ist es hilfreich, die verschiedenen inneren Widerstände zu bestimmen, die durch die Grenzflächen, den ionischen Transport im Festkörperelektrolyten sowie eine limitierende Na-Diffusion im Kathodenmaterial hervorgerufen werden [19, 30].

Zwei Hauptgründe führen im Regelfall zu einer schwindenden Kapazität des Akkus. Zum einen kann der innere Widerstand der Zelle von Zyklus zu Zyklus zunehmen. Dies bedeutet, dass beim galvanostatischen Zyklieren mit konstanten Ladeströmen das Überpotential ansteigt. Bei einer fixen Schlussspannung verkleinert sich durch das gestiegene Überpotential das Potentialfenster zwischen 2.0 und 4.2V, wodurch sich die Kapazität „virtuell“ verringert. Virtuell meint in diesem Fall, dass sich die Aktivmasse real nicht verringert hat, sodass die Kapazität durch eine Verringerung des Lade-/Entladestroms und somit des Überpotentials wieder erhöht werden kann. Zum anderen könnte eine chemische Zersetzung des Na_xCoO_2 , beispielsweise zu Co_3O_4 , dazu führen, dass die Aktivmasse irreversibel reduziert wird. Das Laden des Akkus auf 4.2V entspricht einer maximalen Deinterkalation von $x \leq 0.3$ und liegt nahe dem Interkalationsbereich, in dem eine Zersetzung von Na_xCoO_2 erwartet werden könnte. Im Fall einer chemischen Reaktion des Kathoden- und/oder Anodenmaterials mit dem Elektrolyten erhöhen die Reaktionsprodukte meist auch den internen Widerstand der Zelle. Eine positive Ausnahme können hierbei Reaktionen sein, die als Produkt eine Grenzflächenphase (SEI) ausbilden und dadurch die Grenzflächen zwischen Elektrolyten und Elektroden stabilisieren [131].

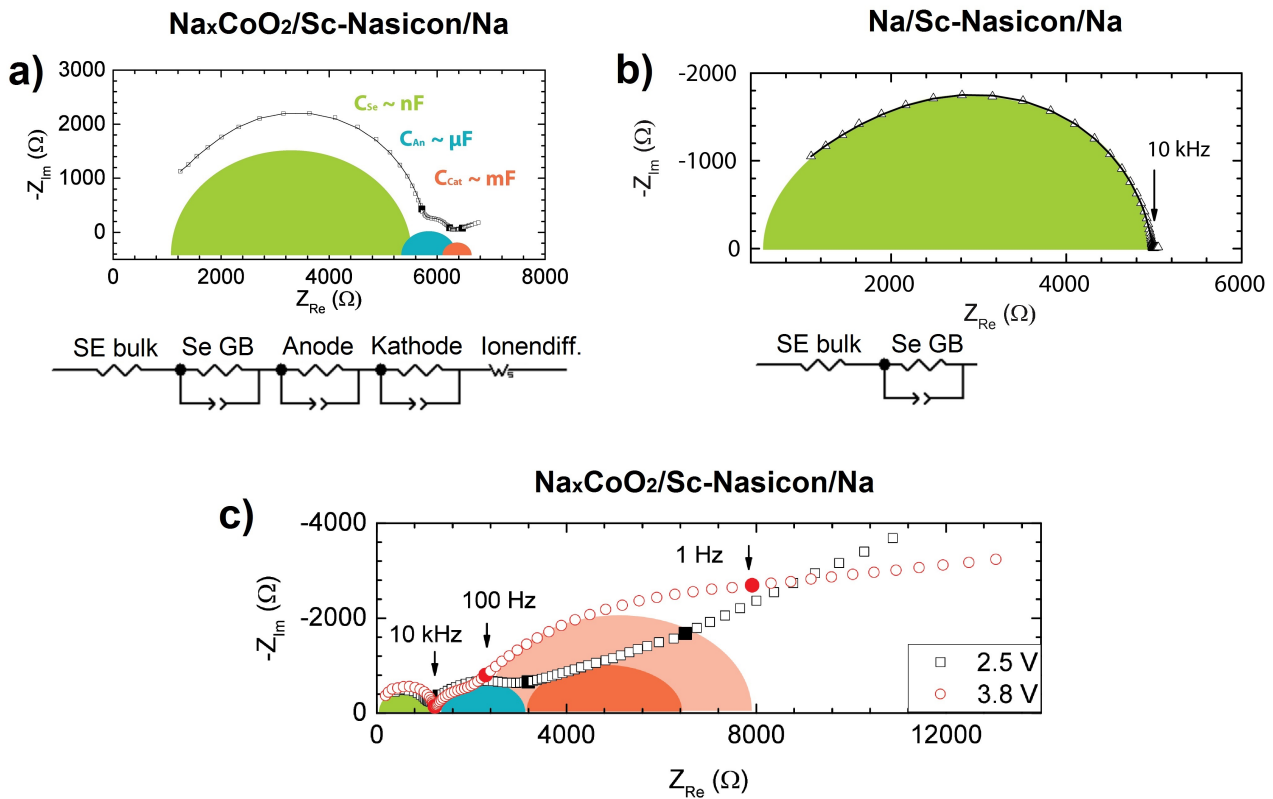


Abbildung 25: (a) Impedanzspektrum und Ersatzschaltkreis eines $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Festkörperakkus zwischen 0.1 Hz und 1 MHz. Zur besseren Erkennbarkeit sind die Halbkreise, die den Beitrag des Sc-Nasicon-Elektrolyten (grün), den Grenzflächenwiderstand mit der Anode (blau) und der Kathode (rot) gefärbt und vergrößert. Die durch die Vergrößerung entstehende Überlappung der Halbkreise entspricht nicht den gemessenen Werten, dient aber der besseren Visualisierung. (b) Impedanzspektrum einer symmetrischen NaSc-Nasicon/Na-Zelle. (c) Impedanzspektrum im entladenen (2.5 V) und geladenen (3.8 V) Zustand eines weiteren $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus.

Auch durch den Verlust der mobilen Natriumionen kann die Kapazität stark reduziert werden. Ein irreversibler Verlust an Natrium kann in den untersuchten Zelle jedoch ausgeschlossen werden, da die metallische Natriumanode eine ausreichend große Quelle darstellt.

In Abb. 25a ist das Impedanzspektrum eines $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus nach dem Zusammenbau und vor dem ersten Ladezyklus dargestellt. Das Spektrum kann in drei Frequenzbereiche zwischen 1000 und 10 kHz, 10 und 0.1 kHz sowie 100 und 1 Hz aufgeteilt werden. Die drei Bereiche können durch einen Ersatzschaltkreis (Abb. 25), bestehend aus einem ohmschen Widerstand $R_{SE\text{bulk}}$, der mit drei RCPE-Elementen in Serie geschaltet ist, modelliert werden [11, 137–140]. Zur besseren Differenzierung sind die den drei RCPE-Elementen zugeordneten Halbkreise farblich hervorgehoben. Der grüne, hochfrequente Halbkreis ($C_{SE\text{GB}} = 0.3 - 2\text{ nF}$) in Abb. 25 entspricht dem Korngrenzenwiderstand ($R_{SE\text{GB}} = 1245 - 4188\ \Omega$) des Sc-Nasicon-

Elektrolyten. Der Gesamtwiderstand des Sc-Nasicon-Elektrolyten beinhaltet außerdem noch den ohmschen Widerstand $R_{SE\text{ bulk}} = 336 - 467\ \Omega$, sodass sich im Folgenden $R_{SE} = R_{SE\text{ GB}} + R_{SE\text{ bulk}}$ ergibt. Durch Impedanzmessungen an symmetrischen Na/Sc-Nasicon/Na-Zellen (Abb. 25b) wurde die Zuordnung des Frequenzbereich zwischen 10 und 1000 kHz zu dem Sc-Nasicon-Elektrolyten zusätzlich bestätigt.

Der blaue mittlere Frequenzbereich entspricht dem Grenzflächenwiderstand zwischen dem Sc-Nasicon und der Natriumanode ($R_{An} = 467 - 1157\ \Omega$, $C_{An} = 0.4 - 3\ \mu\text{F}$) und der rote niederfrequente Bereich dem Grenzflächenwiderstand zwischen der Na_xCoO_2 -Kathode und dem Sc-Nasicon ($R_{Cat} = 525 - 1197\ \Omega$, $C_{Cat} = 0.09 - 0.1\ \text{mF}$). Der Grenzflächenwiderstand der Kathodenseite konnte zusätzlich durch Messungen an einem weiteren Akku im voll geladenen und entladenen Zustand verifiziert werden. Der Grenzflächenwiderstand zwischen der Interkalationskathode und dem Elektrolyt ist stark von der Konzentration der Natriumionen und daher stark vom Zellpotential abhängig (vgl. Abb. 25c) [11].

Um den diffusionslimitierten Prozessen im Ersatzschaltbild Rechnung zu tragen, wurde zusätzlich ein Warburg-Element hinzugefügt. Da die Spektren jedoch nur eine sehr kleine Impedanzzunahme im Frequenzbereich unter 1 Hz aufweisen, ist die Genauigkeit, mit der ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann, sehr fehlerbehaftet und wird deshalb nicht weiter ausgewertet. Dennoch ist die geringe Impedanz im niederfrequenten Bereich ein Indikator dafür, dass die diffusionslimitierenden Prozesse in der Zelle nur eine untergeordnete Rolle spielen. Dies ist in Übereinstimmung mit der bisherigen Interpretation, wonach etwa 80% des inneren Zellwiderstandes dem Gleichstromwiderstand zuzuordnen ist und 20% den diffusionslimitierenden Prozessen.

Die Veränderung der inneren Widerstände wurde durch die Impedanzmessungen nach 1, 15, 30 und 100 Lade- und Entladezyklen untersucht (Abb. 26a). Der Gesamtwiderstand des noch nicht zyklerten $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon/Na}$ -Akkus von $6812\ \Omega$ ist in guter Übereinstimmung mit den $7000\ \Omega$, die mittels des Gleichstromwiderstandes aus den Überspannungen des ersten Entladezykluses bestimmt wurden (Abb. 24b). Aus den angepassten Impedanzdaten ergibt sich ein Widerstand des Sc-Nasicon von $R_{bulk} \approx 401\ \Omega$, was einer ionischen Leitfähigkeit des Festkörperelektrolyten von $1.2 \times 10^{-3}\ \text{S cm}^{-1}$ bei $25\ ^\circ\text{C}$ entspricht [20]. Dies ist etwas niedriger als die veröffentlichten Werte von $4 \times 10^{-3}\ \text{S cm}^{-1}$, liegt jedoch noch im Fehlerbereich der Messmethode. Der Anteil von R_{bulk} bleibt während der 100 Lade- und Entladezyklen konstant zwischen 343 und $459\ \Omega$, sodass davon auszugehen ist, dass die ionische Leitfähigkeit der einzelnen Sc-Nasicon-Körner, konstant bleibt.

Im ursprünglichen Zustand beträgt der aus dem Impedanzspektrum angepasste Grenzflächenwiderstand zwischen dem Sc-Nasicon und der Natriumanode $R_{An} \approx 1157\ \Omega$ ($578\ \Omega\ \text{cm}^2$) und zwischen dem Sc-Nasicon und der Na_xCoO_2 -Kathode $R_{An} \approx 525\ \Omega$ ($262\ \Omega\ \text{cm}^2$). Während des Ladens und Entladens des Akkus sinkt R_{An} auf $594\ \Omega$, während R_{Cat} auf $1196\ \Omega$ steigt. Die Summe von R_{An} und R_{Cat} bleibt dabei nahezu konstant bei $1670\ \Omega$. Im Gegensatz zu den Grenz-

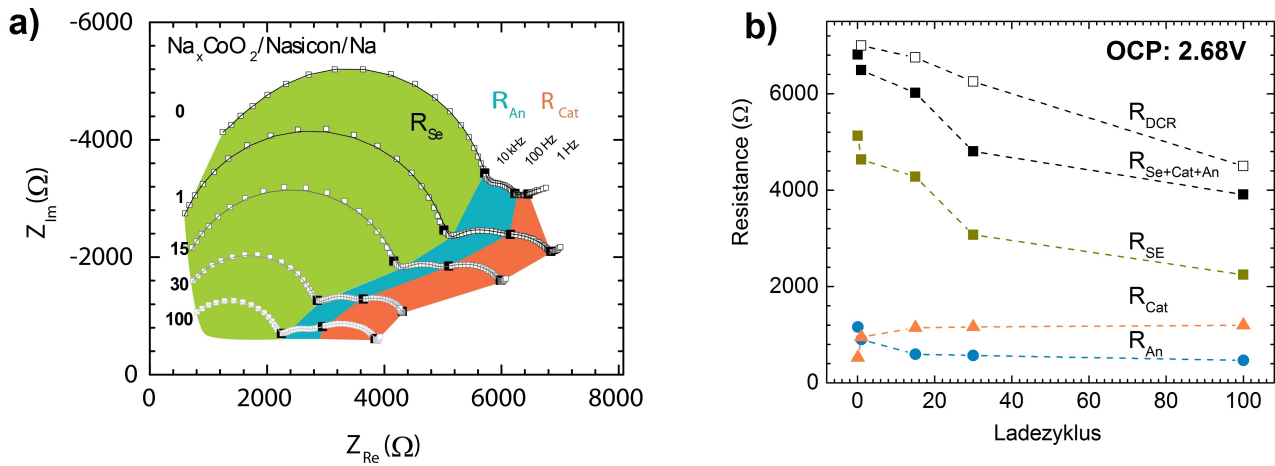


Abbildung 26: (a) Entwicklung der Impedanzspektren des $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Festkörperakkus nach 1, 15, 30 und 100 Lade- und Entladezyklen. Die Spektren wurden bei einer Leerlaufspannung von 2.68 V aufgenommen. Die Farben entsprechen den Komponenten des inneren Zellwiderstandes, also dem Sc-Nasicon-Elektrolyten (grün) und den Grenzflächenwiderständen mit der Anode (blau) und Kathode (rot). (b) Entwicklung der aus den Impedanzspektren angepassten ohmschen Widerstände. Zusätzlich ist der Widerstand aus Abb. 24b (weiße Quadrate) eingezeichnet.

flächenwiderständen sinkt R_{SE} innerhalb der 100 Zyklen von 5128Ω ($2564 \Omega \text{cm}^2$) auf 2244Ω ($1122 \Omega \text{cm}^2$) (Abb. 26b).

5.4 Stabilität des Sc-Nasicon-Festkörperelektrolyten

Zum Verständnis des sich verkleinernden inneren Widerstandes des $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus ist es wichtig, den Einfluss des Polierens auf das Sc-Nasicon zu verstehen. Eine vollständige Beschreibung und Diskussion findet sich in Kapitel 8 ab Seite 84. In der folgenden Diskussion wird nur noch der Gesamtwiderstand R_{SE} vor dem Hintergrund betrachtet, dass $R_{bulk} = 343 - 459 \Omega$ im Vergleich zu ($R_{SE_{GB}} = 1245 - 4188 \Omega$) gering ist.

Durch das Polieren steigt der Widerstand R_{SE} von 310 auf 5128Ω an. Durch den Kontakt mit Wasser wird Natrium in einem diffusionskontrolliertem Prozess aus dem Sc-Nasicon gelöst [141]. In den Referenzen [142, 143] wird eine Protonierung der daraus entstehenden Leerstellen beschrieben, die zu einer Erhöhung des Widerstandes des Nasicon führt. Die veröffentlichten Impedanzspektren in Referenz [142] entsprechen in ihrer Form denen der symmetrischen Na/Sc-Nasicon/Na-Zelle in Abbildung 25b. Da R_{bulk} durch das Polieren nicht beeinflusst wird, sondern ausschließlich $R_{GB_{SE}}$, kann angenommen werden, dass die Protonen in die Korngrenzen diffundieren und dort die Natriumdifusion blockieren. Durch das elektrochemische Zyklieren können die Protonen wieder durch Natriumionen ausgetauscht werden, was zu einer Verringerung von $R_{GB_{SE}}$ führt. Die These, dass die ionische Leitfähigkeit insbesondere an den Korngrenzen beeinflusst wird, ist in Übereinstimmung mit den Referenzen [144, 145] so-

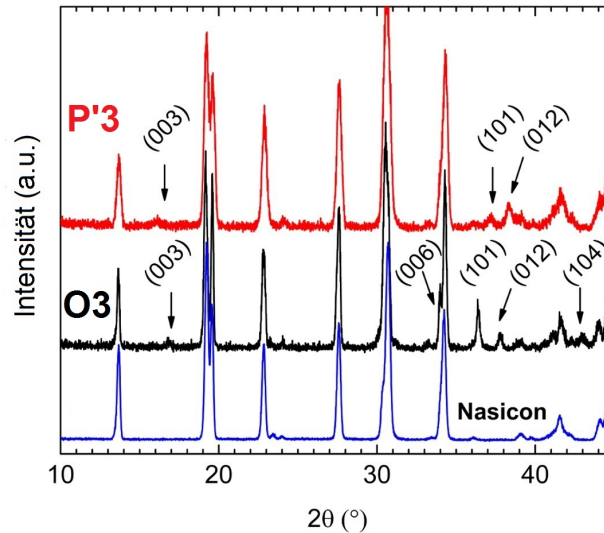


Abbildung 27: Röntgendiffraktogramme des unbehandelten Sc-Nasicon-Substrates (blau), nach der Na_xCoO_2 Deposition (schwarz) und nach dem elektrochemischen Zyklieren (rot).

wie den Impedanzspektren in Abb. 26, in denen sich R_{SE} (grün) innerhalb der 100 Lade- und Entladezyklen von 5088 auf $2244\ \Omega$ reduziert. Da R_{SE} den größten Anteil am gesamten inneren Widerstand ($R_{SE} + R_{Cat} + R_{An}$) hat, sinkt mit ihm der Gesamtwiderstand um etwa 41% von 6662 auf $3906\ \Omega$ (schwarze Quadrate). Die Widerstände R_{DCR} und $R_{SE} + R_{Cat} + R_{An}$, die aus dem Gleichstromwiderstand bzw. den Impedanzen bestimmt wurden, zeigen eine starke Korrelation. Die verbleibende Differenz ist auf die bereits erwähnten diffusionsabhängigen Prozesse zurückzuführen, die in der Impedanz nicht berücksichtigt werden.

Mit XRD-Messungen vor dem Polieren (blau), nach der Na_xCoO_2 Deposition (schwarz), sowie nach dem Zyklieren des $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na-Akkus}$ (rot) kann gezeigt werden, dass das Polieren nicht die kristalline Struktur des Sc-Nasicon verändert (Abb. 27).

Das Diffraktogramm des unbehandelten Sc-Nasicon-Substrats spiegelt die typischen monoklinen $C2/2$ (55 Gew%) und trigonalen $R\bar{3}c$ (45 Gew%) Phasenanteile des $\text{Na}_{3.4}\text{Sc}_{0.4}\text{Zr}_{1.6}(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ - Festkörperelektrolyt wieder [20]. Die kristallographische Struktur des Sc-Nasicon ist nach der Deposition der Na_xCoO_2 -Kathode und nach dem Zyklieren konstant, da keine Änderung in der Intensität und in der Position der Diffraktionsmaxima festgestellt werden konnte. Daraus ergibt sich, dass der verwendete Sc-Nasicon-Elektrolyt geeignet ist, in einem Potentialfenster zwischen 2.0 und 4.2 V in einem Natriumfestkörperakku verwendet zu werden.

5.5 Stabilität der O3- Na_xCoO_2 -Dünnschichtkathode

Nach der Deposition der Na_xCoO_2 -Dünnschichtkathode zeigt das Röntgendiffraktogramm in Abb. 27 die (003)-, (006)-, (101)-, (012)- und (104)-Maxima der rhomboedrischen O3- Na_xCoO_2 Phase [48, 146]. Der (006)-Diffraktionswinkel bei $2\theta = 34.2^\circ$ entspricht der vollen Interkalati-

on des Na_xCoO_2 von $x = 1$ [26] und die geringe Intensität einer nur schwachen (001) Texturierung. Dadurch ist der Ionentransport an der Grenzfläche nur schwach durch die Orientierung der Na_xCoO_2 Schicht eingeschränkt, was sich auch in den geringen Grenzflächenwiderständen von $R_{Cat} = 256 \Omega \text{cm}^2$ widerspiegelt [62]. Nach dem Zyklieren (rot) deuten die veränderten (101)- und (012)-Reflexe eine Phasenumwandlung in die P'3-Phase an. Obwohl der Anstieg des Grenzflächenwiderstandes R_{Cat} während des Zyklierens die Bildung einer Grenzflächenphase andeutet, kann diese nicht mit den XRD-Daten bestätigt werden. Da die Bildung einer sehr dünnen Grenzflächenphase aufgrund des geringen Volumens oder einer amorphen Phase im XRD nicht sichtbar sein kann, sind oberflächensensitive Messungen wie XPS-Untersuchungen hilfreich. Die in Kooperation mit Conrad Guhl veröffentlichten Grenzflächenexperimente zeigten jedoch keine neue kristalline Phasenbildung an der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}$ Grenzfläche [147]. Dass der Grenzflächenwiderstand R_{Cat} sich bereits nach zwei Lade- und Entladevorgängen stabilisiert, kann eventuell auf eine kleine ungeordnete Schicht an der Grenzfläche zurückzuführen sein.

Um Effekte durch eine eventuelle Exfolierung der Na_xCoO_2 -Kathode vom Sc-Nasicon-Substrat auf die Impedanzspektren auszuschließen, wurde das Substrat nach dem Zyklieren zerbrochen und die Grenzfläche zwischen Na_xCoO_2 und Sc-Nasicon untersucht. Eine typische Querschnitts-REM-Aufnahme ist in Abb. 28a abgebildet. Die Aufnahme zeigt die homogene Na_xCoO_2 -Dünnschichtkathode mit einer Dicke von etwa 780 nm, die keine Anzeichen einer Exfolierung oder Entstehung von Hohlräumen während der Deposition aufweist. Entlang der gesamten Bruchkante war die Kathodenschicht in Kontakt mit dem Elektrolyten, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Anstieg des Grenzflächenwiderstandes R_{Cat} nicht auf mikrostrukturelle Effekte zurückzuführen ist, wie es oft in Compositelektroden der Fall ist [148]. Dass es an der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}$ -Grenzfläche zu keiner Interdiffusion der Elemente während der PLD-Deposition und dem anschließendem elektrochemischen Zyklieren kommt, wurde durch EDX-Mappings an der Grenzfläche untersucht. In Abbildung 28 (a) ist eine REM-Aufnahme der Grenzfläche zu sehen, in (b) die elementare Verteilung von Kobalt (grün) und Zirkonium (lila) und in (c) von Silizium (grün) und Scandium (lila). Aus der benötigten Anregungsenergie von 15 kV resultiert eine laterale Auflösung von etwa einem Mikrometer, wodurch es schwierig ist, eine eventuelle geringe Interdiffusion aus der Kathode in den Elektrolyten, oder umgekehrt, zu erkennen. In Übereinstimmung mit den Impedanz-, XRD- und XPS-Messungen kann auch durch die EDX-Messungen keine sich bildende Grenzflächenphase nachgewiesen werden.

5.6 Stabilität der Natriumanode mit Sc-Nasicon

Während der ersten Lade- und Entladezyklen fällt der Grenzflächenwiderstand R_{An} von 1157 auf 594Ω ($578 - 297 \Omega \text{cm}^2$) und entspricht bereits veröffentlichten Werten [20, 149]. Der Abfall des Widerstandes ist am wahrscheinlichsten mit dem manuellen Zusammenbau des

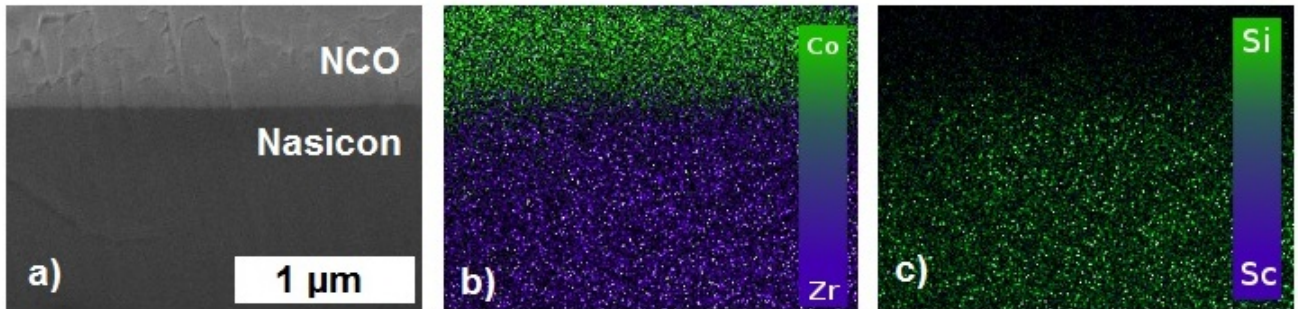


Abbildung 28: (a) Querschnitt-REM-Aufnahme und EDX-Mapping von (b) Kobalt, Zirkonium und (c) Silizium, Scandium and der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}$ Grenzfläche nach elektrochemischen Zyklieren.

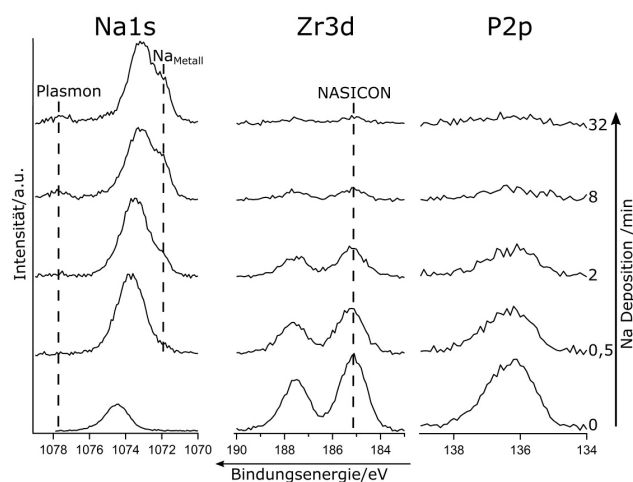


Abbildung 29: Entwicklung der Na1s, Zr3d und P2p XPS-Emissionen mit steigender Natrium-Depositionszeit. Die gestrichelte Linie zeigt die Position der Zr3d_{5/2}-Emission im Sc-Nasicon und im Na1s-Spektrum die Position des metallischen Natriums und des entsprechenden Plasmon-Peaks.

$\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus zu erklären, wobei die metallische Natriumanode bei Raumtemperatur auf das Sc-Nasicon gedrückt wird. Das Andrücken geschieht ohne weitere Kontrolle des verwendeten Drucks und kann daher zu unterschiedlich gutem Kontakt der beiden Materialien führen. Während des Zyklierens kommt es zum „Stripping and Plating“ des Natriummetalls, wodurch sich der Kontakt mit jedem Zyklus verbessert.

Eine alternative Erklärung könnte die Bildung einer Grenzflächenphase sein, die sich im Sinne einer SEI positiv auf den Grenzflächenwiderstand R_{An} auswirkt. Die Grenzfläche zwischen Natrium und Sc-Nasicon wurde von Conrad Guhl mittels XPS untersucht [32], wobei das Natrium sukzessive auf das Sc-Nasicon-Substrat aufgedampft wurde. Die XPS-Spektren in Abhängigkeit der Evaporationszeit des Natriums sind in Abbildung 29 abgebildet. Die Experimente zeigten keine chemische Reaktion zwischen dem Sc-Nasicon und dem metallischen Natrium. Das zu Beginn gemessene Na 1s-Signal bei 1074 eV entspricht der Bindungsenergie des Natriums in der

Sc-Nasicon-Struktur [147]. Mit fortschreitender Natriumabscheidung entwickelt sich eine zweite Komponente im Na 1s-Emissionsspektrum bei 1072 eV sowie ein Plasmon-Signal bei 1078 eV, die beide dem metallischen Natrium zugeordnet werden können. Die Bindungsenergien der Zr 3d- und P 2p-Zustände bleiben unverändert über die gesamte Evaporationszeit, was für einen stabilen chemischen Zustand der beiden Elemente spricht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das verwendete Sc-Nasicon bei Standardbedingungen chemisch stabil gegenüber metallischem Natrium ist. Die Intensität der Zr 3d_{5/2}- (185.1 eV) und Zr 3d_{3/2}- (187.5 eV) sowie der P 2p-Zustände (136.1 eV) nimmt mit zunehmender Natriumdicke, aufgrund der begrenzten Signaltiefe der XPS-Messung ab.

5.7 Abnahme der Kapazität

Die beobachtete Abnahme der spezifischen Kapazität von 25% innerhalb der ersten 100 Lade- und Entladezyklen ist bei gleichzeitiger Abnahme des internen Zellwiderstandes ungewöhnlich. Eine Verringerung der Kapazität durch die Zersetzung des Na_xCoO₂-Kathodenmaterials ist unwahrscheinlich, da die gemachten XRD-Messungen keine Hinweise auf die Bildung von Kobaltoxid oder anderer Zerfallsprodukte geben. Die homogene Struktur, die in den Querschnitts-REM-Aufnahmen zu sehen ist, spricht gegen eine mechanische Isolierung einzelner Na_xCoO₂-Körner durch deren Ausdehnung und Kontraktion während des Zyklierens. Da auch keine chemischen Reaktionen an den Grenzflächen mit der Kathode und Anode nachgewiesen werden konnten, ist es am wahrscheinlichsten, dass die Abnahme der Kapazität mit einer Phasenumwandlung der O3-Na_xCoO₂-Kathode in Verbindung steht.

Durch das große Potentialfenster zwischen 2.0 und 4.2 V konnte zwar die Stabilität des Sc-Nasicon in diesem Bereich gezeigt werden, jedoch wurde die Na_xCoO₂-Kathode bis an die Stabilitätsgrenze deinterkaliert. Durch die hohe Deinterkalation des Na_xCoO₂ zwischen $x = 1$ und 0.35 konnte eine maximale spezifische Kapazität von 150 mA h g⁻¹ erreicht werden. Durch das Zyklieren bis zu 4.2 V ändert sich die ursprüngliche Struktur des Na_xCoO₂ von der O3-Phase über die isomeren O'3-, P3- und P'3-Phasen, was zu einer Abnahme der Akkukapazität führt [38, 150]. Die nach dem Zyklieren durchgeführten XRD-Messungen (Abb. 33) zeigen die Phasenumwandlung der ursprünglichen O3-Phase in die monoklin-verzerrte P'3-Phase mit einem Natriumgehalt von $x = 0.6$ [38, 151]. Der beobachtete Kapazitätsverlust von 20 % auf 118 mA h g⁻¹ innerhalb der ersten 30 Lade- und Entladezyklen entspricht denselben 20 % Kapazitätsverlust, der durch den reduzierten Na_xCoO₂ Interkalationsbereich der P'3-Phase hervorgerufen wird. Im Gegensatz zur O3-Phase kann diese nur bis $x = 0.8$ entladen werden [152].

6 P2-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Dünnschicht-Modellzellen

6.1 Phasenbestimmung der P2-Na_xCoO₂-Kathode

Zur kristallographischen Charakterisierung der Na_xCoO₂-Kathoden wurden XRD-Messungen vor und nach dem Zyklieren der Na_xCoO₂-Dünnschichtkathoden auf dem Sc-Nasicon-Substrat gemacht (Abb. 30a). Alle mit einem Sternchen (*) markierten Intensitätsmaxima werden dem Sc-Nasicon zugeordnet und bleiben sowohl nach der Na_xCoO₂-Deposition als auch nach dem Zyklieren konstant [20]. Das Diffraktogramm der nicht-annealten Kathode (schwarz) zeigt eine geringe Intensität des 002 Na_xCoO₂-Reflex, der aus mindestens zwei überlappenden Peaks bei $2\Theta = 16.16^\circ$ und 16.5° besteht. Die überlappenden Intensitätsmaxima sind auf eine inhomogene Natriumverteilung in der Na_xCoO₂-Kathode zurückzuführen, die zwischen $0.65 < x < 0.83$ schwankt [26]. Während des Zyklierens nimmt die Breite des Peaks ab und seine Intensität zu, was als eine Homogenisierung des Natriumgehalts interpretiert werden kann. Dass eine solche Homogenisierung durch das elektrochemische Laden und Entladen induziert wird, spricht dafür, dass die Na_xCoO₂ Körner im Ausgangszustand nach der Deposition voneinander isoliert sind, sodass keine Natriumionen die Korngrenzen überwinden können. Durch das Fließen des angelegten Stroms könnte die nötige Energie aufgebracht werden, um den Korngrenzwiderstand zu überwinden und eine einheitlich Natriumverteilung zu initiieren. Ein solcher „Aktivierungs“-Mechanismus kann auch den Anstieg der Entladekapazität des Akkus von 59 auf 124 mA h g^{-1} innerhalb der ersten 100 Lade- und Entladezyklen erklären, während die Überspannung des Akkus konstant bleibt. In den Impedanzspektren der nicht-annealten Na_xCoO₂-Kathode zeigt sich eine solche Verbesserung der Natriumdifffusion durch die Änderung des niederfrequenten offenen Halbkreises zu einem geschlossenen Halbkreis nach 100 Zyklen (Abb. 32a) [153].

Die erhöhte Kristallinität der Na_xCoO₂-Kathode nach dem Annealing bei 700°C zeigt sich im Röntgendiffraktogramm (Abb.30a, rot) durch einen Anstieg der 002- und 004- Reflexe bei $2\Theta = 16.25^\circ$ und 32.75° . Die gemessenen 2Θ -Winkel entsprechen einem Na_xCoO₂-Natriumgehalt von $x = 0.71$, in guter Übereinstimmung mit dem aus den XPS-Spektren ermittelten Wert von $x = 0.74$ (Abb. 33a und 33b).

6.2 Elektrochemisches Verhalten

Die P2-Na_xCoO₂-Phase wird in vielen Publikationen als Alternative zur O3-Phase diskutiert. Dabei steht insbesondere die höhere Zyklenstabilität und bessere Energieeffizienz im Vordergrund [154]. Im Vergleich zur O3-Phase ist die spezifische Kapazität der P2-Phase im Potentialfenster zwischen 2.0 und 4.2 V um etwa 7% auf 140 mA h g^{-1} verringert. In Flüssigelektrolyt-Akkus wurde für die P2-Na_xCoO₂-Phase eine maximale Kapazität von 107 mA h g^{-1} erreicht. Außerdem konnte der Akku aufgrund der chemischen Instabilität des Flüssigelektrolyten nur bis 3.8 V geladen werden [154], woran der Vorteil eines größeren Potentialfensters bei der Verwendung von Festkörperelektrolyten sichtbar wird.

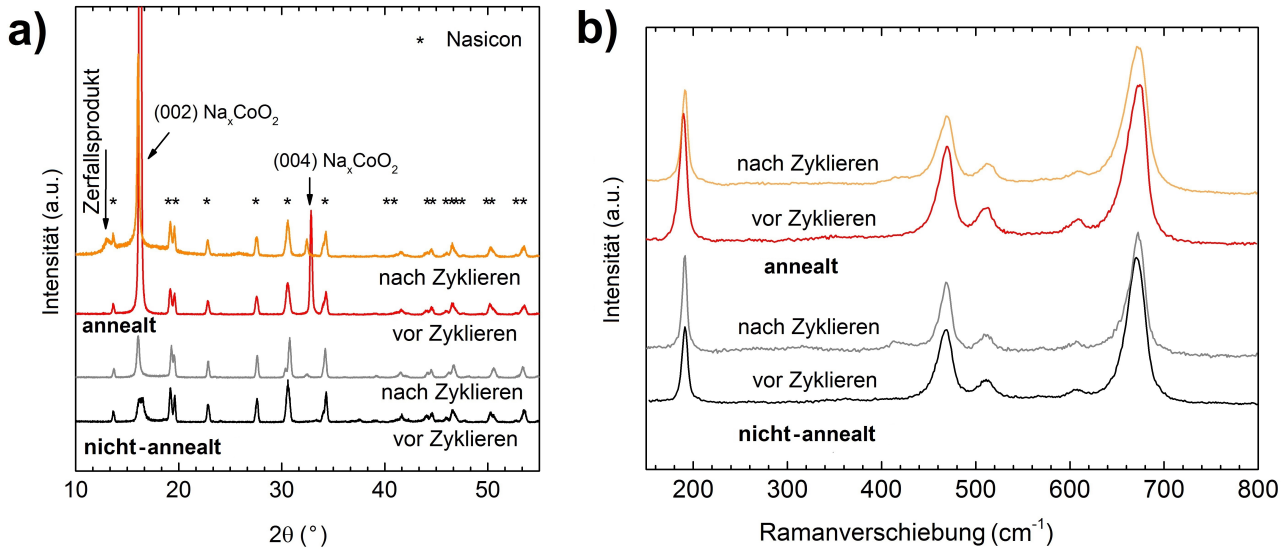


Abbildung 30: (a) XRD und (b) Raman Messungen an der nicht-annealten und annealten P2- Na_xCoO_2 -Kathode vor (schwarz und grau) und nach dem elektrochemischen Zyklieren (rot und orange).

Die P2- Na_xCoO_2 -Phase kristallisiert während der PLD-Abscheidung bei einer Temperatur von 550 °C. Ein anschließendes Annealing bei 700 °C erhöht zusätzlich die Kristallinität und Texturierung der Dünnschichtkathode, wodurch eine Optimierung der Entladeraten, der Kapazität und Zyklenstabilität erreicht werden soll [16]. Um den Einfluss des Annealings zu untersuchen, werden im Folgenden zwei Akkus mit jeweils einer bei 550 °C gewachsenen P2- Na_xCoO_2 -Kathode diskutiert, von der eine zusätzlich bei 700 °C für 15 min bei 400 mbar Sauerstoffpartialdruck annealed wurde.

Abbildung 31a zeigt die spezifischen Entladekapazitäten der Akkus mit moderat- (schwarz) und hoch- (rot) kristallinen P2- Na_xCoO_2 -Kathoden über 800 Lade- und Entladezyklen. Die Entladekapazität der moderat kristallinen (nicht-annealten) Kathode beträgt im ersten Entladezyklus 59 und im Hundertsten 124 mAh g^{-1} bei einem Entladestrom von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ (0.2C). Dies entspricht etwa 88% der theoretischen Kapazität zwischen 2.0 und 4.2 V. Bei Entladeströmen von 16, 32 und $64 \mu\text{A cm}^{-2}$ nimmt aufgrund des inneren Widerstandes des Akkus die entnommene Kapazität von 107 auf 79 und 44 mAh g^{-1} ab. Insgesamt nimmt die Kapazität des Akkus zwischen dem hundertsten und sechshundertsten Zyklus um 8% ab und zeigt damit eine hohe Zyklenstabilität. Im Gegensatz zu der moderat kristallinen Kathode zeigt die hochkristalline (annealt) P2- Na_xCoO_2 -Kathode einen starken Abfall der Entladekapazität von 120 auf 9 mAh g^{-1} innerhalb von 200 Lade- und Entladezyklen. Aus der Analyse der Überspannung ergibt sich, dass der Unterschied der Entladekapazitäten in der Entwicklung des inneren Widerstandes liegt (Abb. 31b). Während die Überspannung des Akkus mit der moderat-kristallinen Kathode stabil bei etwa 190 mV liegt, steigt diese im Akku mit hoch-kristalliner Kathode von 100 auf 890 mV an. Ein solcher Anstieg des inneren Widerstandes wurde auch durch Wang et al. [16] beobachtet

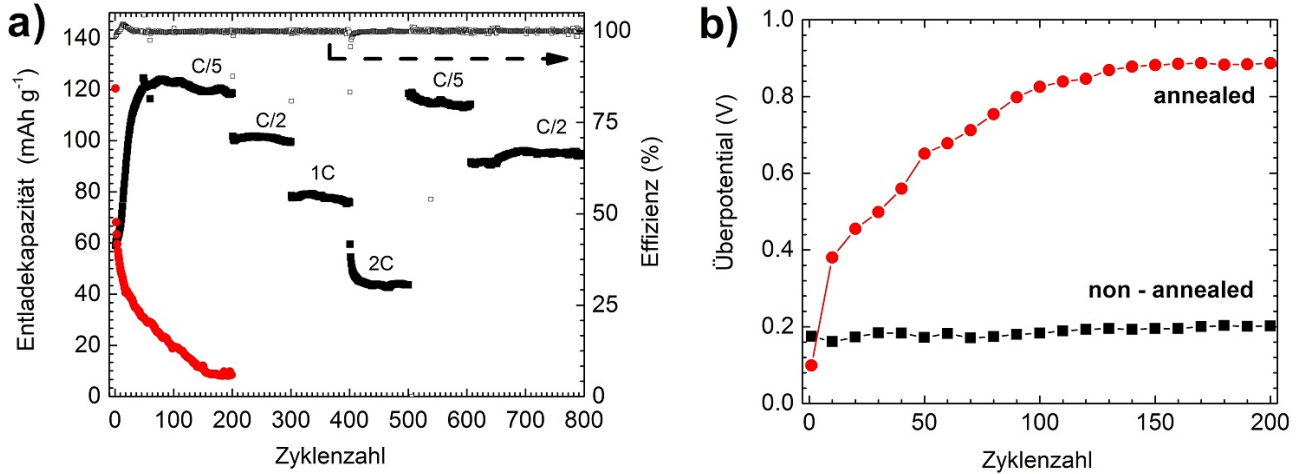


Abbildung 31: (a) Spezifische Entladekapazität und Coulombsche Effizienz von P2-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Akkus und die (b) Entwicklung des Überpotentials bestimmt aus dem Spannungsabfall des Akkus bei Abschalten des Ladestroms. (Vgl. 24b)

Tabelle 4: Innere Widerstände R_{bulk} , R_{GB} und R_{SE} der P2-Na_xCoO₂/Sc-Nasicon/Na-Akkus mit verschiedenen annealten Kathoden. Die Widerstände wurden aus Simulationen mit einem äquivalenten Schaltkreis bestehend aus $R_{\text{bulk}} - R_{\text{GB}}/CPE_{\text{GB}} - R_{\text{An}}/CPE_{\text{An}} - R_{\text{Cat}}/CPE_{\text{Cat}}$ berechnet. In Übereinstimmung mit den Referenzen [20, 58] kann die Summe aus R_{bulk} und R_{GB} als Widerstand des Sc-Nasicon R_{SE} interpretiert werden.

| Zyklus | Nicht-annealt (Ω) | | | | | annealt (Ω) | | | | |
|--------|----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | R_{bulk} | R_{GB} | R_{SE} | R_{An} | R_{cat} | R_{bulk} | R_{GB} | R_{SE} | R_{An} | R_{Cat} |
| 1 | 41 | 834 | 875 | 1144 | – | 130 | 961 | 1091 | 189 | 1726 |
| 100 | 114 | 697 | 821 | 152 | 21869 | 22 | 3351 | 3373 | – | 88181 |
| 200 | 114 | 931 | 1045 | 79 | 24064 | 30 | 4572 | 4602 | – | 161150 |
| 400 | 111 | 777 | 888 | 106 | 29826 | | | | | |
| 600 | 107 | 713 | 820 | 53 | 25800 | | | | | |

und dem Grenzflächenwiderstand zwischen Kathode und Festkörperelektrolyt zugeschrieben. Jedoch war dieser Effekt besonders bei amorphen und schwach-kristallinen Li_xCoO₂-Kathoden dominant.

6.3 Innere Zellwiderstände

Um die verschiedenen inneren Widerstände zu differenzieren, die zur Überspannung des Akkus beitragen, wurden Impedanzmessungen nach verschiedenen Lade- und Entladezyklen ausgeführt (Abb. 32a). Die verschiedenen Frequenzbereiche wurden wie in Kapitel 5.3 dem Festkörperelektrolyt ($RCPE_{\text{SE}}$, hohe Frequenzen), der Sc-Nasicon/Na-Grenzfläche ($RCPE_{\text{An}}$, mittlere Frequenzen) und der Na_xCoO₂/Sc-Nasicon-Grenzfläche ($RCPE_{\text{Cat}}$, niedrige Frequenzen) zugeordnet [11, 137–140]. Die Ergebnisse der Anpassungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

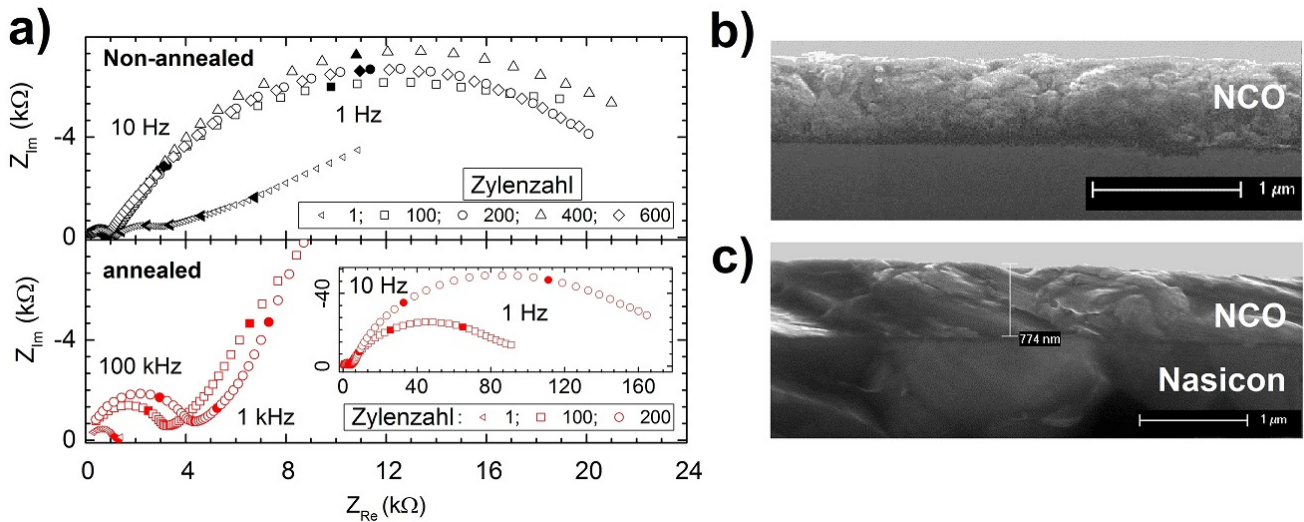


Abbildung 32: (a) Nyquist-Plots der $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}/\text{Na}$ -Akkus mit nicht-annealten, moderat kristallinen (oben) und annealten, hoch-kristallinen (unten) $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ -Kathoden, nach 1, 100, 200, 400 und 600 Lade- und Entladezyklen. Die Halbkreise bei hohen Frequenzen (100 kHz) entsprechen dem Widerstand des Sc-Nasicon-Substrates (R_{SE}) und die bei niedrigen Frequenzen der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}$ Grenzfläche (R_{Cat}). Im Fenster ist der volle Nyquist-Plot dargestellt. Querschnitts-REM-Aufnahmen der $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon}$ -Grenzfläche im (b) nicht-annealten und (c) annealten Zustand nach dem Zyklieren.

Akkus mit einer geringen Kristallinität Na_xCoO_2 -Kathode (Abb. 32a, schwarz) zeigen nach dem ersten Entladen innere Widerstände von $R_{SE} = 875 \Omega$ und $R_{An} = 1144 \Omega$. R_{Cat} kann aufgrund des offenen Halbkreises bei niedrigen Frequenzen nicht quantifiziert werden. Der dem Sc-Nasicon zugeschriebene Widerstand R_{SE} ist etwa fünf mal geringer als bei Akkus mit $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ -Kathode und bleibt über 600 Zyklen konstant. Die höheren Depositionstemperaturen von 550°C bei der Kathodenabscheidung könnten einen positiven Effekt auf die durch das Polieren erhöhten Impedanzen haben.

Der Grenzflächenwiderstand des Sc-Nasicon mit der Anode R_{An} ist vergleichbar mit dem in Akkus mit $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ -Kathode. Nach 100 Zyklen nimmt der Grenzflächenwiderstand von 1144Ω auf 152Ω ab und folgt damit dem gleichen Verhalten wie in Akkus mit $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ -Kathode. In den nachfolgenden Zyklen bleibt R_{An} im Rahmen der Fehlertoleranz konstant. Der Grenzflächenwiderstand zwischen dem Sc-Nasicon und der Na_xCoO_2 -Kathode R_{Cat} ist im Vergleich zu Akkus mit $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ -Kathode um mindestens 2 Größenordnungen größer. Nach den ersten 100 Zyklen liegt R_{Cat} bei $21\,869 \Omega$ und steigt in 500 Zyklen auf $25\,800 \Omega$ an.

Während die Gesamtimpedanz des nicht-annealten Akkus über 500 Zyklen nahezu konstant bleibt, steigt sie im Akku mit einer annealten Kathode innerhalb der ersten 200 Zyklen von 3006Ω auf $165\,752 \Omega$ stark an. Der Anstieg von R_{Cat} macht den größten Anteil der Impedanz aus, während der Anteil von R_{SE} nur von 1091Ω auf 4602Ω ansteigt.

Der drastische Anstieg von R_{Cat} deutet auf die Bildung einer Grenzflächenphase hin, was im Folgenden genauer untersucht wird. Der mit der Bildung einer solchen Grenzflächenphase verbundene Anstieg der Überspannung auf 890 mV entspricht einem inneren Zellwiderstand von 222 k Ω und ist in Übereinstimmung mit der gemessenen Impedanz. Durch die große Überspannung verringert sich das effektive Potentialfenster, in dem der Akku zyklert wird von theoretisch möglichen 2.0 - 4.2 V auf 2.9 - 3.3 V. Dadurch reduziert sich die Kapazität des Akkus auf 9 mAh g⁻¹.

Um auszuschließen, dass der Anstieg von R_{Cat} durch spannungsinduzierte Risse und Exfolierungen in der Na_xCoO₂-Kathode begründet ist [16], wurden Querschnitt-REM-Aufnahmen von der Na_xCoO₂/Sc-Nasicon-Grenzfläche nach dem Zyklieren gemacht (Abb. 32b und 32c). Beide Querschnitte zeigen keine Brüche oder Ablösungen der Kathode vom Sc-Nasicon-Substrat. Die Mikrostruktur der bei 550 °C gewachsenen Na_xCoO₂-Kathode ist vergleichbar mit einer bei 600 °C annealten Li_xCoO₂-Kathode, die über 1000 Zyklen ge- und entladen wurde [19].

6.4 Grenzflächenphasenbildung zwischen P2-Na_xCoO₂ und Sc-Nasicon

Das Röntgendiffraktogramm nach dem Zyklieren des Akkus mit annealter Kathode in Abb. 30a (orange) zeigt die Bildung eines Beugungsreflexes bei $2\Theta = 13.0^\circ$. Der Beugungswinkel ist identisch mit dem (111) Reflex von Na₄SiO₄ [155], und deutet auf die Bildung einer kristallinen Grenzflächenphase während des elektrochemischen Zyklierens. Der sich zusätzlich bildende Untergrund zwischen $2\Theta = 10^\circ$ und 20° könnte außerdem auf die Bildung einer amorphen Phase hindeuten.

Zur weiteren Verifizierung einer sich bildenden Na₄SiO₄-Phase wurden Raman-Messungen vor und nach dem Zyklieren der Akkus an den Na_xCoO₂-Kathoden durchgeführt (Abb. 30b). Die Ramanspektren zeigen die charakteristischen fünf Ramanmodi der P2-Phase bei 191.2, 468.2, 511.1, 607.9 und 670.4 cm⁻¹ in der moderat- und hoch-kristallinen Na_xCoO₂-Kathode [64]. Die Positionen der Raman-Maxima bleiben in allen vier Spektren unabhängig vom Annealing oder dem Zyklieren konstant. Daher ist anzunehmen, dass der Großteil der Na_xCoO₂-Kathode in allen Fällen stabil ist. Nach dem Zyklieren zeigt sich ein kleiner zusätzlicher Peak bei 413 cm⁻¹ sowohl in der moderat- als auch in der hoch-kristallinen Kathode. Die Position des Peaks liegt im Bereich von Literaturwerten, die mit der Na₄SiO₄-Phase assoziiert sind [156] und ergänzt die XRD-Daten.

Da die Eindringtiefe des verwendeten 633 nm-Lasers im Bereich der Kathodenschichtdicke von 780 nm liegt, lässt die geringe Intensität des Peaks darauf schließen, dass der Ursprung an der Grenzfläche zum Sc-Nasicon liegen könnte. Jedoch ist die Identifizierung der möglichen Na₄SiO₄-Phase aufgrund der nur geringen Anzahl an Ramanmodi und Beugungsreflexen nicht eindeutig möglich. In Anbetracht der Entwicklung der Impedanzen und des starken Anstiegs des Grenzflächenwiderstandes zwischen dem Sc-Nasicon und dem Na_xCoO₂ ist es jedoch wahrscheinlich, dass es zu einer Grenzflächenphase kommt. Diese führt zu einem Anstieg des inneren

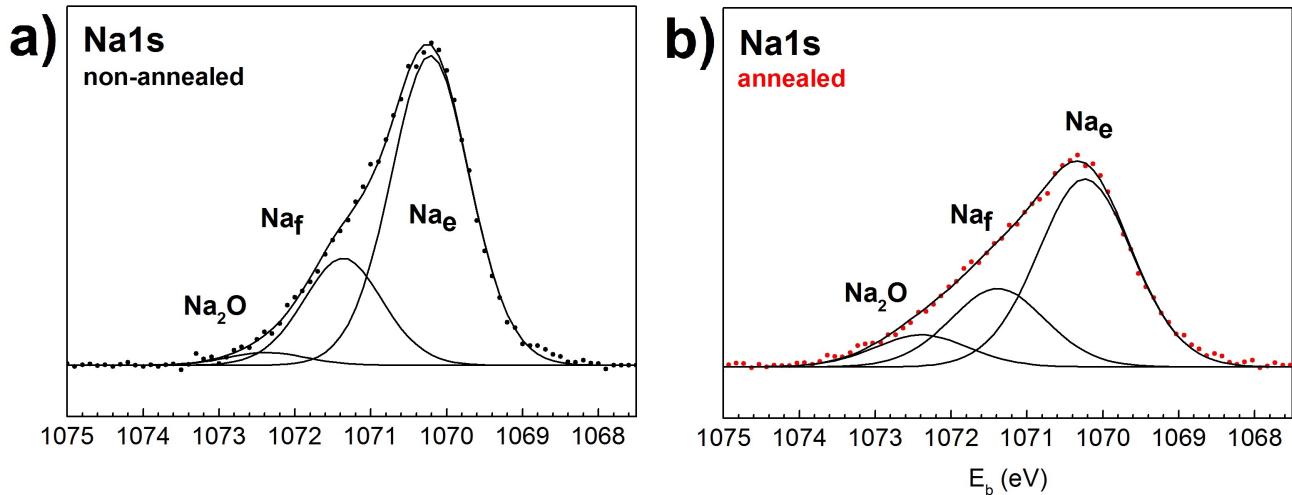


Abbildung 33: (a) Na 1s-Emission der Na_xCoO_2 -Kathode nach der Abscheidung bei 550 °C und 0.01 mbar O_2 sowie (b) nach dem Annealing bei 700 °C und 400 mbar O_2 . Das mit Na_e (edge sharing) beschriftete Maximum entspricht einem Natriumion, das mit sechs CoO_6 Oktaedern verbunden ist und das mit Na_f (face sharing) beschriftete, einem Natriumion zwischen zwei CoO_6 Oktaedern.

Zellwiderstands, was wiederum die Reduktion der Akkukapazität von 120 auf 9 mA h g^{-1} verursacht.

6.5 Möglicher Einfluss der Sauerstoffstöchiometrie

Von $Na_xCoO_{2-\delta}$ weiß man, dass die Sauerstoff-Stöchiometrie einen starken Effekt auf die Langlebigkeit des Akkus hat. Die Erhöhung des Sauerstoffdefizits von $\delta = 0.004$ auf 0.073 reduziert die Akkukapazität dadurch, dass durch die Sauerstofffehlstellen ungebundene Elektronen entstehen, die die positiven Ladungsträger teilweise kompensieren [79]. Mittels XPS-Messungen wurde die Stöchiometrie der $Na_xCoO_{2-\delta}$ Dünnschichtkathode bestimmt. Die Auswertung der Na 1s-, Co p_{3/2}- und O 2s-Emissionen ergab eine Zusammensetzung nach der Deposition von $Na_{0.92}CoO_{1.92}$ und $Na_{0.97}CoO_{2.35}$ nach dem Annealing. Der Fehler der XPS-Messung wird mit maximal 1.5 Prozent angegeben. Der Anstieg der Natrium- und Sauerstoffmenge kann durch die Entstehung von Na_2O erklärt werden. Während des Annealings diffundiert das Natrium an die Kathodenoberfläche und reagiert dort mit dem vorhandenen Sauerstoff, wodurch die Stöchiometrie um die entsprechende Na_2O -Menge korrigiert werden muss. Die korrigierten Stöchiometrien entsprechen $Na_{0.86}CoO_{1.86}$ und $Na_{0.74}CoO_{2.07}$.

Die Korrektur wurde auf Grundlage einer qualitativen Analyse der Na 1s-Spektren vorgenommen. Hierzu wurde das Spektrum mit drei Komponenten angepasst. Dabei entspricht die erste Bindungsenergie ($Na_e = 1070.2 \text{ eV}$) einem Natriumion in der Na_xCoO_2 -Struktur, das mit sechs CoO_6 Oktaedern verbunden ist. Die zweite Komponente ($Na_f = 1071.4 \text{ eV}$) entspricht einem Natriumion zwischen zwei CoO_6 -Oktaedern [157] und die dritte Komponente entspricht Natrium, das in Na_2O gebunden ist (1072.4 eV) [158]. Die Korrektur zeigt, dass durch das Annealing

der Na_xCoO_2 -Dünnschicht bei 400 mbar Sauerstoffpartialdruck, das ursprüngliche Sauerstoffdefizit ausgeglichen wird und dadurch die Akkukapazität eigentlich positiv beeinflusst werden sollte [79]. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die positiven Auswirkungen durch die Bildung einer Grenzflächenphase überlagert werden.

6.6 Operando-Raman und XRD-Messungen zur Untersuchung der Phasenstabilität

Durch Operando-Raman-Messungen können zusätzliche Informationen über die Struktur der Na_xCoO_2 -Kathoden und deren Stabilität bei verschiedenen Natrium-Interkalationsgehalten gewonnen werden [159, 160]. Bisherige Raman-Studien an Schichtgitteroxidkathoden mit verschiedenen Alkali-Gehalten wurden durchgeführt, indem entweder verschiedene Zusammensetzungen direkt synthetisiert wurden [161] oder indem die Kathode chemisch [162] bzw. elektrochemisch deinterkaliert wurde [159]. Zur elektrochemischen Deinterkalation muss das Aktivmaterial zusätzlich mit Acetylene-Schwarz und einem fluoridhaltigem Binder versetzt werden, um dann mit einem Flüssigelektrolyten zu einer vollen Batterie zusammengesetzt zu werden. Die Batterie kann dann geladen und der Alkaligehalt sehr genau definiert werden. Nach jedem Ladeschritt muss die Batterie auseinander gebaut, mit 1,2-Dimethoxyethan (DME) gewaschen und getrocknet werden. Eine Weiterentwicklung war es, Li_xCoO_2 -Dünnschichten auf einem Goldsubstrat abzuscheiden und diese in einer luftdichten in-situ-Zelle zu untersuchen. Zum Deinterkalieren wurde die Dünnschicht mit Flüssigelektrolyt versetzt und möglichst eng an das Saphirfenster gepresst. Dadurch ließ sich die Zelle zyklieren, jedoch enthielten die Messungen Ramanschwingungen, die dem Elektrolyten zuzuordnen sind [163].

Als Weiterentwicklung wurden in dieser Arbeit die Ramanmessungen an $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Sc-Nasicon/Na}$ -Akkus durchgeführt, die in einem Operando-Probenhalter (vgl. Kapitel 4.1.5) eingebaut waren, der es erlaubt die reine Kathode zu untersuchen. Die Ausgangstöchiometrie von $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_{2.07}$ wurde mittels XPS bestimmt. Der Akku wurde zunächst auf 3.8 V geladen und dort im potentiostatischen Modus gehalten, bis der Stromfluss unter 200 nA sank, sodass eine maximale Natriuminterkalation angenommen werden kann. Die erste Messung bei 3.8 V erfolgte während des Ladens und alle folgenden Messungen während des Entladens. Die Operando-Messungen zeigen zum ersten Mal ausschließlich die Ramanverschiebungen in Abhängigkeit des Natriuminterkalationsgrades ohne überlagernde Signale durch Flüssigelektrolyte oder Kathodenbeimischungen. Die erhaltenen Ramanspektren einer Na_xCoO_2 -Kathode in Abhängigkeit der Zellspannung sind in Abbildung 34a dargestellt. Die angegebenen Spannungen entsprechen dabei der Zellspannung, die zu Beginn jeder einzelnen Ramanmessung bestimmt wurde. Da der Akku über 8 Stunden mit $4\mu\text{A cm}^{-2}$ entladen wurde, kann die Änderung der Zellspannung während der 90 sekundigen Messzeit als vernachlässigbar angenommen werden.

Der vollständig geladene Akku zeigt die charakteristischen Peaks der hexagonalen P2- Na_xCoO_2 -Phase bei 195 cm^{-1} (E_{1g}), 469 cm^{-1} (E_{2g}), 511 cm^{-1} (E_{2g}), 606 cm^{-1} (E_{2g}) und 673 cm^{-1} (A_{1g}), die mit anderen Messungen identisch sind (vgl. Abb. 30). Die Zuordnung der

Peaks zu den entsprechenden Schwingungsmodi ist nach ausführlicher Diskussion in Kapitel 3.2.4 auf Seite 17 erfolgt. Die Peaks bei 310 und 415 cm^{-1} zeigen keine Verschiebung des Ramanpeaks und sind daher unabhängig vom Interkalationsgrad der Na_xCoO_2 -Schicht. Da die absoluten Werte der Ramanmodi denen der Na_4SiO_4 -Phase ähnlich sind, ist es naheliegend, dass sie auf die Bildung einer Grenzflächenphase zurückzuführen sind (Kapitel 6.4 S.65). Nach den Referenzen [46,66] beinhalten die A_{1g} - und E_{1g} -Modi ausschließlich Bewegungen von Sauerstoffatomen und die E_{2g} -Modi vermutlich die Bewegung von Sauerstoff- und Natriumatomen. Die Bewegungen der Kobaltatome sind aus Symmetriegründen nicht ramanaktiv.

Die quantitative Verschiebung der Ramanpeaks in cm^{-1} mit zunehmendem Natriumgehalt beim Entladen des Akkus ist in Abb. 34b gezeigt. Dabei zeigt sich eine Verschiebung in unterschiedlicher Ausprägung für alle fünf Modi, wobei die Intensität von E_{2g} (606 cm^{-1}) zu gering ist und daher nicht quantitativ ausgewertet wurde. Im Allgemeinen nimmt die Verschiebung für alle Modi zunächst mit sinkender Spannung von 3.8 auf 2.7 V zu und sinkt ab etwa 2.3 V wieder auf den Ausgangswert bei 3.8 V ab. Ihre maximale Verschiebung erreichen alle Modi zwischen 2.7 V und 2.3 V , was einem Natriumgehalt zwischen $0.85 > x > 0.65$ entspricht. Die stärkste Verschiebung um 11 cm^{-1} zu höheren Frequenzen zeigt der A_{1g} -Modus und in abnehmender Reihenfolge die E_{2g} -Modi ($6\text{--}8\text{ cm}^{-1}$) und der E_{1g} -Modus (5 cm^{-1}). Die beobachteten Verschiebungen zeigen, dass alle Schwingungsmodi durch den Natriumgehalt zwischen den CoO_2 -Schichten beeinflusst werden. Das der A_{1g} -Modus dabei am stärksten beeinflusst wird, lässt sich durch seine Schwingungsrichtung parallel zur c -Achse erklären (Abb. 35) [66]. In c -Richtung verkleinert sich die kristallographische Einheitszelle mit steigendem Natriumgehalt um 3.7% [26]. Damit wird der Schwingungsbereich der mit dem A_{1g} -Modus verbundenen Sauerstoffatome verkürzt und deren Schwingungsfrequenz erhöht. Dies zeigt sich dann wiederum in der beobachteten Verschiebung um 11 cm^{-1} zu höheren Frequenzen.

Der E_{1g} -Modus beinhaltet ebenfalls ausschließlich die Bewegung von Sauerstoffatomen, aber senkrecht zur kristallografischen c -Achse. Im Interkalationsbereich zwischen $x = 0.95\text{--}0.6$ verkleinert sich die in-plane Co-Co-Bindungslänge nur um 2% [48], weshalb sich die Änderung des Natriumgehalts nur schwach auf die Schwingung der zwischen den Kobaltatomen liegenden Sauerstoffatome auswirkt. Dies zeigt sich auch in der geringen Verschiebung des E_{1g} -Peaks um maximal 5 cm^{-1} . Die drei E_{2g} -Schwingungsmodi liegen in der gleichen Schwingungsebene senkrecht zur c -Achse, beinhalten aber noch eine Natriumbewegung zusätzlich zur Sauerstoffbewegung. Durch die beteiligten Natriumionen erscheint eine höhere Sensitivität zum Natriumgehalt logisch, wodurch die E_{2g} -Modi eine stärkere Verschiebung des Ramanpeaks als der E_{1g} -Modus aufweisen.

Durch zusätzliche Operando-XRD-Messungen (Abb. 34c) zeigt sich die Verlängerung der c -Achse der Na_xCoO_2 -Kathode mit steigendem Potential und verifiziert die Deinterkalation von Natrium. Im Detail zeigt sich, dass die Verschiebung des Beugungswinkels von 17 bis 16.2° nicht kontinuierlich verläuft, sondern die Halbwertbreite der Beugungsreflexe sich in Abhängigkeit des

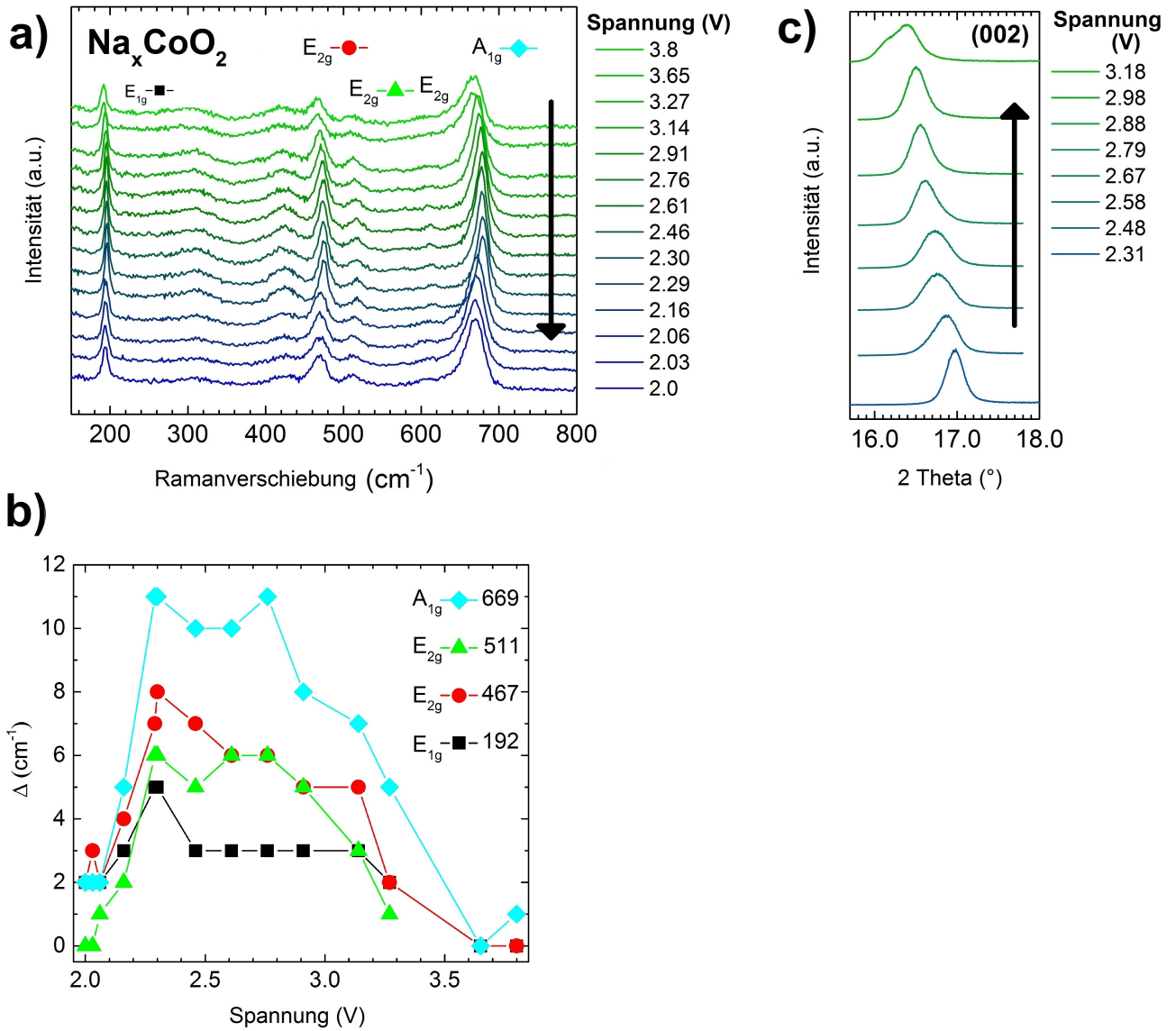


Abbildung 34: (a) Operando-Raman-Messungen an einer P2-Na_xCoO₂-Kathode während des Entladens bei 4 μA cm⁻². Die angegebenen Spannungen entsprechen denen zu Beginn jeder 90 sekundigen Messperiode. (b) Verschiebung der Peaks in Δ(cm⁻¹) relativ zu ihrem Ausgangswert bei 3.8 V in Abhängigkeit der Akkuspannung (c) XRD-Messungen bei zunehmenden Ladezuständen an hoch-texturiertem P2-Na_xCoO₂. Die Messungen wurden nach einer 20-minütigen Ruhephase im OCV durchgeführt.

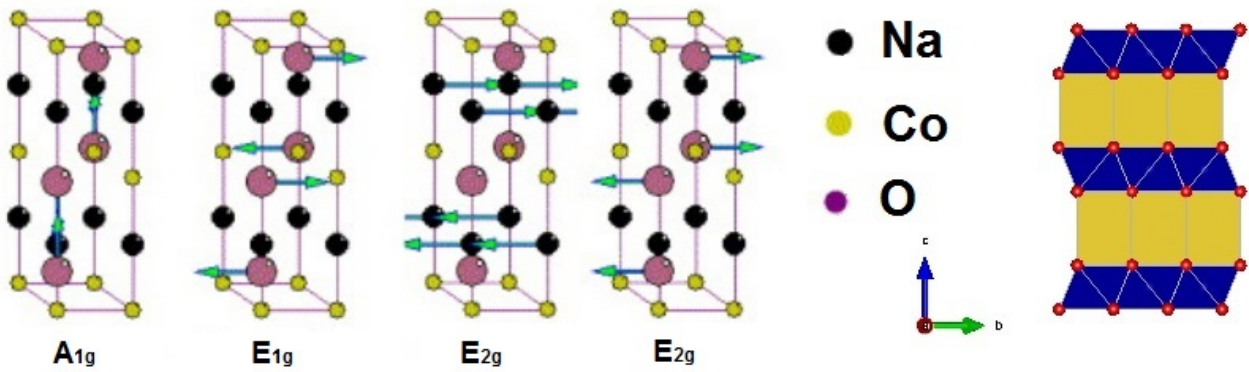


Abbildung 35: Vibrationsmodi in P2- Na_xCoO_2 nach [66].

Ladezustandes verändert. Diese ist in Übereinstimmung mit detaillierten Untersuchungen von Berthelot et al. [26], die zeigten, dass sich die Länge der c -Achse der P2- Na_xCoO_2 -Phase für bestimmte Natriumgehalte kontinuierlich oder sprunghaft verändert. Das sprunghafte Verhalten wurde auf verschiedene, energetisch begünstigte, Anordnungen der Natriumionen zurückgeführt [45]. Der beobachtete kontinuierliche Übergang entspricht dabei dem Bereich der größten Ramanpeak-Verschiebungen zwischen 2.3 und 2.6 V.

In Abbildung 36a sind die Ramanspektren einer nicht annealten und daher sauerstoffdefizitären $\text{Na}_x\text{CoO}_{1.92}$ -Kathode zwischen 2.0 und 3.77 V dargestellt. In voll geladenem Zustand bei 3.77 V sind fünf Ramanmodi bei 193, 470, 512, 609 und 672 cm^{-1} zu sehen, die der P2- Na_xCoO_2 -Phase entsprechen [64]. Mit zunehmender Entladung des Akkus, also zunehmenden Natriumgehalt in der Kathode, nimmt die Intensität aller fünf Maxima kontinuierlich ab, bis sie bei einer Spannung von 2.22 V vollständig verschwinden. Die Intensitätsabnahme kann dabei durch eine zunehmende elektrische Leitfähigkeit der Na_xCoO_2 -Schicht hervorgerufen werden, wodurch die Eindringtiefe des Lasers reduziert wird [64, 164] und/oder durch eine zunehmende Auflösung der Kristallordnung als Resultat einer Phasenumwandlung. Die Spannung von 2.3 V (gestrichelte Linie) entspricht einem Natriumgehalt von $x = 0.89$ der P2- Na_xCoO_2 -Kathode. Ab dieser Spannung ist eine weitere Interkalation von Natrium nicht mehr energetisch günstig. Daher pendelt sich die Zellspannung auch bei weiterer gezwungener Interkalation wieder bei ungefähr 2.3 V ein, sobald der Ladestrom abgestellt wird [26].

Eine eindeutige Erklärung der sich stark verändernden Ramanspektren konnte noch nicht gefunden werden, weshalb im Folgenden verschiedene Möglichkeiten diskutiert werden.

Zu Beginn des „über“-interkalierten Zustands bei etwa 2.2 V zeigt das Verschwinden der Ramanmodi der P2-Phase eine maximale Unordnung der Na_xCoO_2 -Kathode an. Bei einer Minimal-Spannung von 2.0 V erscheinen wieder zwei Peaks bei 466 und 572 cm^{-1} . Die Ramanverschiebungen stimmen mit Werten überein, die von Iliev et al. [46] an der ab-Fläche eines Na_xCoO_2 -Einkristalls gemessen und als der E_g - und A_{1g} -Modus identifiziert wurden. Da beide Modi ausschließlich auf die Schwingungen von Sauerstoff, entweder in-plane (E_g) oder

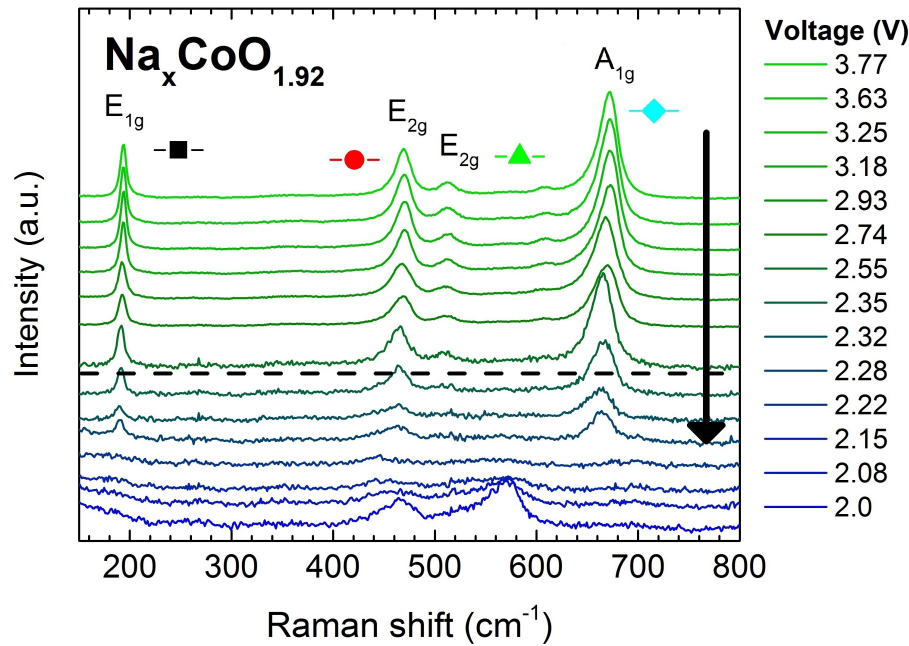


Abbildung 36: Operando Raman-Messungen an (a) einer gering-kristallinen $\text{Na}_x\text{CoO}_{1.92}$ und (b) die Peakverschiebungen in Abhängigkeit der Zellspannung.

out-of-plane (A_{1g}), zurückzuführen sind, lässt sich schließen, dass alle anderen Schwingungen, an denen auch Natriumionen beteiligt sind (E_{2g}), bei sehr hohen Interkalationsgraden verschwinden. Es ist bekannt, dass die Natriumionen in Abhängigkeit ihrer Konzentration unterschiedliche Superstrukturen zwischen den CoO_2 -Schichten bilden. Superstrukturen erstrecken sich immer über mehrere Einheitszellen und reduzieren dadurch die Symmetrie. Die Reduzierung der Ausgangssymmetrie ($P63/mmc$) könnte es wiederum ermöglichen, dass die Vibrationen der Natriumionen im Ramanspektrum sichtbar werden. Wird ein Natriumgehalt von $x = 1$ erzwungen, so könnte dieser zu einer maximal symmetrischen Einheitszelle führen, in der sich die symmetrischen Natriumschwingungen auslöschen und daher nicht mehr im Ramanspektrum erscheinen [45, 46].

Als weitere Erklärung könnte auch die Bildung einer monoklinen Verzerrung der P2-Struktur sein. Yang. et al. [64] beschreiben eine monokline $\beta\text{-Na}_{0.6}\text{CoO}_2$ -Struktur ($C2/m$), die bei 461, 577 und 691 cm^{-1} charakteristische Ramanpeaks zeigt. Die beschriebenen Werte sind vergleichbar mit den beobachteten Werten von 466 und 572 cm^{-1} , jedoch fehlt der dritte Peak in den Messungen. Es bleibt fraglich ob dieser aufgrund von Symmetriegründen bei hohen Natriumgehalten nicht vorhanden ist. Bisher wurde keine solche monokline Verzerrung der P2-Phase beschrieben.

Die beiden beschriebenen Theorien benötigen nicht das Brechen von Co-O-Bindungen, was für die volloxydierte NaCoO_2 -Struktur als nicht möglich berechnet wurde [38]. Eine dritte Theorie wäre daher, dass das Sauerstoffdefizit von $\text{Na}_x\text{CoO}_{1.92}$ eine Phasentransformation von der

P2- zur O3-Phase ermöglicht. Die von Yang et al. [64] gezeigten Messungen an einem rhomboedrischen ($R3m$) α - NaCoO_2 -Pulver zeigen zwei Peaks bei 487 und 586 cm^{-1} . Die absoluten Werte sind damit um 21 bzw. 14 cm^{-1} verschoben, was jedoch im Rahmen des Möglichen erscheint, wenn man die Schwankungen der Ramanverschiebungen in anderen Veröffentlichungen betrachtet (vgl. 2) [63, 67]. Es wäre dementsprechend möglich, das Verschwinden der mit der P2-Phase assoziierten Peaks durch eine Phasenumwandlung zur O3-Phase zu erklären, unter der Voraussetzung, dass Sauerstoffdefekte diese ermöglichen.

7 Na_xCoO₂/β"-Alumina/Na Dünnschicht-Modellzellen

Natrium β"-Alumina ist aufgrund seiner sehr hohen ionischen Leitfähigkeit von $10 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ bei 25 °C und $0.2 - 0.4 \text{ S cm}^{-1}$ bei 300 °C der wohl am besten untersuchte Natrium-Festkörperelektrolyt. Die ionische Leitfähigkeit bei 300 °C ist vergleichbar mit denen von Flüssigelektrolyten (1 S cm^{-1}), weshalb β"-Alumina bereits in den 80er Jahren kommerzielle Anwendung in Natrium-Nickelchlorid-Zellen (ZEBRA-Akku) fand [102, 103, 165]. Ein bekanntes Problem in β"-Alumina ist die Verunreinigung durch Kalzium, das nur unter extrem hohem Aufwand aus den Al₂O₃-Ausgangspulvern entfernt werden kann [166–169].

In einer aktuellen Publikation von Han et al. [170] wurde eine höhere Langlebigkeit und die Reduzierung der charakteristischen Potentialstufen von Na_xCoO₂ beschrieben, wenn die Na_{0.6}Ca_{0.07}CoO₂-Kathode mit Kalzium dotiert wird. Es ist bekannt, dass Na_xCoO₂ eine hohe Affinität für die Einlagerung von Kalzium besitzt, was bereits ausgenutzt wurde, um durch einen Ionenaustausch Natriumkobaltoxid in Ca_{0.5}CoO₂ zu transformieren [146]. Die unvermeidbaren Kalziumverunreinigungen in β"-Alumina einerseits und die hohe Affinität von Na_xCoO₂ zur Einlagerung von Kalzium andererseits führten zu der Idee, nach dem Abscheiden der Na_xCoO₂-Kathode auf das β"-Alumina die Kathode intrinsisch zu dotieren. Es zeigte sich jedoch, dass das Kalzium die Akku-Performance so stark reduzierte, dass die Erkenntnisse unter dem Titel „The effect of calcium impurities of β"-Alumina on the degradation of Na_xCoO₂ cathodes in all solid state sodium-ion batteries“ [135] veröffentlicht wurden.

7.1 Kalziumdiffusion aus β"-Alumina in die Na_xCoO₂-Dünnschichtkathode

Der Kalziumgehalt des verwendeten β"-Alumina wird mit 200 ppm (0.02 at.%) von der Herstellerfirma Ionotec. Ltd angegeben. Die XPS-Messungen an dem β"-Alumina nach dem Sägen, Polieren und Ausheizen ergaben einen initialen Kalziumgehalt an der Substratoberfläche von ungefähr 0.1 at.%. Unbehandeltes β"-Alumina zeigte sogar Kalziumgehalte an der Oberfläche von 2.2 at.%. XPS-Messungen an der bei 550 °C abgeschiedenen und 680 nm dicken Na_xCoO₂-Schicht zeigt einen Oberflächenkalziumgehalt von 2 at.%. Dieser ist damit etwa 20 mal so hoch wie an der polierten β"-Alumina-Oberfläche. Der starke Anstieg des Kalziumgehalts zeigt die starke Affinität des Kalziums, sich in der Na_xCoO₂-Struktur bei entsprechenden Temperaturen einzulagern. Vorausgegangene Untersuchungen [147] zeigten, dass sich das Kalzium dabei insbesondere in der Nähe zur Grenzfläche zwischen β"-Alumina und Na_xCoO₂ anreichert. In einem Abstand von 10 nm zur Grenzfläche wurde im Na_xCoO₂ eine Kalziumkonzentration bis zu 20 at.% beobachtet. Mit zunehmender Entfernung von der Grenzfläche nahm die Kalziumkonzentration bei einer Gesamtschichtdicke von 100 nm exponentiell auf 2 at.% an der Kathodenoberfläche ab.

Für die bei 550 °C abgeschiedene Na_xCoO₂-Schicht ergibt sich ein Ca/Na- und Ca/Co-Verhältnis von 0.09 und 0.07 (Tab. 5). Durch das Annealing für 15 min steigt das Ca/Na-Verhältnis auf 0.47 und das Ca/Co-Verhältnis auf 0.28 an. Nach 30 min steigt es weiter auf 0.91, bzw. 0.4 an.

Tabelle 5: Zusammensetzung der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathoden nach der Abscheidung bei 550°C und nach dem Annealing bei 700°C für 15 und 30 min. Die Natriumangabe entspricht dem Anteil am Gesamtnatriumgehalt.

| Dünnschichtkathode | Ca/Na total | Ca/Co total | Na in Na_2O % | $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ total |
|---|-------------|-------------|-------------------------------|---|
| Gewachsen bei 550°C | 0.09 | 0.07 | 4 | |
| Annealed bei 700°C für 15 min | 0.47 | 0.28 | 17 | 0.23 |
| Annealed bei 700°C für 30 min | 0.91 | 0.4 | 23 | 2.5 |

Es wurden neben Kalzium keine weiteren typischen Verunreinigen wie Silizium, Eisen, Chrom, Nickel oder Kalium gemessen.

7.2 Fremdphasenbildung mit steigendem Kalziumgehalt

Um verschiedene Kalzium- und Natrium- führende Phasen in der Dünnschichtkathode zu quantifizieren, wurden hoch-aufgelöste Na1s und Ca2p Photoelektronenspektren ausgewertet (Abb. 37). Die Na1s-Spektren wurden dabei mit jeweils drei Komponenten angepasst, die mit Na_2O ($E_b = 1072.85\text{ eV}$), Na_f ($E_b = 1071.85\text{ eV}$) und Na_e ($E_b = 1070.65\text{ eV}$) benannt wurden (linkes Paneel). Die beiden Na_f - und Na_e -Komponenten entsprechen dabei zwei verschiedenen Gitterpositionen zwischen den CoO_6 -Oktaedern, die die Schichtstruktur im Na_xCoO_2 bilden [157]. Das Verhältnis von Na_e und Na_f verringert sich während des Annealings von 3.4 auf 1.2 nach 30 Minuten. Die verschiedenen Verhältnisse der Na_f - und Na_e -Komponenten führen zu einer Umordnung der Natriumionen innerhalb der Na_xCoO_2 -Struktur, die mitverantwortlich ist für die charakteristischen Spannungssprünge in der Ladekurve [45].

Die gleichzeitige Zunahme der Na_2O -Emission ($E_b = 1072.85$ [158]) zeigt eine zunehmende Diffusion von Natrium an die $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Oberfläche, wo das Natrium dann oberflächennah oxidiert. Anhand der Intensitätsverhältnisse der Emissionen von Na_2O und $\text{Na}_e + \text{Na}_f$ (Na_xCoO_2) kann die Zunahme des Na_2O -Anteils an der Kathodenoberfläche von 4% auf 7% (15 min) und 23% (30 min) bestimmt werden (Tab. 5).

Die Ca2p-Emission der nicht-annealten $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode zeigt eine Aufspaltung in zwei Maxima, die ihren Ursprung in der Spin-Bahn-Kopplung hat (unten-rechts). Die Anpassungen wurde mit einer definierten Bindungsenergiedifferenz ΔE_b von 3.55 eV und einem Flächenverhältnis von 1:2 durchgeführt [171] und ergab Bindungsenergien für die Ca-2p_{3/2}-Emission von $E_b = 346.6\text{ eV}$ und $E_b = 350.2\text{ eV}$ für die Ca2p_{1/2}-Emission. Die Bindungsenergien entsprechen denen von $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ [147] und unterstützen die Hypothese, dass das Kalzium zunächst in die Na_xCoO_2 -Dünnschicht interkaliert wird und noch keine Fremdphase bildet. Mit dem Annealing nimmt die Intensität der Ca2p-Emission zu und verschiebt sich zu geringeren Bindungsenergien (Abb. 37, mitte-rechts). Das Spektrum kann mit einer weiteren Komponente bei $E_b = 345.7$ und 349.3 eV in den Ca2p_{3/2} und Ca2p_{1/2} angepasst werden, die ei-

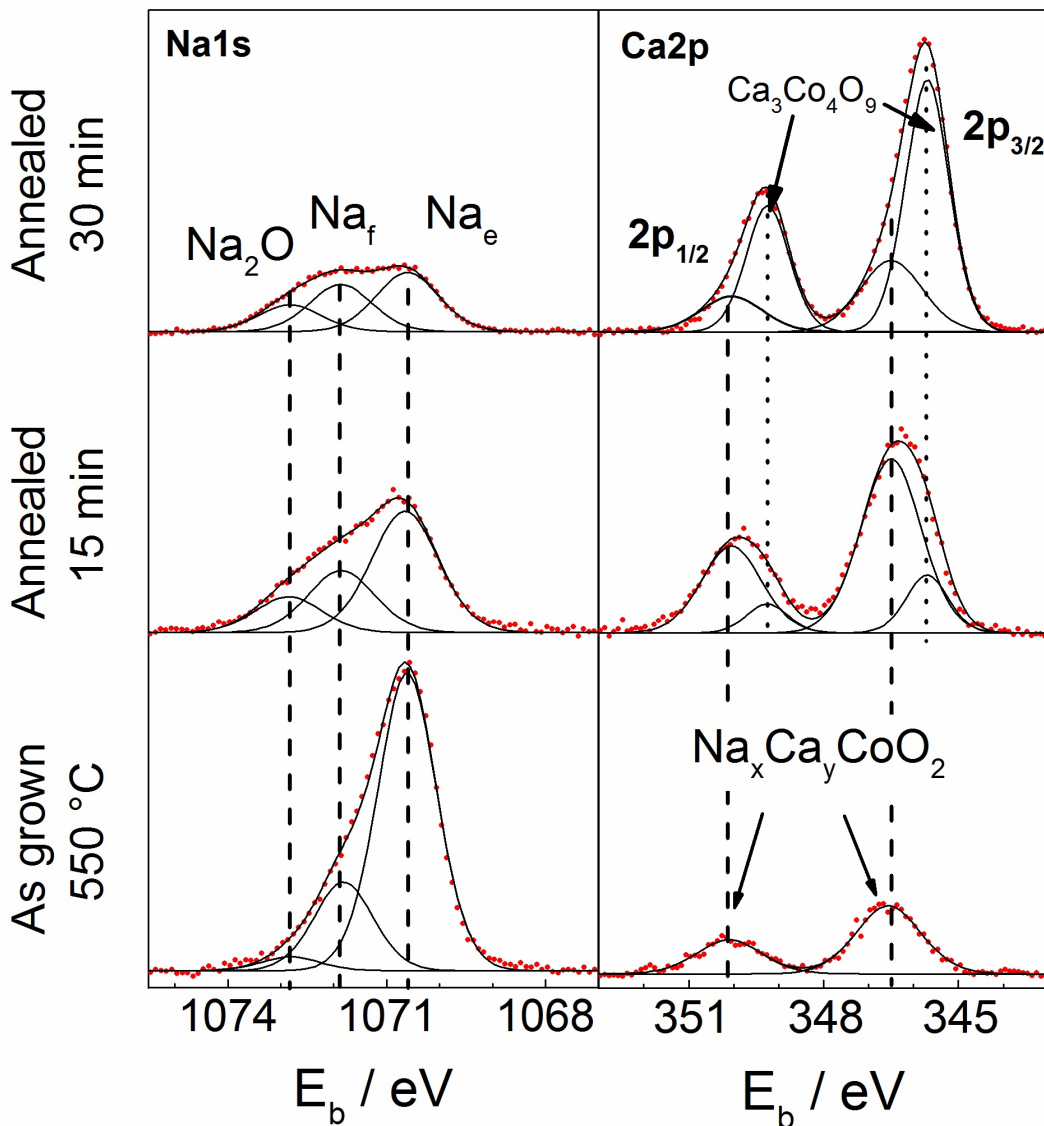


Abbildung 37: Na_{1s} (linke Paneele) und Ca_{2p} (rechte Paneele) XPS-Emissionen der Dünnschichtkathoden nach dem Abscheiden auf β'' -Alumina. Die Spektren zeigen die gewachsene $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Schicht (unten) sowie die bei 700 °C für 15 min (Mitte) und 30 min geheizte (oben). Die Na_{1s}-Spektren sind mit drei Komponenten angepasst, die Natriumionen auf der Na_f - (face sharing) und Na_e - (edge sharing) Position in der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Struktur entsprechen, sowie dem in Na_2O gebundenen Natrium [157]. Die Ca_{2p}-Spektren sind mit den Emissionen für Ca_{2p_{3/2}} und Ca_{2p_{1/2}} für die beiden Phasen $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ (346.6 und 350.2 eV) und $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (345.7 und 349.3 eV) angepasst worden [45, 54, 158].

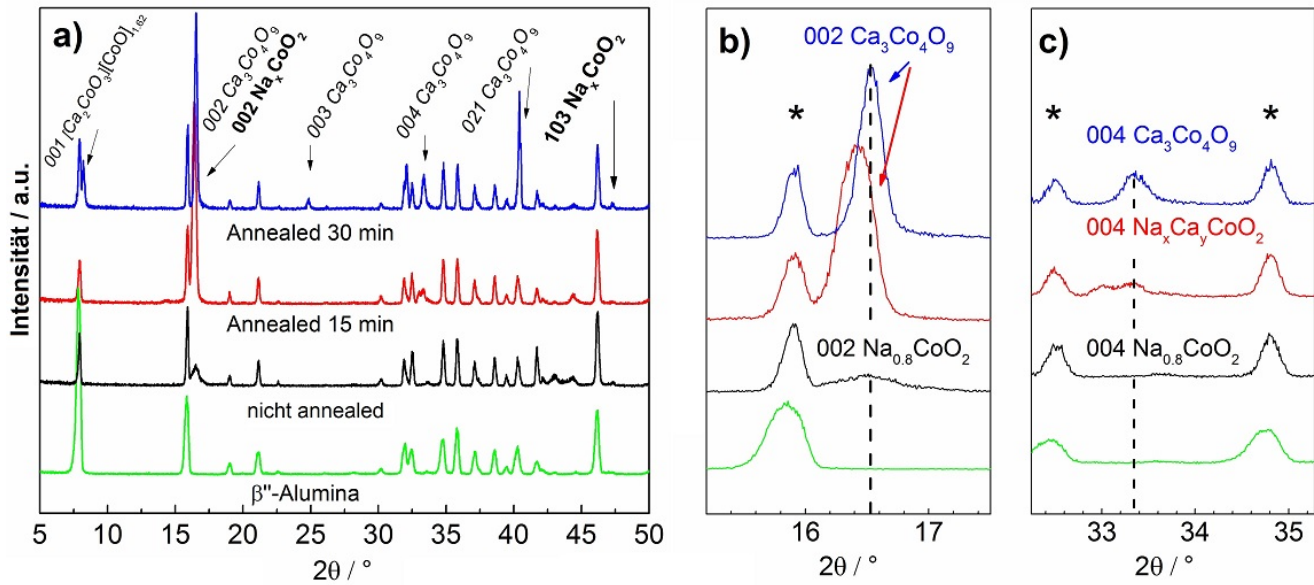


Abbildung 38: (a) $\Theta - 2\Theta$ Röntgendiffraktogramme des β'' -Alumina-Substrats nach dem Polieren und Ausheizen (grün), nach der Deposition von Na_xCoO_2 (schwarz), nach dem Annealing für 15 min (rot) und 30 min (blau). Detailaufnahmen um den (b) 002- und (c) 004-Reflex des $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$. Die Referenzposition einer Na_xCoO_2 -Schicht mit $x = 0.8$ ist durch die gestrichelten Linien markiert und Sternchen (*) markieren β'' -Alumina Reflexe.

ner sich bildenden $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Phase entspricht. Zusätzlich zur Interkalation von Kalzium in die $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode kommt es demnach bei 700 °C und ausreichender Kalziummenge zu einer Phasenumwandlung von $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ zu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. In den angepassten XPS-Spektren zeigt sich die $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Phasenbildung bereits nach einem Annealing für 15 min durch ein Flächenverhältnis von 0.23 ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9/\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$). Nach 30 min Annealing verzehnfacht sich das Flächenverhältnis auf 2.5 (Abb. 37 oben-rechts). Die Bildung der $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Phase konnte zusätzlich mit XRD-Messungen verifiziert werden (Abb. 38).

Das sich während des Annealings an der Dünnschicht-Oberfläche bildende Natriumoxid entzieht der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode Natrium, was wiederum die Interkalation von Kalzium und somit die $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Bildung begünstigt.

Die Röntgendiffraktogramme der nicht-annealten und annealten Dünnschichten sowie das des Ausgangs- β'' -Alumina sind in Abb. 38 gezeigt. Die Diffraktionsmaxima bei $2\Theta = 16.5, 33.3$ und 47.3° können den (002)-, (004)- und (103)-Ebenen des $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ zugeordnet werden [170]. Wie auch bei den Na_xCoO_2 -Schichten auf Sc-Nasicon, zeigt der breite 002-Reflex mit einer Halbwertbreite von 0.27° eine geringe Kristallinität an. Zusätzlich können auch unterschiedliche Natrium- und Kalziumgehalte der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Körner den Reflex verbreitern. Das Reflexmaximum bei $2\Theta = 16.5^\circ$ entspricht einem äquivalenten Natriumgehalt in Na_xCoO_2 von $x = 0.79$ [54] und ist innerhalb der Messtoleranz identisch mit dem durch XPS bestimmten Natriumgehalt von $x = 0.77$.

Durch das Annealing wird die Kristallinität deutlich erhöht, was sich in einer höheren Intensität der Schichtreflexe widerspiegelt und auch bei Na_xCoO_2 -Schichten auf Sc-Nasicon beobachtet wurde (Abb. 30a). Im 002 Reflex der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Schicht bildet sich nach 15-minütigem Annealing (Abb. 38b, rot) eine Verbreiterung zu niedrigeren Beugungswinkeln, da sich aufgrund des Natriumverlustes die Gitterkonstante in c-Richtung vergrößert. Dass die Verbreiterung auf die Überlagerung zweier Reflexe zurückzuführen ist, zeigt sich in der Detaildarstellung des 004 Reflexes (Abb. 38c, rot). Die zwei Beugungsmaxima bei $2\Theta = 33.0$ und 33.35° sind auf die Bildung zweier Kristallphasen zurückzuführen, wobei der Reflex bei geringeren Winkeln dem Na_xCoO_2 mit einem verringerten Natriumgehalt entspricht und der bei höheren Winkeln dem Wert des 004 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Reflexes ($2\Theta = 33.36^\circ$) [172]. Die $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Struktur besteht, wie die Na_xCoO_2 -Struktur, aus Schichten von elektrisch leitfähigen CoO_6 Oktaedern, in die statt des mobilen Natriumions eine elektrochemisch inaktive Ca_2CoO_3 -Komponente eingebettet ist. Diese Superstruktur des $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ führt zu zusätzlichen charakteristischen Beugungsreflexen bei 8.21° (001) und 24.88° (003) [172, 173] wie sie im Röntgendiffraktogramm der für 30 min annealten Schicht zu sehen sind (Abb. 38a, blau). Die Röntgendaten bestätigen die XPS-Daten, dass sich die $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Struktur bei einer ausreichend hohen Kalziumkonzentration und Temperatur in die elektrochemisch inaktive $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Phase umwandelt.

7.3 Einfluss der Kalziumverunreinigungen auf das Ladeverhalten

Der Einfluss der beobachteten Degeneration der Na_xCoO_2 -Kathode durch das interkalierte Kalzium kann durch den Zusammenbau der Probe mit einer Natriumanode zu $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2/\beta''$ -Alumina/Na-Akkus untersucht werden. Die Kapazitäten der Akkus sind im Folgenden in der Einheit $\mu\text{Ah cm}^{-2}$ angegeben, da die Kathodenfläche mit der größten Zuverlässigkeit bestimmt werden konnte. Zusätzlich wurden die spezifischen Kapazitäten in mAh g^{-1} über das Filmvolumen und der theoretischen Dichte von NaCoO_2 von 5.028 g cm^{-3} bestimmt. Da jedoch die Kathodendichte in Abhängigkeit des Kalziumgehalts und der Phasenzusammensetzung variiert, sind die errechneten spezifischen Kapazitäten nur eine grobe Annäherung und dienen ausschließlich als ungefähre Vergleichswerte mit anderen Veröffentlichungen. Die Überspannung der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2/\beta''$ -Alumina/Na-Akkus wurde, wie in Kapitel 3.5.5 auf Seite 38 beschrieben, durch den Spannungsabfall beim Abschalten des Ladestroms bestimmt.

In Abbildung 39a zeigt die Batterie mit der nicht-annealten $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode mit einem Ca/Na-Verhältnis von 0.09 (Abb. 39a, schwarz) initiale Entladekapazitäten von $6.4 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (17 mAh g^{-1}) bei einem Stromfluss von $4 \mu\text{A cm}^{-2}$ und $19.1 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (52 mAh g^{-1}) bei $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$. Die konstante coulombsche Effizienz von 99.5% spricht für eine gute Reversibilität der De/Interkalation von Natrium in die $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode. Nach 40 Lade-/Entladezyklen steigt die Entladekapazität um 52% auf $9.9 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ (26 mAh g^{-1}) bei 0.21C an, was auch schon bei vergleichbaren Akkus mit Sc-Nasicon beobachtet und mit einem sinkenden Überpotential erklärt wurde (Kapitel 6.4) [58].

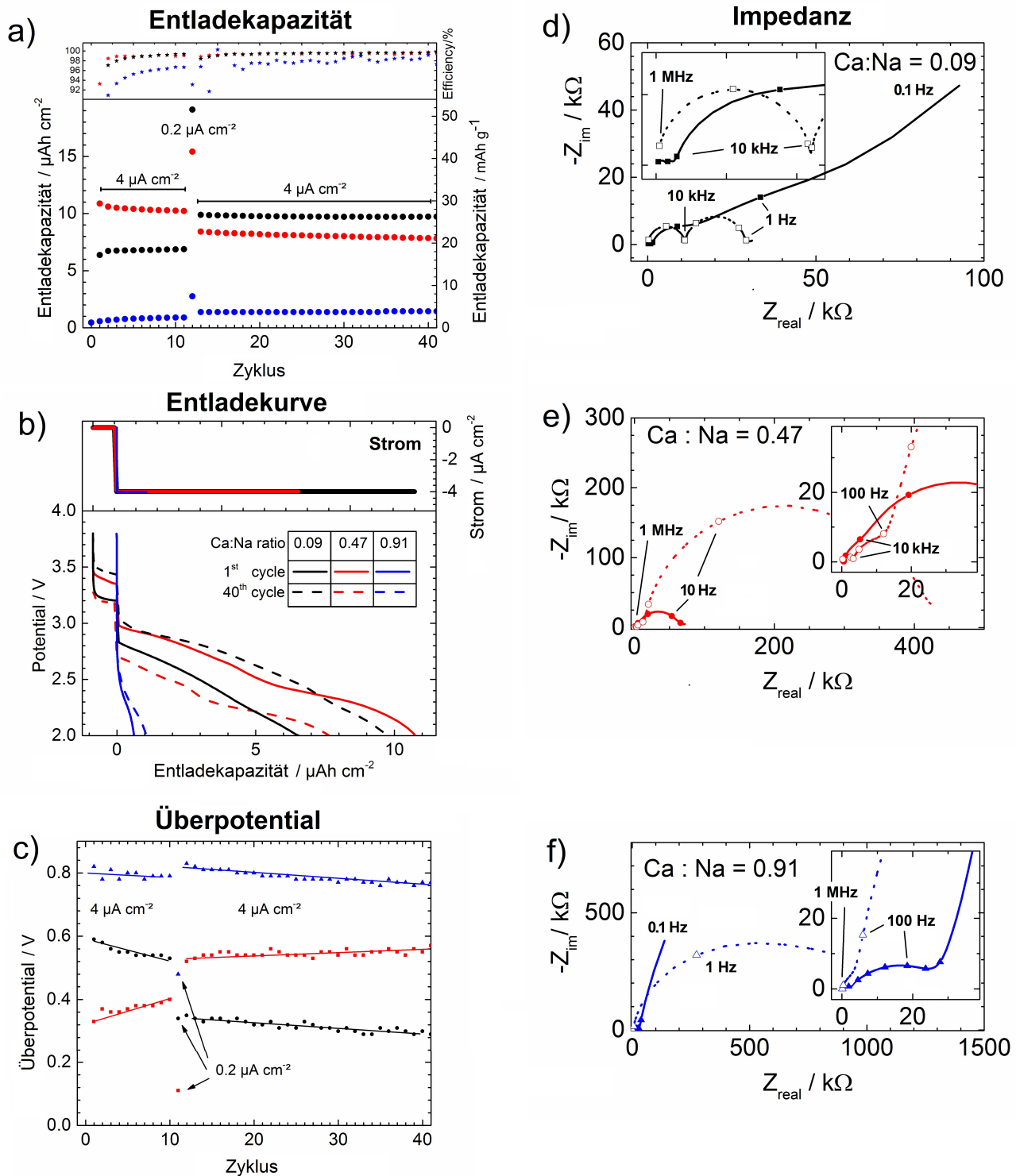


Abbildung 39: (a) Entladekapazitäten von Akkus mit einer Dünnschicht- $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode auf β'' -Alumina und Natriumanode mit nicht-annealter (schwarz), 15 Minuten annealter (rot) und 30 Minuten annealter (blau) Kathode. (b) Lade- und Entladekurve des jeweils ersten und letzten Zyklen der drei Akkus. (c) Überpotential, bestimmt aus dem Abfall der Spannung beim Anschalten des Stromes. (d,e,f) Nyquistplots der Akkus zwischen 1 MHz und 0.1 Hz vor (durchgezogene Linie) und nach dem Zyklieren (gestrichelte Linie).

Die Entwicklung des Überpotentials ist in Abb. 39b verdeutlicht. Durch den Vergleich der ersten Entladekurve (durchgezogene Linie) mit der letzten (gestrichelte Linie) zeigt sich, wie sich die Entladekapazität aufgrund des sich ändernden Überpotentials ändert. Bei Einsetzen des Entladestroms von $4\mu\text{A cm}^{-2}$ sinkt das Zellpotential schlagartig ab und verringert das Spannungsfenster, bis die Schlussspannung von 2V erreicht wird. Die Entladekurven zeigen nur sehr schwach die charakteristischen Spannungssprünge, die mit der Na^+ -Umordnung in Abhängigkeit des Natriumgehalts einhergehen [45]. Eine Schlussfolgerung, ob das Kalzium wie in Referenz [170] beschrieben, die Na^+ -Umordnung unterdrückt, ist aufgrund des dominierenden Überpotentials nicht möglich.

Die Reduzierung des Überpotentials von 590 auf 350 mV innerhalb von 40 Zyklen ist in Abb. 39c (schwarz) deutlich. Das große Überpotential ist der Indikator eines großen inneren Zellwiderstandes aufgrund von kalziumreichen Fremdphasen wie CaAl_2O_4 [147] oder CaO [106]. Trotz des insgesamt sinkenden Überpotentials ist die absolute Kapazität des Akkus etwa zehnmal kleiner als die von vergleichbaren Akkus mit Sc-Nasicon-Elektrolyten (150 mA h g^{-1}) [98]. Auf β'' -Alumina gewachsenen $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathoden mit einer 15 min. annealten Kathode und einem Ca/Na-Verhältnis von 0.47 zeigen ihre größte Entladekapazität während des ersten Entladezyklus (Abb. 39b, rot). Dass die initiale Kapazität im Vergleich zur nicht-annealten Kathode um etwa 80 % erhöht ist, kann durch die höhere Kristallinität erklärt werden, da sie die ionische Leitfähigkeit der Kathode erhöht. Die initiale Kapazität fällt von $10.9\mu\text{A h cm}^{-2}$ (29 mA h g^{-1}) auf $7.8\mu\text{A h cm}^{-2}$ (21 mA h g^{-1}) innerhalb von 40 Zyklen ab. Die sinkende Kapazität korreliert mit einem Anstieg des Überpotentials von 350 auf 575 mV und kann durch den erhöhten Anteil an Kalzium in der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode hervorgerufen sein.

Der Unterschied zwischen Akkus mit und ohne Kalzium kann zusätzlich durch die Bildung von CaAl_2O_4 als Grenzflächenphase erklärt werden [147]. Diese bildet sich in der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode nahe an der Grenzfläche zum β'' -Alumina und erhöht den inneren Zellwiderstand. Ohne diese Grenzflächenphase wurden in kalziumfreien Akkus mit $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ -Kathode und Sc-Nasicon-Elektrolyt maximale Kapazitäten von 124 mA h g^{-1} bei $\approx 0.2\text{C}$ erreicht [58].

Die 30 min. annealte Kathode (Abb. 39a, blau), in der ein Großteil des ursprünglichen Na_xCoO_2 -Materials zu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ umgesetzt wurde, zeigt nahezu keine Entladekapazität mehr. Diese liegt bei Stromflüssen von $0.2\mu\text{A cm}^{-2}$ bei $2.8\mu\text{A h cm}^{-2}$ und $1.4\mu\text{A h cm}^{-2}$ bei $4\mu\text{A cm}^{-2}$. Im Vergleich mit den anderen beiden Akkus ist die Effizienz auf 96.5 % reduziert. Bei der Bildung von $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ wird die Zwischenschicht, in der die Natriumionen mobil sind, durch die Bildung von Ca_2CoO_3 blockiert [174]. Dadurch ist auch das Überpotential auf 800 mV erhöht (Abb. 39c), wodurch das verfügbare Potentialfenster stark reduziert ist und sich wiederum negativ auf die Kapazität auswirkt.

Im Gegensatz zur CaAl_2O_4 , das hauptsächlich an der Grenzfläche zwischen Na_xCoO_2 und β'' -Alumina auftritt, bildet sich die $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -Phase in der gesamten Kathode aus. Die

Ca^{2+} -Ionen können wie die Na^+ -Ionen durch Na_xCoO_2 transportiert werden und sich in diesem verteilen [175–177]. Als Resultat kommt es zu einer vollen Umwandlung des Na_xCoO_2 zu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ unter der Bedingung, dass ausreichend Kalzium vom β'' -Alumina transferiert wird und die Temperatur 700°C überschreitet.

In den hier beschriebenen Zellen ist das Volumenverhältnis von der Na_xCoO_2 -Dünnschicht zur β'' -Alumina-Keramik für einen kommerziellen Akku nicht realistisch und wirkt daher als nahezu unendliches Reservoir. In einer realen Anwendung wäre das Volumenverhältnis des Na_xCoO_2 deutlich ausgeglichener, sodass gegebenenfalls nicht ausreichend Kalzium für eine Phasenumwandlung zur Verfügung steht.

7.4 Entwicklung der inneren Zellwiderstände

Zur Identifizierung der verschiedenen inneren Zellwiderstände wurden Impedanzmessungen ausgeführt (Abb. 39d, e, f). Die Messungen wurden nach dem ersten (durchgezogene Linie) und letzten Entladezyklus (gestrichelte Linie) bei etwa 2.5 V im OCV gemacht. Zur besseren Visualisierung der Daten ist nur ein Datenpunkt pro Dekade eingezeichnet und die restlichen neun durch eine Linie repräsentiert. Alle Messungen zeigen zwei Halbkreise, von denen einer dem Widerstand des β'' -Alumina im Frequenzbereich zwischen 1 MHz und 10 kHz zugeordnet werden kann. Der Halbkreis zwischen 10 kHz und 0.1 Hz kann den Grenzflächenwiderständen zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden zugeschrieben werden. Dabei entsprechen die Frequenzen über 100 Hz der Anodenseite und die unter 100 Hz der Kathodenseite [11, 58, 98]. Frequenzen unter 1 Hz spiegeln hauptsächlich die Ionendiffusion in der Kathode wieder.

Die Impedanzspektren des Akkus mit einer nicht-annealten Kathode und einem Ca/Na-Verhältnis von 0.09 (Abb. 39d) zeigen eine ursprünglich sehr geringe Impedanz von $1.4\text{ k}\Omega$, die nach dem Zyklieren auf $10.9\text{ k}\Omega$ ansteigt (1 MHz - 10 kHz). Dieser Frequenzbereich ist mit der Leitfähigkeit des β'' -Alumina assoziiert, sodass sich mit zunehmender Zyklenzahl die Natriumleitfähigkeit von $1.4 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$ auf $2 \times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$ reduziert. Die Vermutung liegt nahe, dass diese Reduktion auf eine Einlagerung mobiler Kalziumionen an den Korngrenzen zurückzuführen ist [106].

Die hohe anfängliche Impedanz im Frequenzbereich unter 1 Hertz und deren Abnahme durch das Zyklieren spricht für eine sich verbessernde Ionenleitfähigkeit in der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Kathode. Diese Beobachtung wurde auch bei Akkus mit Sc-Nasicon als Elektrolyt gemacht [98] und deutet darauf hin, dass auch auf dem β'' -Alumina die Kathode eine Art Kristallisierung durch das Zyklieren erfährt. Diese Kristallisierung führt zu einer Reduzierung des Überpotentials, wodurch sich die Kapazität des Akkus mit steigender Zyklenzahl erhöht (Abb. 39a).

Die Impedanzspektren des Akkus mit einer annealten Kathode und einem Ca/Na-Verhältnis von 0.47 (Abb. 39e) zeigen, dass eine erhöhte Kristallinität, wie bei Akkus auf Sc-Nasicon, durch das Annealing erzeugt werden kann. Im Frequenzbereich unter 1 Hertz ist der initiale Halbkreis geschlossen und nicht, wie bei der nicht-annealten Kathode (Abb. 39e), offen. Durch das Zyklieren erhöht sich die Impedanz des Grenzflächenwiderstandes zwischen dem β'' -Alumina und der Ka-

thode. Der entsprechende Halbkreis zwischen 100 und 1 Hz vergrößert sich von 50 k Ω auf etwa 400 k Ω . Dieser Anstieg ist in Übereinstimmung mit dem Anstieg des gemessenen Überpotentials und der sinkenden Kapazität in Abbildung 39a und c.

Die Impedanzmessung vor dem Zyklieren des Akkus mit einer nahezu vollständigen Ca₃Co₄O₉-Kathode (Abb. 39e) weist einen steilen Anstieg der Impedanz im niederfrequenten Bereich und einen Halbkreis bei Frequenzen zwischen 1 MHz und 10 Hz auf. Der Halbkreis ist auf einen hohen Widerstand an der Grenzfläche zwischen der Natriumanode und dem β'' -Alumina zurückzuführen. Dass sich dieser Widerstand mit zunehmender Zyklenzahl verringert, wurde bereits bei Akkus mit Sc-Nasicon beobachtet [98] und auf das wiederholte „stripping und plating“ zurückgeführt.

Die Bildung der Ca₃Co₄O₉-Phase spiegelt sich in der Impedanz durch den steilen Anstieg bei Frequenzen über 1 Hertz wieder. Nach 40 Lade- und Entladezyklen bildet der Frequenzbereich einen Halbkreis mit einem Widerstand von etwa 800 k Ω . Dies ist in Übereinstimmung mit der geringen Gesamtkapazität des Akkus und den hohen Überpotentialen.

7.5 Mikrostruktur der Na_xCa_yCoO₂-Kathoden

Um sicherzugehen, dass die Impedanzmessungen und Ladekapazitäten nicht durch Exfolitation der Kathode vom Elektrolyten oder Rissbildung beeinflusst werden, wurden zusätzliche REM-Aufnahmen gemacht. Dabei zeigten alle Querschnittaufnahmen eine trennscharfe Grenzfläche, ohne Hohlräume oder Exfolierungen der Na_xCoO₂-Kathode vom Festkörperelektrolyt.

Die Mikrostruktur der zyklisierten Dünnschichtkathoden wurde in der Aufsicht und in der Seitenansicht an der Grenzfläche zwischen der Dünnschicht und dem β'' -Alumina untersucht (Abb. 40). Die Aufnahmen der nicht-annealten Dünnschicht zeigen in beiden Ansichten (Abb. 40a und 40b) eine feinkörnige, inhomogene Struktur mit Korngrößen unter 0,5 μ m und eine Schichtdicke von 680 \pm 50 nm. Die Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit der breiten und geringen Intensität des 002-Reflexes, der eine geringe Kristallinität und ggf. auch amorphe Phasenanteile impliziert.

Das Erhitzen auf 700 $^{\circ}$ C für 15 Minuten bewirkt eine Rekristallisation der Dünnschicht und führt zu einem Kornwachstum von ungefähr 2,5 μ m (Abb. 40c und 40d), das zu einem Anstieg des 002 Na_xCa_yCoO₂-Reflexes führt (siehe Abb. 38). Durch die Verdopplung der Annealingzeit auf 30 Minuten vergrößert sich die Korngröße auf etwa 5 μ m (Abb. 40e und 40f). Diese Schicht zeigt im Querschnittbild eine brüchige Mikrostruktur, vermutlich aufgrund der Phasenumwandlung von Na_xCa_yCoO₂ zu Ca₃Co₄O₉.

7.6 Vergleich von Akkus mit β'' -Alumina und Sc-Nasicon Elektrolyten

Aus den Modellzellen lässt sich schließen, dass das kalziumfreie Sc-Nasicon besser für die Verwendung in Festkörperakkus geeignet ist als β'' -Alumina, trotz der höheren ionischen Leitfähigkeit des β'' -Alumina. Dies ist insbesondere der Bildung von Fremdphasen wie Na_xCa_yCoO₂

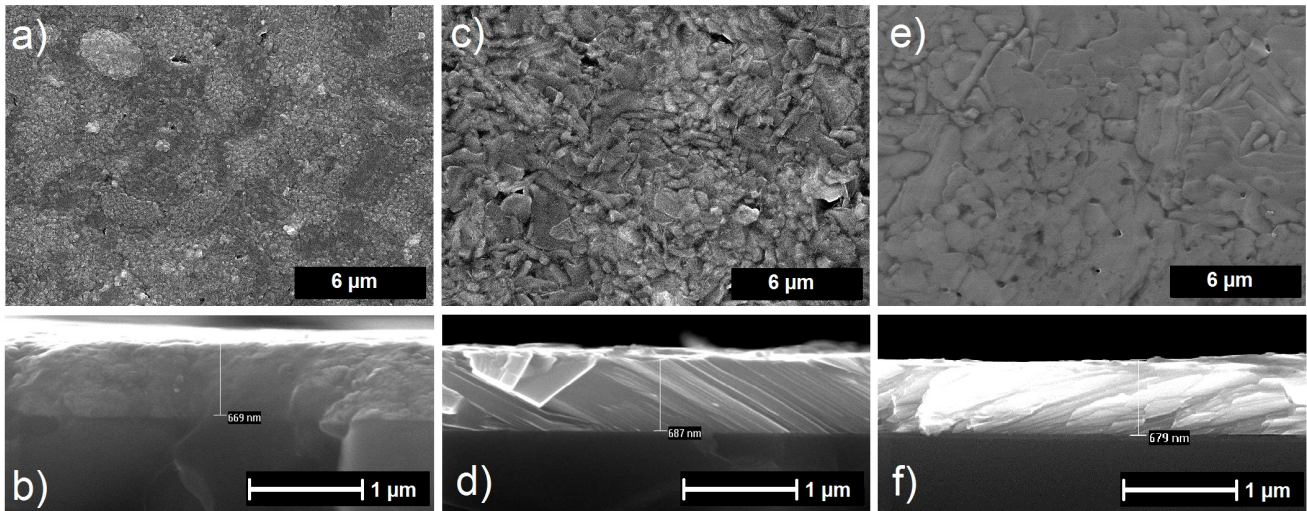


Abbildung 40: (a, c, e) Aufsicht und (b, d, f) Seitenansicht auf die auf β'' -Alumina gewachsenen PLD-Dünnschichten nach dem elektrochemischen Zyklieren. (a, b) nicht annealt, (c, d) 15 min und (e, f) 30 min annealte Dünnschichten.

und $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ in der Kathode geschuldet, wodurch die maximale Kapazität von 52 mA h g^{-1} (schwarzes Quadrat) deutlich hinter der bei Verwendung von Sc-Nasicon (150 mA h g^{-1} , pinke Raute) zurückbleibt (Abb. 41).

Der große Unterschied der Überspannung von maximal 600 mV bei β'' -Alumina und 30 mV bei Sc-Nasicon ist auf die Bildung einer CaAl_2O_4 -Grenzflächenphase zurückzuführen [147]. Durch die Grenzflächenphase erreicht keiner der Akkus mit β'' -Alumina eine Überspannung kleiner als 300 mV und dementsprechend werden auch nur etwa 35% der maximalen Kapazitäten erreicht. Trotz der unterschiedlichen spezifischen Kapazitäten von Akkus mit β'' -Alumina und Sc-Nasicon zeigen sich gleiche Trends im Zyklierverhalten bei ähnlicher Kristallinität. Akkus mit einer nicht-annealten, gering kristallinen Kathode zeigen eine geringere initiale Entladekapazität und höhere Überpotentiale als solche mit annealten, höher kristallinen Kathoden.

Während des Zyklierens steigen die Kapazitäten von Akkus mit einer nicht-annealten Kathode innerhalb von 40 Lade-/Entladezyklen um etwa 50% an. Dabei wurden maximale spezifische Kapazitäten von 28 mA h g^{-1} bei Verwendung von β'' -Alumina (schwarze Quadrate) und 118 mA h g^{-1} bei Verwendung von Sc-Nasicon (grüne Quadrate) festgestellt. Dieser Anstieg korreliert im Falle des β'' -Alumina mit einem sich verringernden Überpotential von 590 auf 350 mV (Abb. 41b). Der Grund für den sinkenden inneren Zellwiderstand könnte das gleichzeitige Vorhandensein von mobilen Natrium- und Kalziumionen sein. Während Kalzium und Natrium zunächst gleichmäßig verteilt sind, sodass das weniger mobile Kalzium die mobileren Natriumionen behindert, kommt es durch das mehrfache De- und Interkalieren zu einer Anordnung der Ionen nach ihrer Mobilität in der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Struktur. Als Resultat würden sich die schnelleren Natriumionen vermehrt im äußeren Bereich der $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ -Körner befinden, während die langsamen Kalziumionen im Zentrum der Körner akkumulieren. Hierdurch wür-

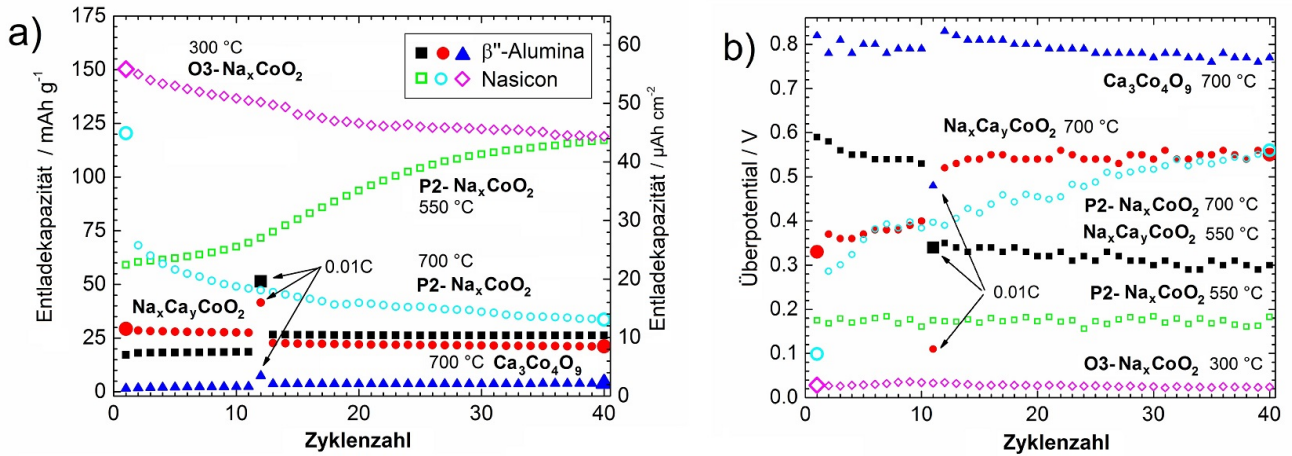


Abbildung 41: (a) Entladekapazität und (b) Überpotential von Natrium-Festkörperbatterien mit β'' -Alumina (volle Symbole) und Sc-Nasicon (Leere Symbole) Festkörperelektrolyten, Natriumanode sowie $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ Dünnschichtkathoden im nicht-annealten (Quadrate), 15 min (Kreise) und 30 min (Dreiecke) annealten Zustand. Die Kapazitäten für $\text{O3-Na}_x\text{CoO}_2$ /Sc-Nasicon/Na-Akkus sind zum Vergleich ebenfalls abgebildet (pinke Rauten).

den immer mehr Natriumionen pro Ladezyklus zur Kapazität beitragen und diese kontinuierlich erhöhen. Zusätzlich könnte es wie im Falle des kalziumfreien Sc-Nasicon-Elektrolyten zu einer Veränderung der Na_xCoO_2 -Kathode kommen, in der sich der Korngrenz Widerstand durch eine Art Rekristallisation an den Korngrenzflächen verringert.

Batterien mit der höher-kristallinen Kathode haben die größte Kapazität im ersten Entladezyklus, die mit zunehmender Zyklenzahl durch ein steigendes Überpotential sinkt. Die Impedanzmessungen zeigen, dass sich der Anstieg der Impedanz insbesondere auf den Grenzflächenwiderstand zwischen dem Elektrolyten und der Kathode zurückführen lässt. In beiden Fällen sprechen viele Argumente für die Bildung von CaAl_2O_4 (β'' -Alumina) und Na_4SiO_4 (Sc-Nasicon) als Grenzflächenphasen.

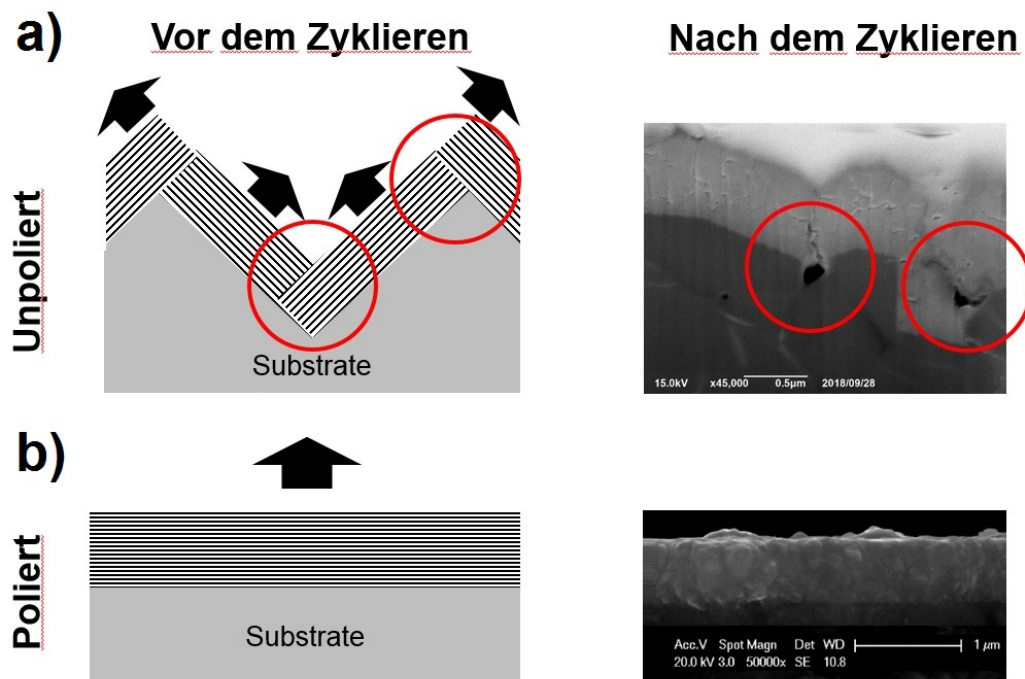


Abbildung 42: Schematische Darstellung einer polierten und unpolierten Substratoberfläche mit darauf abgeschiedener texturierter Na_xCoO_2 -Dünnschicht. Rote Kreise markieren Bereiche an denen Druck/Zugspannungen während der De/Interkalation von Natrium-Ionen zu erwarten sind. In den entsprechenden Querschnitts-REM-Aufnahmen sind die aus den Spannungen resultierenden Risse zu erkennen. Das Polieren der Oberfläche vermeidet Spannungen und vermeidet Rissbildungen und Hohlräume in der Na_xCoO_2 -Dünnschicht.

8 Substrat Politur

Im Rahmen dieser Promotion zeigte sich, dass es vorteilhaft sein kann, die Oberfläche der Festkörperelektrolyte durch Polieren vorzubehandeln. Die gelieferten Festkörperelektrolytsubstrate weisen eine durchschnittliche Rauigkeit von 1 bis $5\ \mu\text{m}$ auf, wodurch sich in Relation zu den abgeschiedenen Dünnschichten von 500-800 nm, eine Berg- und Tal-Struktur ergibt. Aus der Rauigkeit ergeben sich folgende Probleme und Lösungen:

Spannungen in der Dünnschichtkathode

Durch die meist starke Texturierung der Na_xCoO_2 -Dünnschichtkathoden parallel zur Substratoberfläche (dies entspricht den (001)-Ebenen), findet eine Ausdehnung und Kontraktion während des elektrischen Zyklierens der Zellen statt. Der sich ändernde Natriumgehalt führt zu einer Längenänderung in der Na_xCoO_2 -Einheitszelle entlang der c-Achse, die eine Volumenänderung von bis zu 5% bewirkt [26]. Wie in Abbildung 42a dargestellt, führt diese Volumenänderung (schwarze Pfeile) bei rauen Oberflächen zu Spannungen in den rot-markierten Bereichen, wo verschiedenen Na_xCoO_2 -Orientierungen aufeinander treffen. Durch die sich während des Zyklieren ändernden Spannungen kommt es bevor-

zugt an diesen Stellen zu Brüchen und Rissen in der Na_xCoO_2 -Dünnschicht, was sich wiederum negativ auf die Kapazität und den inneren Widerstand der Batterie auswirkt. Durch die Rauigkeit können sich beim Beschichten außerdem Hohlräume ergeben, die auf sehr glatten Oberflächen vermieden werden können. Wenn die Rauigkeit im Vergleich zur abgeschiedenen Dünnschichtkathode vernachlässigbar ist (Abb. 42b), findet die Volumenänderung vertikal zur Substratoberfläche statt, wodurch mögliche Spannungsfelder stark reduziert werden und die Batterie über mehrere hundert Zyklen geladen und entladen werden kann, ohne eine Exfolierung der Na_xCoO_2 -Schicht vom Elektrolyten aufzuweisen.

Quantifizierung der Oberfläche

Um die Interpretation der Impedanz und den Vergleich mit anderen Zellen zu vereinfachen, ist es von Vorteil, wenn auf einen Korrekturfaktor für die Oberflächenrauigkeit verzichtet werden kann [58]. Durch eine Oberflächenrauigkeit von 25 nm RMS ist es möglich, auf einen solchen Korrekturfaktor zu verzichten.

Vergleichbarkeit verschiedener Festkörperelektrolyten

Die Oberflächenrauigkeit der Festkörperelektrolyte hängt von der Korngröße der verwendeten Ausgangspulver sowie der weiteren Präparation und Sinterung der Grünlinge ab. Auf die Präparation der Elektrolytsubstrate bestand im Rahmen dieser Arbeit jedoch kein Einfluss, wodurch die Vergleichbarkeit untereinander, aber auch von verschiedenen Chargen nicht als gegeben angenommen werden konnte. Durch das einheitliche Polieren kann die Oberflächenrauigkeit als konstant angenommen werden.

Verbesserter Kontakt zwischen Elektrolyt und Natriumelektrode

Durch die Reduzierung der Rauigkeit kann die Kontaktfläche zwischen der Natriumelektrode verbessert werden, was sich durch eine symmetrische Polarisierung bei unterschiedlicher Polung ausdrückt. Durch das Polieren kann somit eine Art „Sperrichtung“ verhindert werden.

Die meisten Festkörperelektrolyte sind empfindlich gegenüber dem Kontakt mit Wasser, Luftfeuchtigkeit und CO_2 , wobei eine zunehmende Länge des Kontakts sich negativ auf die Leitfähigkeit auswirkt [144]. Außerdem können Oberflächenreaktionen mit der verwendeten SiO_2 -Suspension auftreten. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, werden im Folgenden die Einflüsse des Polierens auf die verwendeten Sc-Nasicon- und β'' -Alumina-Elektrolyte beschrieben. Dabei zeigen sich unterschiedliche Auswirkungen auf die Zyklierbarkeit, die Impedanzspektroskopie und die Quantifizierung der internen Widerstände.

8.1 Strukturelle Stabilität

Mögliche strukturellen Auswirkungen des Polierens auf Sc-Nasicon und β'' -Alumina wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In Abbildung 43 sind die $\theta/2\theta$ -Röntgendiffraktogramme

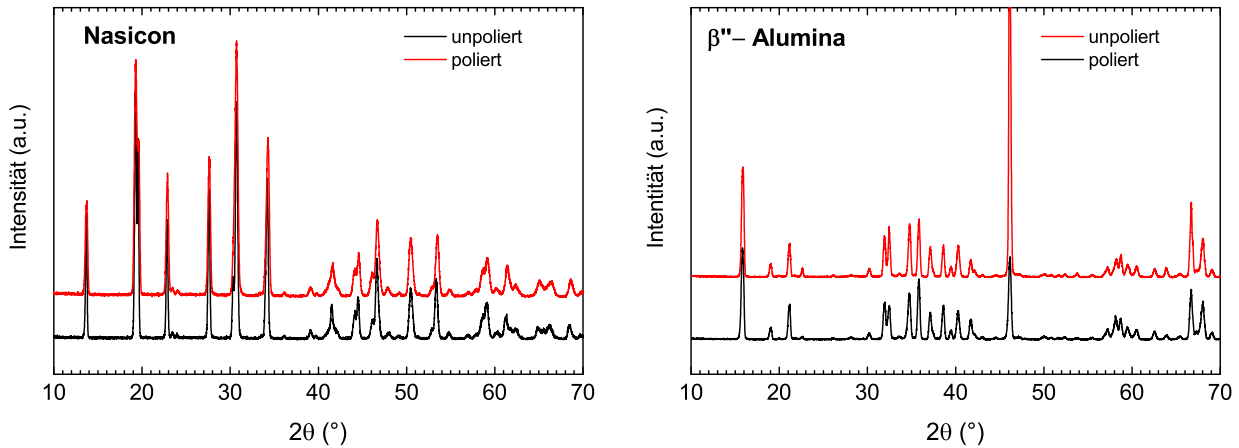


Abbildung 43: Röntgendiffraktogramm eines Sc-Nasicon-Substrats vor und nach der Politur mit der SiO_2 -Poliersuspension Logitech SF-1 Politur.

vor und nach der Politur dargestellt. Nach der Politur wurden die Proben im Aceton-Ultraschallbad gereinigt und bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ für eine Stunde ausgeheizt. Es zeigen sich keine Veränderungen in der Position der Diffraktionsmaxima und keine zusätzlichen Maxima, die Zerfallsprodukte wie ZrO_2 [178], ZrSiO_4 oder $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ [179] andeuten. Eine, wie in Referenz [180] beschriebene Substitution des Natrium durch ein Proton und die Bildung von so genanntem Hydronium-Nasicon, kann für das Bulkmaterial nach nur einer Stunde Kontakt ausgeschlossen werden. Daraus ergibt sich, dass sich Sc-Nasicon und β'' -Alumina-Substrate durch den einstündigen Kontakt mit der Poliersuspension in ihrer Gesamtstruktur nicht verändern. Zur Untersuchung des Einflusses auf die Substratoberfläche wurden weitere Experimente vorgenommen.

8.2 Oberflächenstabilität

Durch die geringe Oberflächensensitivität der XRD-Messmethode können Veränderungen der Oberfläche nicht ausgeschlossen werden. Da jedoch die Oberfläche, insbesondere bei Festkörperbatterien, ein kritischer Parameter ist, wurde diese zusätzlich mit XPS-Messungen untersucht. Um die Oberflächenkontamination der Sc-Nasicon- und β'' -Alumina-Substrate durch Kohlenstoff und Feuchtigkeit für die XPS-Untersuchungen zu minimieren, wurden die Proben vor der Messung im Vakuum auf $550\text{ }^\circ\text{C}$ für 15 min geheizt. Dadurch reduziert sich der an der Oberfläche adsorbierte Kohlenstoff auf unter 1 % und es können Kohlenstoffbindungen in allen weiteren Detailspektren als Hauptkomponenten ausgeschlossen werden.

Sc-Nasicon

In Abbildung 44 sind die Detailspektren der XPS-Messung an der Oberfläche des Sc-Nasicon-Elektrolyten vor (schwarz) und nach (rot) dem Polieren abgebildet.

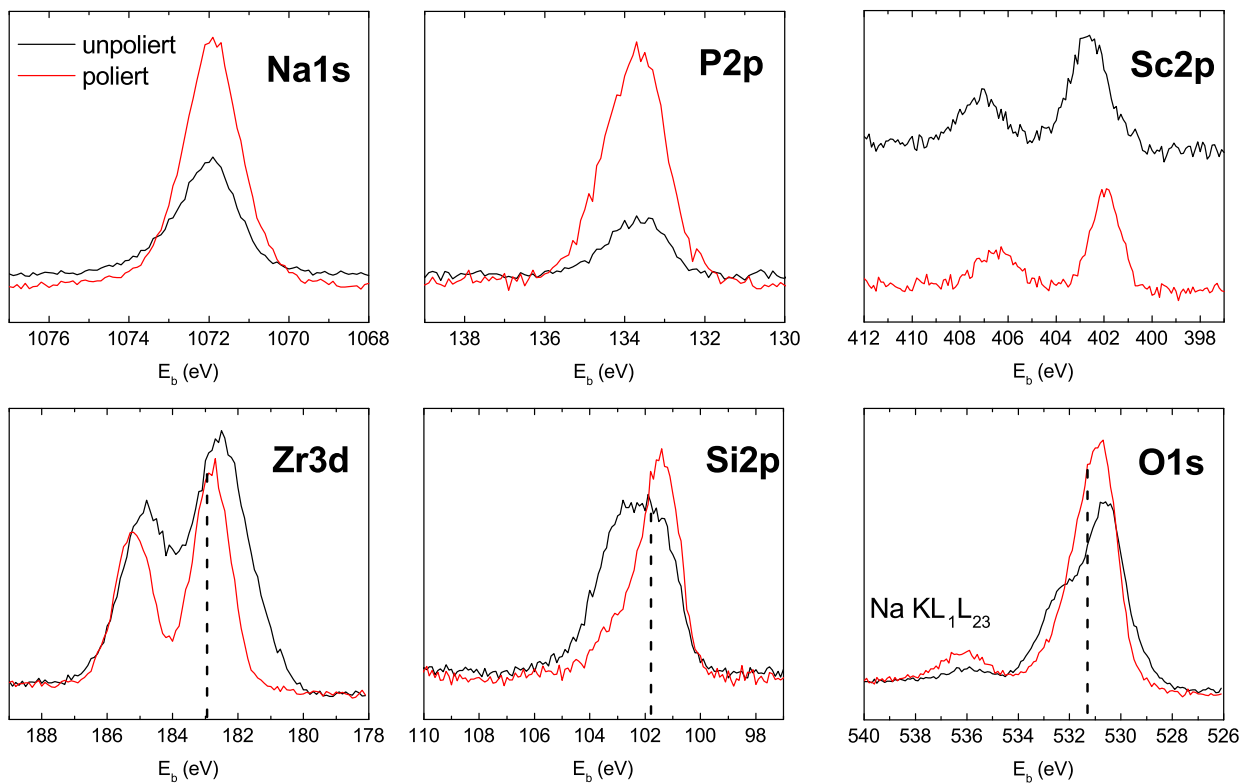


Abbildung 44: XPS-Spektren der Na1s-, P2p-, Sc2p-, Zr3d-, Si2p- und O1s-Kernniveaumissionen eines Sc-Nasicon-Substrats vor (schwarz) und nach (rot) der Politur mit SiO₂-Poliersuspension Logitech SF-1. Die gestrichelten Linien zeigen die Bindungsenergien von ZrSiO₄ [181].

Die Na1s- und P2p-Spektren zeigen einen Anstieg der Intensität nach dem Polieren bei gleichbleibender Bindungsenergie der Hauptemissionen bei 1071.9 eV bzw. 133.6 eV. Dies spricht für eine eigentlich untypische Anreicherung von Natrium und Phosphor an der Oberfläche durch den Kontakt mit Wasser, da insbesondere Natrium als leicht löslich beschrieben wird [178]. Da die Bindungsenergie im Na1s- und P2p-Spektrum konstant bleiben, ist eine Phasenneubildung unwahrscheinlich, aber nicht auszuschließen. Häufig wird Na₂O als typische Oberflächenphase von Natriumfestkörperelektrolyten mit einer Bindungsenergie der Na1s-Emission ($E_b = 1072.5$ eV [158]) beschrieben. Im Vergleich zum gemessenen Intensitätsmaximum ist die referenzierte Bindungsenergie jedoch um 0.6 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Die Sc2p- und Zr3d-Hauptemissionen bei 401.9 eV bzw. 182.5 eV zeigen die charakteristischen Spin-Orbit-Aufspaltungen mit einer Bindungsenergiedifferenz von $\Delta E_b = 4.87$ eV bzw. 2.43 eV. Nach dem Polieren ist das Intensitätsmaximum um 0.7 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben. In diversen Publikationen werden ZrO₂ [178], ZrSiO₄ [178], NaZr₂(PO₄)₃ [179], Na₃PO₄ [182] und protoniertes Nasion [180] als mögliche Reaktionsprodukte von Nasion und Wasser aufgelistet. Die mittels XPS bestimmten Bindungsenergien sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Ein Abgleich mit den gemessenen XPS-Spektren nach der Politur zeigt, dass von den genannten Reaktionsprodukten nur die Bindungsenergien von ZrSiO₄ eine gute Übereinstimmung aufweisen (indiziert in Abb. 44 durch gestrichelten Linien). Eine Änderung der Oxidationsstufe von Zr⁴⁺ zu Zr³⁺, wie sie in Referenz [147] durch eine Verschiebung zur niedrigen Bindungsenergien angedeutet wird, wird in den Messungen nicht beobachtet.

Auffällig an den Zr3d-, Si2p- und O1s-Emissionen ist die sich verringernde Halbwertsbreite der Hauptemission nach dem Polieren. In der Zr3d- und Si2p-Emission sind die Intensitätsmaxima bei 182.8 und 101.4 eV nach dem Polieren deutlich geschärft, was darauf hindeuten könnte, dass das Zirkonium und Silizium nach dem Polieren mehrheitlich in der ZrSiO₄-Phase vorliegt.

Die Interpretation des O1s-Spektrum im Bereich zwischen 528 und 534 eV ist durch die sich überlagernden Kernniveaumissionen aller Sauerstoffkomponenten aus dem Nasion sowie möglicher Oberflächenverbindungen mit großer Unsicherheit verbunden. Es zeigt sich nach dem Polieren, dass sich die Schulterkomponente bei 532.1 eV zu Gunsten der Hauptemission bei 530.9 eV verschiebt, was im Einklang mit der Bildung von ZrSiO₄ wäre. Der Anstieg der NaKL₁L₂₃-Auger-Emission bei 536.1 eV ist auf einen Anstieg des Natriumgehalts an der Sc-Nasion-Oberfläche zurückzuführen.

Mögliche Rückstände von SiO₂ aus der Poliersuspension sind aus den Si2p- (103.15 eV) und O1s-Spektren (532.7 eV) nicht ersichtlich, können aber auch nicht vollständig ausge-

Tabelle 6: Bindungsenergien von möglichen Zerfallsprodukten, die aus dem Kontakt von Nasicon mit Wasser entstehen können.

| | Bindungsenergien E_b (eV) | | | | | Referenz |
|---------------------------------|-----------------------------|--------|--------|-------|--------|----------|
| | O1s | Si2p | Zr3d | P2p | Na1s | |
| SiO ₂ | 532.7 | 103.15 | | | | [181] |
| ZrO ₂ | 530.0 | | 181.9 | | | [181] |
| ZrSiO ₄ | 531.3 | 101.8 | 182.95 | | | [181] |
| Na ₂ O | 529.6 | | | | 1072.5 | [158] |
| Na ₃ PO ₄ | 532.7 | | | 135.0 | | [183] |
| Na ₃ PO ₄ | 530.5 | | | 132.5 | 1071.5 | [184] |

geschlossen werden [181].

β''-Alumina

Die mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der β''-Alumina Oberfläche an einem unbehandelten Substrat ist in At.-%: Na: 12%, Al: 28%, O: 57%, Ca: 2.2%, Si: 0% (Abb. 45). Durch das Polieren verändert sich die chemische Zusammensetzung zu: Na: 15%, Al: 21%, O: 56%, Ca: 0.3%, Si: 7%. Es kommt zu einer Anreicherung von Natrium und Silizium, sowie einer starken Reduktion von Kalzium von 2.2 auf 0.3 At.-%. Die Verunreinigung von β''-Alumina durch Kalzium ist bekannt und die zumeist negativen Auswirkungen auf die Ionenleitfähigkeit sind in Kapitel 3.3.2 auf Seite 27 beschrieben.

Das sowohl die Intensität als auch die Bindungsenergie der Al2s-Emission konstant ist, zeigt, dass das Aluminium chemisch unverändert bleibt. Dies ist vermutlich auf die chemische Stabilität der Spinell-Blöcke in β''-Alumina zurückzuführen. Die Anreicherung von Silizium an der Oberfläche deutet auf einen erheblichen Rückstand der SiO₂-Politur auf der β''-Alumina-Oberfläche hin. Die gemessenen Bindungsenergien des Si2p-Orbitals 102.4 eV und O1s-Orbitals 530.8 eV entsprechen jedoch nicht denen von SiO₂ (Tabelle 6) [181]. Außerdem wäre durch das Verhältnis von $Si/O = 0.5$ ein deutlicher Anstieg der O1s-Emission zu erwarten. Die Bildung von Karbonaten kann ausgeschlossen werden, da die Kohlenstoffkonzentration nahe der Nachweisgrenze von 0.1% ist.

Die Na1s-Emission zeigt nach dem Polieren eine Verschiebung der Bindungsenergie von $E_B = 1071.9$ zu 1072.5 eV. Die Bindungsenergie von 1071.9 eV entspricht dabei den Werten von β''-Alumina aus anderen Veröffentlichungen [109, 185] und die Bindungsenergie von 1071.9 eV entspricht der von Na₂O (Tabelle 6). Es liegt also die Vermutung nahe, dass es durch die Politur mit SiO₂ und dem anschließenden Ausheizen bei 1000 °C zur Bildung einer Oberflächenphase kommt. Über die mögliche Fremdphase können dabei folgende Aussagen getroffen werden: sie ist entweder dünn genug, um nicht in den Röntgendiffraktogrammen (Abb. 43) erkennbar zu sein oder sie ist amorph.

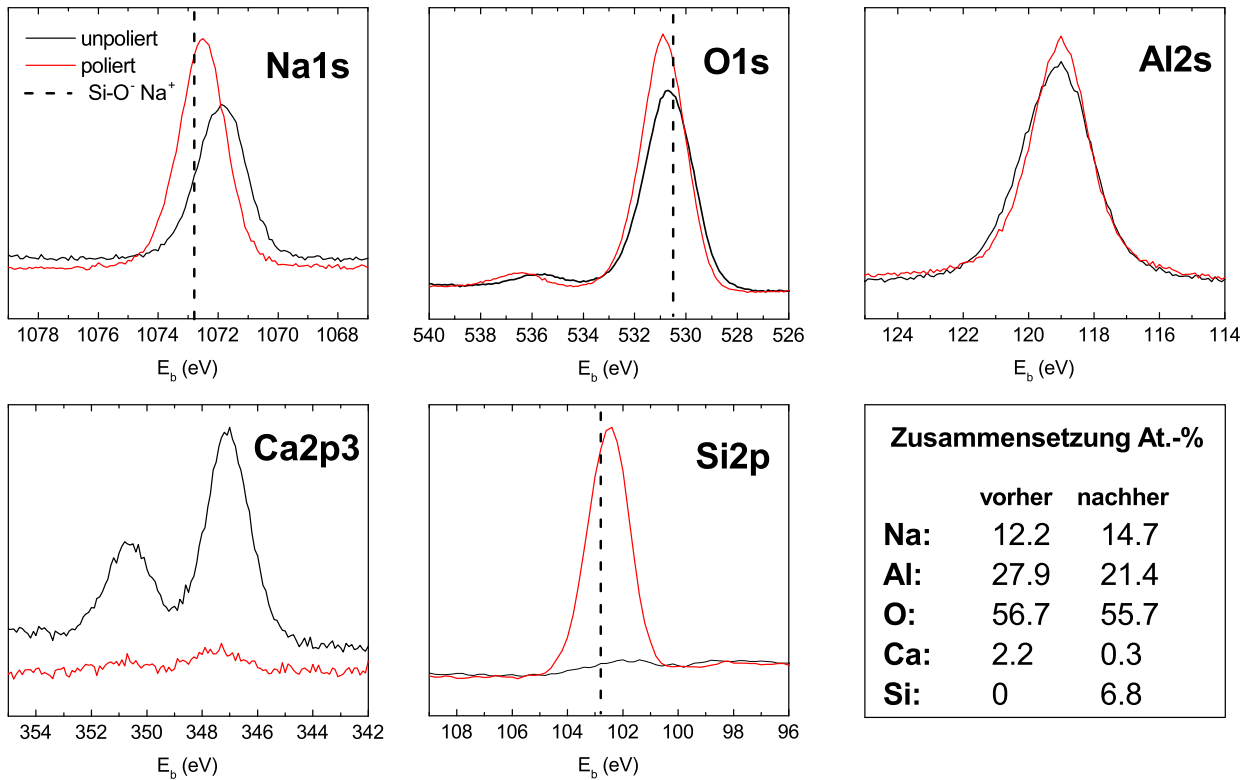


Abbildung 45: XPS-Spektren der Na1s-, O1s-, Al2s-, Ca2p3- und Si2p-Kernniveauemissionen eines β'' -Alumina-Substrats vor (schwarz) und nach (rot) der Politur mit SiO₂-Poliersuspension Logitech SF-1. Die vertikalen Linien zeigen die Bindungsenergien von Na₂Si₃O₇ mit einem hohen Anteil an nicht-bindendem Si-O⁻ Na⁺ (gestrichelt) [187, 188]. Zusätzlich ist die mit XPS bestimmte Stöchiometrie vor und nach der Politur angegeben (Box).

Die Bildung einer Fremdphase aus der Reihe der Na₂Si_xO_{2x-1} stimmt mit den beobachteten Bindungsenergien überein [186]. Die gemessenen Bindungsenergien der Na1s-, Si2p- und O1s-Emissionen entsprechen dabei Werten von Gläsern mit einer Zusammensetzung von Na₂Si₃O₇ mit einem hohen Anteil an nicht-bindenden Si-O⁻ Na⁺ [187, 188]. Die entsprechenden Bindungsenergien sind in Abbildung 45 durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Diese Gläser mit einer Zusammensetzung von Na₂Si₃O₇ zeigen außerdem eine ionische Leitfähigkeit von bis zu $1.6 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ bei 200 °C und könnten daher als Oberflächenphase in Frage kommen, ohne die Natriumleitfähigkeit vollständig zu unterbinden [189–191].

8.3 Einfluss auf den Zellwiderstand

Im Folgenden wird aufgezeigt, wie sich die Politur auf die Impedanz bzw. Überspannung der polierten und nicht polierten Festkörperelektrolyte auswirkt. Hierzu wurde das Sc-Nasicon und β'' -Alumina in symmetrischer Konfiguration als Na/Sc-Nasicon/Na und Na/ β'' -Alumina/Na in Swagelok-Zellen verbaut. Die Zellen wurden unter galvanostatischen Bedingungen mit wech-

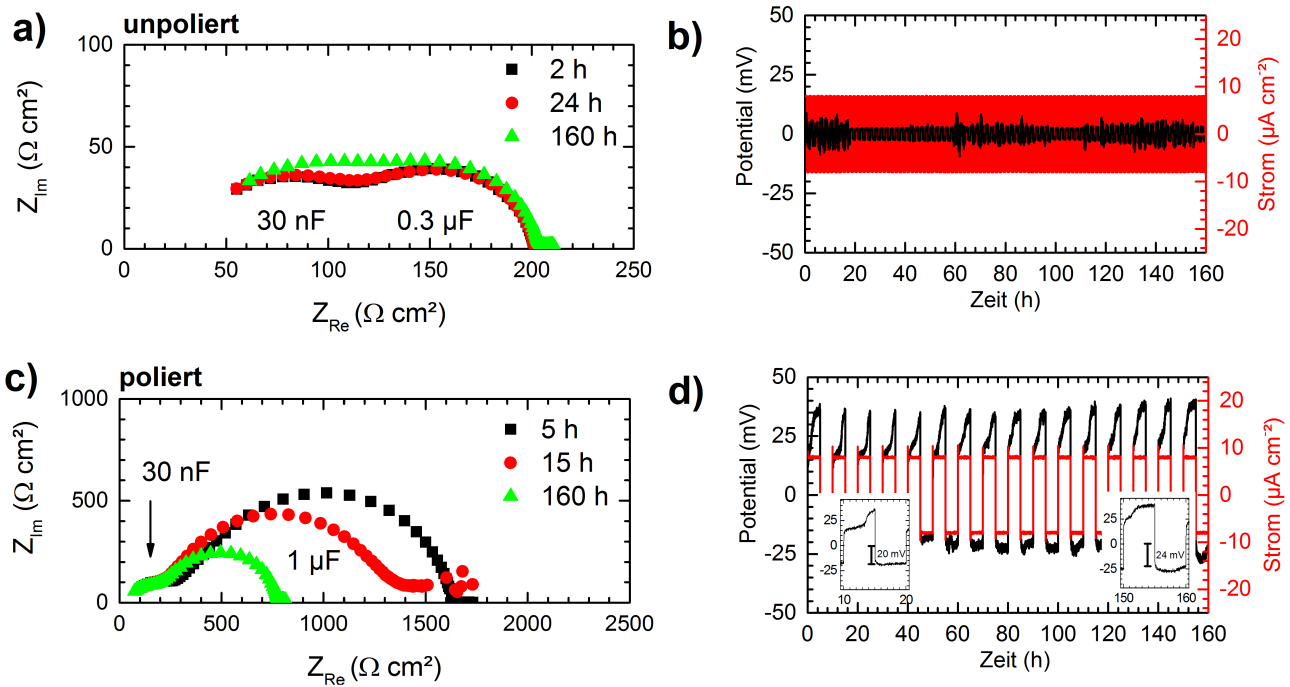


Abbildung 46: Impedanzspektren und zyklische galvanostatische Messungen an unpoliertem (a,b) und poliertem (c,d) Sc-Nasicon in symmetrischer Konfiguration mit Natriumelektroden. Die Impedanzspektren wurden zwischen 0.1 und 1 MHz bei einer Amplitude von 50 mV aufgenommen. Das Zyklieren der Zellen wurde bei Stromflüssen von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ durchgeführt, wobei im Falle des unpolierten Sc-Nasicon die Polarität jede Stunde, und im Falle des polierten Sc-Nasicon alle fünf Stunden gedreht wurde. In (d) sind zusätzlich zwei Vergrößerungen des ersten und letzten Zyklus mit den entsprechenden Überpotentialen dargestellt.

selnder Polarität bei $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ zyklisiert und nach verschiedenen Zeitabständen mittels Impedanzspektroskopie untersucht.

Die Interpretation der Impedanzspektren orientiert sich an denen aus Referenz [20, 58]. Die Spektren wurden zwischen 0.1 und 1 MHz aufgenommen, wobei die hohen Frequenzen bei niedrigeren Widerständen Z_{Re} liegen. Die Spektren wurden mit einem äquivalenten Schaltkreis, bestehend aus einem ohmischen Widerstand R_0 , sowie zwei in Reihe geschalteten RCPE-Elementen (R_1 & CPE_1 sowie R_e & CPE_e) simuliert. Die Summe aus R_0 und R_1 kann als der Gesamtwiderstand des Sc-Nasicon Elektrolyten interpretiert werden. Daraus ergibt sich wiederum die ionische Leitfähigkeit. Der Widerstand R_e wird als der Grenzflächenwiderstand zwischen dem Sc-Nasicon und den Natriumelektroden interpretiert.

Sc-Nasicon

Die Impedanzspektren der gelieferten Sc-Nasicon-Substrate (Abb. 46a) sind identisch mit denen aus Referenz [20], sodass Auswirkungen durch den Transport der Substrate ausgeschlossen werden können. Die Spektren sind durch zwei ineinander übergehende Halbkreise charakterisiert. Der hochfrequente Halbkreis entspricht dem parallel geschalteten

Tabelle 7: Widerstände R_0 , R_1 und R_e für unpoliertes und poliertes Sc-Nasicon in einer symmetrischen Zelle mit Natriumelektroden. Die Widerstände wurden aus Simulationen mit einem äquivalenten Schaltkreis bestehend aus $R_0 - R_1/CPE_1 - R_e/CPE_e$ berechnet. In Übereinstimmung mit den Referenzen [20, 58] kann die Summe aus R_0 und R_1 als Widerstand des Sc-Nasicon und R_e als Grenzflächenwiderstand zwischen Sc-Nasicon und den Natriumelektroden interpretiert werden. R_{tot} ergibt sich aus der Summe von $R_0 + R_1 + R_e$.

| | Unpoliert ($\Omega \text{ cm}^2$) | | | | | Poliert ($\Omega \text{ cm}^2$) | | | | |
|---------|-------------------------------------|-------|-------------|-------|-----------|-----------------------------------|-------|-------------|-------|-----------|
| | R_0 | R_1 | $R_0 + R_1$ | R_e | R_{tot} | R_0 | R_1 | $R_0 + R_1$ | R_e | R_{tot} |
| 2 (h) | 28 | 93 | 121 | 81 | 202 | | | | | |
| 5 (h) | | | | | | 19 | 323 | 342 | 1308 | 1650 |
| 15 (h) | | | | | | 47 | 168 | 215 | 1154 | 1369 |
| 24 (h) | 28 | 98 | 126 | 79 | 205 | | | | | |
| 160 (h) | 30 | 108 | 138 | 66 | 204 | 28 | 205 | 233 | 548 | 781 |

ohmschen Widerstand und konstantem Phasenelement RCPE-Element R_1 , der niederfrequente dem RCPE-Element R_e . In Übereinstimmung mit der Publikation [58] kann R_0 dem Kornwiderstand und R_1 (CPE = 30 nF) dem Korngrenzenwiderstand des Festkörperelektrolyten zugeschrieben werden, sowie R_e (CPE = 0.3 μF) den Grenzflächen mit den Natriumelektroden. Durch das Zyklieren der Zelle lässt sich aus den nach 2 h, 24 h and 160 h gewonnen Impedanzspektren zeigen, dass alle internen Zellwiderstände auch unter einem angelegtem Strom von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ stabil sind.

Im Detail sind die simulierten Widerstände für die nicht polierte und polierte Na/Sc-Nasicon/Na-Zelle nach 2 h, 24 h and 160 h in Tabelle 7 zusammengefasst. R_{tot} , ($R_0 + R_1 + R_e$) bleibt zwischen 202 und 205 $\Omega \text{ cm}^2$ konstant, verschiebt sich jedoch nach 160 Stunden zu niedrigeren Grenzflächenwiderständen von $R_e = 81$ zu $R_e = 66 \Omega \text{ cm}^2$. Dagegen nehmen die dem Widerstand des Sc-Nasicon zugerechneten Werte $R_0 + R_1$ von 121 auf 138 $\Omega \text{ cm}^2$ leicht zu. Insgesamt ergibt sich aus den Widerständen, die der ionischen Leitfähigkeit des Sc-Nasicon zugerechnet werden ($(R_0 + R_1)$), eine Leitfähigkeit von 8×10^{-3} nach 2 h, bzw. $7 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ nach 160 h des Zyklierens für das unpolierte Sc-Nasicon. Zieht man die Grenzflächen Widerstände zusätzlich in Betracht (R_{tot}), so ergibt sich eine Gesamtleitfähigkeit von $5 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Das resultierende Überpotential für eine Zelle mit unpoliertem Sc-Nasicon bei einem konstanten Strom von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ ist in Fig. 46b dargestellt. Das Überpotential von durchschnittlich 3 mV mit Spitzen bis zu 9 mV entspricht einem ungefähren inneren Widerstand von 375 $\Omega \text{ cm}^2$. In Übereinstimmung mit den konstanten Impedanzspektren zeigt die Zelle über eine Zyklierdauer von 160 Stunden keinen Anstieg des Überpotentials oder Anzeichen von Kurzschlüssen durch etwaige Dendritenbildung.

Nachteilige Effekte des Polierens zeigen sich in einer erhöhten Impedanz und daraus resultierenden höheren Überspannung während des elektrochemischen Zyklierens (Tabelle 7). Die zu Beginn des Zyklierens erhöhte Impedanz von $1650 \Omega \text{ cm}^2$ ist in Abbildung 46c ersichtlich. Die Modellanpassung der Daten zeigt, dass R_0 und R_1 ($\text{CPE} = 0.3 \mu\text{F}$), also der Sc-Nasicon-Bulkwiderstand, durch das Polieren nur schwach beeinflusst wird. Die Widerstände nehmen im Vergleich zum unpolierten Sc-Nasicon von $R_{0+1} = 121$ zu $342 \Omega \text{ cm}^2$ zu. Dass der Anstieg der Bulkimpedanz (R_1) von 93 auf $323 \Omega \text{ cm}^2$ auf den Anstieg des Korngrenzenwiderstandes zurückzuführen ist, ist in Einklang mit anderen Referenzen [180, 192, 193]. Dies ist begründet in der hohen Resistenz des verwendeten Bulk-Sc-Nasicon gegenüber Feuchtigkeit und CO_2 [144].

Im Gegensatz zum Bulkmaterial ist die Oberfläche des Sc-Nasicon empfindlich gegenüber der Poliersuspension. Durch den einstündigen Kontakt erhöht sich der Grenzflächenwiderstand zu den Natriumelektroden (R_e) von 81 auf $1308 \Omega \text{ cm}^2$. Dies wird vermutlich dadurch hervorgerufen, dass Natriumionen durch Wasser aus dem Nasicon gelöst und die entstehenden Leerstellen protoniert werden [142, 143]. Die von Gulens veröffentlichten Impedanzspektren sind mit denen in Abb. 46c in ihrer Form identisch. Daraus ergibt sich der Schluss, dass beim Polieren ebenfalls eine Protonierung der Sc-Nasicon-Oberfläche stattfindet. Die erhöhte Impedanz reduziert sich nach 160 h Zyklieren von $R_{\text{tot}} = 1650$ auf $751 \Omega \text{ cm}^2$, was auf eine reversible Reaktion während des Zyklierens schließen lässt [58, 143].

Im Vergleich zu symmetrischen Zellen, die mit Flüssigelektrolyten und Natriumelektroden zyklisiert wurden [194], zeigen die Sc-Nasicon basierten Zellen, eine um 35 % geringere Impedanz ($200 \Omega \text{ cm}^2$) und eine deutlich erhöhte Zyklenstabilität. Auch der Vergleich mit Versuchen, metallische Lithiumanoden mit ionischen Flüssigkeiten zu stabilisieren, zeigt einen vergleichbaren Widerstand von etwa $200 \Omega \text{ cm}^2$ [195].

β'' -Alumina

In Abbildung 47 sind die Impedanzspektren von symmetrischen Na/ β'' -Alumina/Na-Zellen mit (a) unpoliertem und (b) poliertem Festkörperelektrolyten dargestellt. Die Spektren wurden vor dem ersten Zyklieren sowie nach 10 und 60 Stunden aufgenommen und zeigen in dieser Zeit einen leichten Anstieg der Impedanz (R_{tot}) von 5511 auf $6881 \Omega \text{ cm}^2$ im Vergleich zu nicht polierten Substraten. Im Vergleich mit unpolierten Sc-Nasicon-Substraten ist die Impedanz um den Faktor 25 erhöht. Nach der Politur ist die Impedanz (R_{tot}) zunächst auf $17350 \Omega \text{ cm}^2$ erhöht, fällt dann aber während des Zyklierens auf $1797 \Omega \text{ cm}^2$ ab. Zur detaillierten Auswertung der Spektren wurden diese mit einem identischen äquivalenten Schaltkreis, wie bereits bei den Na/Sc-Nasicon/Na-Zellen, angepasst. Alle aus den Anpassungen der Impedanzdaten berechneten Widerstände sind in Tabelle 8 angegeben.

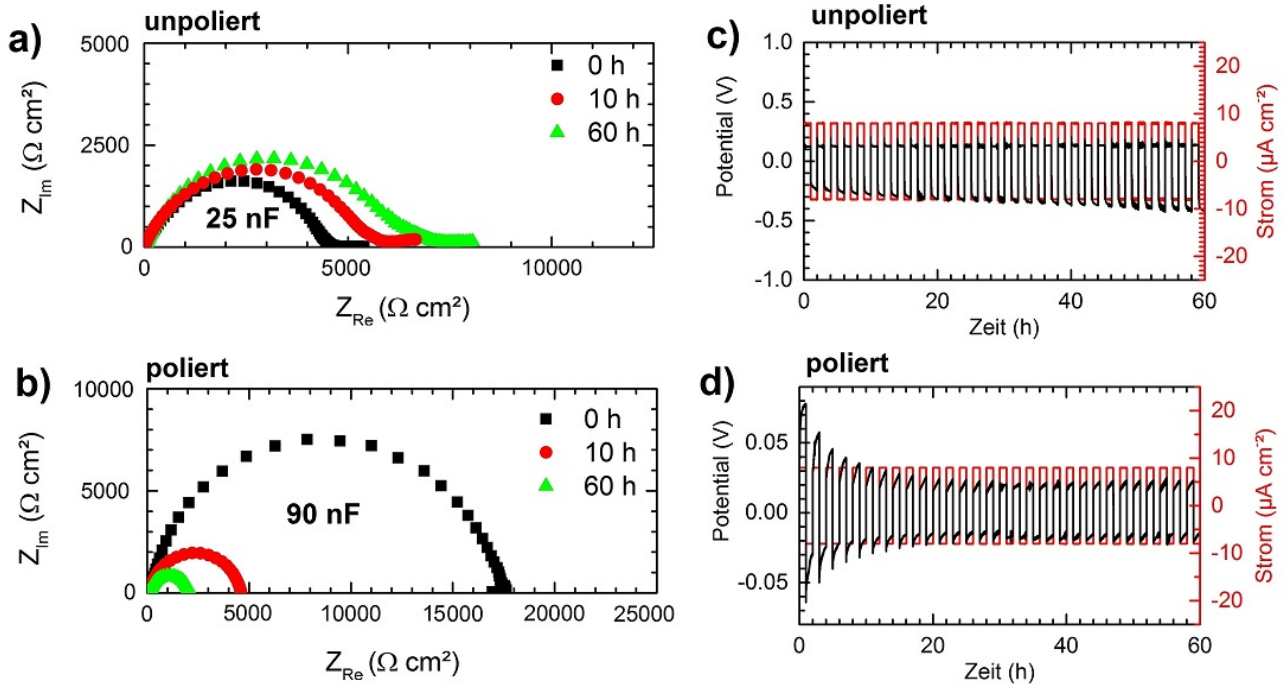


Abbildung 47: Impedanzmessungen an (a) polierten und (b) unpolierten symmetrischen Na/ β'' -Alumina/Na-Zellen, aufgenommen zwischen 0.1 Hz und 1 MHz. Polarisation der (c) polierten und (d) unpolierten Zelle bei einem Stromfluss von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$. Die Polung wurde jede Stunde umgekehrt.

Es zeigt sich, dass der Korngrenzwiderstand R_{SEGB} mit $5132 \Omega \text{ cm}^2$ etwa 93 Prozent der Gesamtimpedanz im initialen Zustand ausmacht und 85 Prozent nach 60 Stunden des Zyklierens ($6041 \Omega \text{ cm}^2$). Eine mögliche Begründung für die deutlich höheren Korngrenzwiderstände des β'' -Alumina im Vergleich zum Sc-Nasicon ergibt sich aus den XPS-Daten (Abb. 45), in denen eine erhöhte Kalziumkonzentration an der β'' -Alumina-Oberfläche von 2.2% gemessen wurde. Die Impedanzspektren sprechen für eine Anreicherung des Kalziums an den Korngrenzen, was mit Ergebnissen aus experimentellen Untersuchungen mittels Auger-Spektroskopie übereinstimmen würde [106]. Aufgrund der deutlich niedrigeren Herstellerangaben, wonach die Gesamtmenge an CaO der β'' -Alumina-Substrate unter 200 ppm liegt, kann angenommen werden, dass es sich bei den hohen gemessenen Kalziumkonzentrationen um einen Oberflächeneffekt handelt. Bestätigt wird diese Annahme durch die XPS-Messungen nach dem Polieren, wodurch die Kalziummenge an der Substratoberfläche auf 0.3% reduziert wurde. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass sich die Kalziumverunreinigung oberflächennah in den Korngrenzen akkumuliert und zu einer Erhöhung der Impedanz im Vergleich zum kalziumfreien Sc-Nasicon führt. Durch die Politur kann dieser Effekt reduziert werden. Jedoch bleibt die aus den Impedanzdaten berechnete Leitfähigkeit mit $5.5 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ deutlich unter denen des Sc-Nasicon mit $1.2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$.

Tabelle 8: Widerstände $R_{SE\ bulk}$, $R_{SE\ GB}$ und R_{An} für unpoliertes und poliertes β'' -Alumina in einer symmetrischen Zelle mit Natriumelektroden. Die Widerstände wurden aus Simulationen mit einem äquivalenten Schaltkreis bestehend aus $R_{SE\ bulk} - R_{SE\ GB}/CPE_{SE\ GB} - R_{An}/CPE_{An}$ berechnet. In Übereinstimmung mit den Referenzen [20,58] kann die Summe aus $R_{SE\ bulk}$ und $R_{SE\ GB}$ als Widerstand des Sc-Nasicon (R_{SE}) und R_{An} als Grenzflächenwiderstand zwischen Sc-Nasicon und den Natriumelektroden interpretiert werden. R_{tot} ergibt sich aus der Summe von $R_{SE\ bulk} + R_{SE\ GB} + R_{An}$.

| | Unpoliert ($\Omega\text{ cm}^2$) | | | | | Poliert ($\Omega\text{ cm}^2$) | | | | |
|--------|------------------------------------|--------------|----------|----------|-----------|----------------------------------|--------------|----------|----------|-----------|
| | $R_{SE\ bulk}$ | $R_{SE\ GB}$ | R_{SE} | R_{An} | R_{tot} | $R_{SE\ bulk}$ | $R_{SE\ GB}$ | R_{SE} | R_{An} | R_{tot} |
| 0 (h) | 10 | 5132 | 5142 | 369 | 5511 | 0 | 17162 | 17162 | 188 | 17350 |
| 10 (h) | 9 | 5607 | 5616 | 478 | 6094 | 8 | 4442 | 4450 | 147 | 4597 |
| 60 (h) | 10 | 6041 | 6051 | 830 | 6881 | 4 | 1656 | 1660 | 137 | 1797 |

Die entsprechenden Impedanzen von $R_{SE\ GB}$ sind nach dem Polieren zunächst auf $17162\ \Omega\text{ cm}^2$ erhöht, sinken jedoch nach 60 Stunden Zyklirens auf $1656\ \Omega\text{ cm}^2$ ab und sind damit etwa 65% niedriger als vor der Politur. Dieser Effekt des sich reduzierenden Korngrenz Widerstandes mit dem Zykliren ist ebenfalls beim Sc-Nasicon zu beobachten (Tab. 7). Er könnte auf eine reversible Protonierung des Elektrolyten zurückzuführen sein, wenn Natrium durch die wässrige Politur zunächst gelöst wird, die entstandene Leerstelle durch ein Proton gefüllt und dieses anschließend durch das Zykliren mit metallischen Natriumanoden wieder durch ein Natriumion substituiert wird [58, 142, 143].

Der zweitgrößte Anteil der Impedanz kann dem Grenzflächenwiderstand R_{An} ($CPE_{An} \approx 0.6\ \mu\text{F}$) zwischen dem β'' -Alumina und den Natriumanoden zugeordnet werden, der bei unpolierten Substraten etwa 5 mal höher ist im Vergleich zu dem Sc-Nasicon-Substrat. Dies könnte auf die oberflächennahe Kalziumverunreinigung zurückzuführen sein. Nach der Politur kehren sich die Verhältnisse um und der Grenzflächenwiderstand des β'' -Alumina-Substrats ($188\ \Omega\text{ cm}^2$) mit den Natriumanoden ist sieben mal kleiner als der des Sc-Nasicon ($1308\ \Omega\text{ cm}^2$). Zusätzlich zur Entfernung der Kalziumverunreinigung kommt der Einfluss der Oberflächenphasen, die beim Polieren entstehen und sich in den XPS-Messungen andeuten. Für das β'' -Alumina-Substrat würde eine potentiell ionisch-leitfähige und nur einen Nanometer dünne $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ Grenzphase den Grenzflächenwiderstand nicht so stark beeinflussen wie eine ionisch-isolierende SiZrO_4 -Phase im Falle von Sc-Nasicon. Der Effekt der Oberflächenphasen würde in Einklang mit den deutlich niedrigeren Grenzflächenwiderständen des β'' -Alumina-Substrats von $R_{An} = 137 - 188\ \Omega\text{ cm}^2$ und des Sc-Nasicon-Substrats mit $R_{An} = 548 - 1308\ \Omega\text{ cm}^2$ stehen.

Der β'' -Alumina-Bulkwiderstand ($R_{SE\ bulk}$) von $10\ \Omega\text{ cm}$ entspricht einer Leitfähigkeit von $0.1\ \text{S cm}^{-1}$ und ist identisch mit der von β'' -Alumina-Einkristallen [101]. Auch nach dem Polieren zeigt sich kein Anstieg des Bulkwiderstandes, sodass davon auszugehen ist, dass dieser durch das Polieren nicht negativ beeinflusst wird.

In den Abbildungen 47c und 47d sind die Polarisationsspannungen dargestellt, wenn die Zelle mit stündlich wechselnden Polaritäten bei $8\mu\text{A cm}^{-2}$ galvanostatisch zyklisiert wird. Die gemessenen Polarisationsspannungen der symmetrischen Zelle mit unpoliertem β "-Alumina zeigen Überspannungen von etwa 350 mV vor dem Zyklisieren und 510 mV nach 60 Stunden. Dies entspricht den gemessenen Impedanzen von 4500 bzw. 7000 $\Omega\text{ cm}^2$. Das Zyklisieren bei wechselnder Polarität zeigt außerdem, dass das Polarisationspotential bei negativen Strömen deutlich höher ist als bei positiven. Da dieser Effekt nur für unpolierte Substrate (sowohl β "-Alumina als auch Sc-Nasicon) zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Effekt auf einen unzureichenden Kontakt zwischen der Substratoberfläche und der Natriumelektrode zurückzuführen ist. Nach dem Polieren ist die Überspannung bei gleichem Strom stark reduziert. Im initialen Zyklus liegt das Polarisationspotential bei etwa 80 mV, sowohl bei positiven als auch bei negativen Strömen. Nach 100 Stunden des Zyklisierens reduziert sich das Polarisationspotential auf etwa 35 mV und sinkt nach 60 Stunden nur noch leicht auf etwa 20 mV. Die Überpotentiale des ersten Zykluses sind um etwa die Hälfte geringer als sie aus den Impedanzdaten zu erwarten sind. Erst nach 10 Stunden des Zyklisierens entspricht die gemessene Impedanz von 4597 $\Omega\text{ cm}^2$ den Überpotentialen von 36 mV. Die große Diskrepanz zwischen der Überspannung und der Impedanz im ersten Zyklus kann auf einmalige Effekte zu Beginn des Zyklisierens zurückzuführen sein. Insgesamt zeigen die Daten die positiven Effekte, die sich durch das Polieren des β "-Alumina ergeben.

9 PLD-Abscheidung von Dünnschicht-Festkörperelektrolyten

Für die Anwendung von Festkörperelektrolyten in Akkus mit einer realistischen Energiedichte, bezogen auf ihr Gewicht und Volumen, sind die in dieser Arbeit hergestellten Versuchszellen durch ihr großes Elektrolyt- zu Kathoden-Verhältnis ungeeignet. Um das Verhältnis zu reduzieren, eignen sich dünne Schichten von Nasicon und β'' -Alumina zwischen 200 und 1000 nm. Je dünner dabei der Elektrolyt flächendeckend aufgebracht werden kann, umso geringer wird das Volumenverhältnis von Elektrolyt zu Kathode [4]. In zwei Masterarbeiten von Nico Kaiser "PLD growth investigations on the $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ system with focus on sodium-ion conductivity" [196], und Tobias Vogel "PLD growth investigations of Sc-Substituted Nasicon solid electrolyte thin films" [121] wurde die Möglichkeit untersucht, Dünnschichtelektrolyte mittels PLD herzustellen und im Anschluss daran die Performance von entsprechenden Natrium-Dünnschichtbatterien zu untersuchen.

9.1 β'' -Alumina

Für die Herstellung von β'' -Alumina-Dünnschichten wurden zunächst Targets mit einer nominellen Zusammensetzung von $\text{Na}_2\text{Al}_{11}\text{O}_{17.5}$ bei 1300 °C gesintert. Das resultierende Target enthielt eine Phasenmischung aus β'' -Alumina und β -Alumina. Für die PLD-Abscheidung wurden die Ausgangsparameter nach Haumesser et al. [197] verwendet. Die bei 800 °C auf Saphir gewachsenen Schichten zeigten die gewünschte β'' -Alumina-Stöchiometrie zwischen $\text{Na}_{1.2}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.1}$ und $\text{Na}_{1.7}\text{Al}_{11}\text{O}_{17.35}$, jedoch statt des $\text{Na}_2\text{Al}_{10.66}\text{O}_{17}$ - Festkörperelektrolyt (β'' -Alumina) eine metastabile Mischphase aus Na_2O und Al_2O_3 [198]. Diese im folgenden als $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ bezeichnete Phase wird auch als „Mullit ähnliche Phase“ beschrieben und ist nicht ionisch leitfähig.

Um die $m\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase in β'' -Alumina zu überführen, mussten Temperaturen von 1350 °C verwendet werden, die jedoch nur in einem Hochtemperaturofen möglich sind. Um Natriumverluste bei 1350 °C zu vermeiden, wurden die bei 800 °C beschichteten Saphir-Substrate mit Na_2CO_3 -Pulver bedeckt. Mit XRD und XPS konnten die β -Alumina-Phase zweifelsfrei nachgewiesen werden und zusätzlich durch die in-plane Impedanzmessungen die ionische Leitfähigkeit der Schicht bestimmt werden. Die dadurch hergestellten β'' -Alumina-Schichten zeigten ein deutliches Arrhenius-Verhalten mit einer für β'' -Alumina typischen Aktivierungsenergie von 0.33 eV und einer ionischen Leitfähigkeit von $8.8 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ bei Raumtemperatur (Abb. 48a). Als problematisch stellte sich heraus, dass Natrium in das Saphir-Substrat diffundiert und dort ebenfalls zu β -Alumina/ β'' -Alumina reagiert (Abb. 48b). Dadurch war die Schichtdicke nicht abhängig von der zuvor abgeschiedenen PLD-Schicht und die Oberflächenrauigkeit stark erhöht.

Andere Substrate wie MgO , SrTiO_3 , DyScO_3 und GdScO_3 waren keine Alternativen da sich durch Diffusion von Aluminium in das Substrat Fremdphasen wie GdAlO_3 oder DyAlO_3 bildeten.

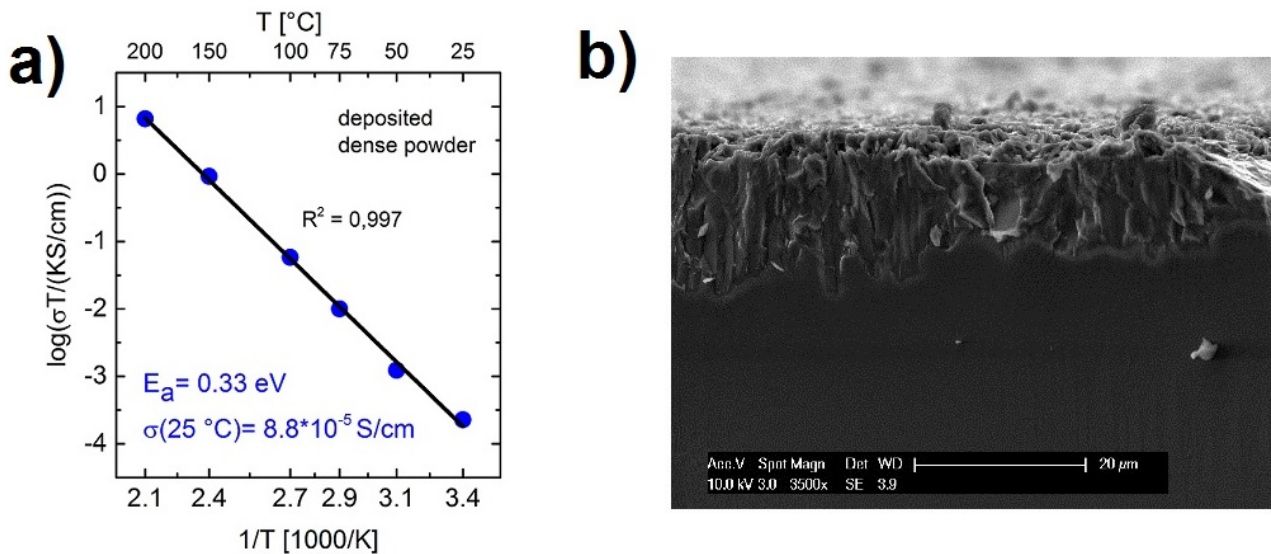


Abbildung 48: a) Arrhenius-Plot der ionischen Leitfähigkeit bei Temperaturen zwischen 25 und 200 °C. b) Querschnitts SEM-Aufnahme einer mit PLD auf Saphir gewachsenen β'' -Alumina-Dünnschicht, die anschließend in einer Mischung aus Na_2CO_3 - und Al_2O_3 -Pulvern bei 1300 °C annealed wurde.

9.2 Sc-Nasicon

Für die Herstellung der Sc-Nasicon-Targets wurden die gemischten Ausgangspulver zunächst bei 800 °C kalziniert und anschließend bei 1250 bis 1300 °C gesintert. Die mit PLD gewachsenen Sc-Nasicon-Dünnschichten hatten eine nominelle Zusammensetzung von $Na_4Sc_{0,4}Zr_{1,6}Si_2P_{0,9}O_{12}$ und entsprechen damit nahezu der idealen Zusammensetzung von $Na_{3,6}Sc_{0,4}Zr_{1,6}Si_2P_1O_{12}$. Die bei 25 bis 550 °C gewachsenen, zunächst amorphen Schichten wurden zwischen 850 und 900 °C annealed und zeigten daraufhin die kristalline Sc-Nasicon-Phase neben weiteren Fremdphasen wie $Sc_2Zr_5O_{13}$, Na_2SiO_3 und ZrP_2O_7 . Die höchsten ionischen Leitfähigkeiten von $3,9 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0,59 eV wurden an einer 400 nm dünnen Schicht gemessen, was vergleichbar mit Werten für LiPON ist ($10^{-6} - 3 \times 10^{-8} S cm^{-1}$ [199]). Diese Schicht wurden bei 900 °C annealed, da es aufgrund des hohen Verlusts von Natrium und Phosphor nicht möglich ist, die Dünnschichten direkt bei 900 °C herzustellen. Um die Verluste durch Evaporation zu minimieren, wurde versucht, die Schichten außerhalb der PLD-Kammer bei normaler Atmosphäre und tieferen Temperaturen von 550 bis 750 °C zu annealen [200]. Es zeigte sich jedoch, dass die Temperaturen zu gering sind, um eine Kristallisation der Sc-Nasicon-Phase zu erreichen.

9.3 Verwendung von PLD-gewachsenen Dünnschichtelektrolyten - Ein Fazit

Insgesamt zeigten die Versuche β'' -Alumina und Sc-Nasicon mittels PLD herzustellen, dass die nötigen Temperaturen über 900 °C und die nur begrenzten Sauerstoffpartialdrücke von

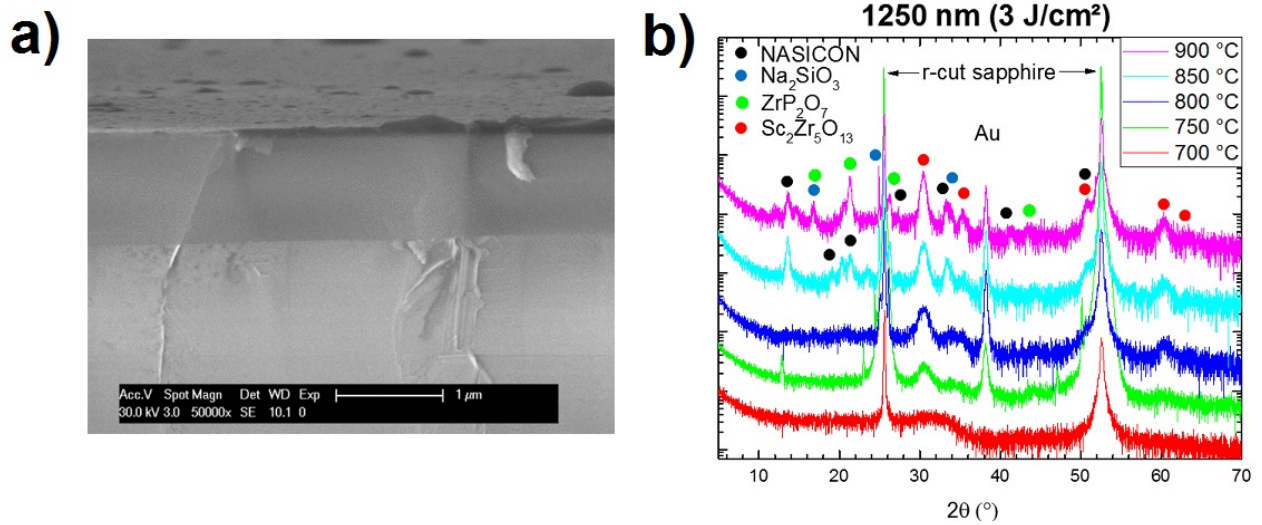


Abbildung 49: a) Querschnitts SEM-Aufnahme einer mit PLD auf Saphir gewachsenen Sc-Nasicon-Dünnschicht. b) XRD-Diffraktogramme der Sc-Nasicon-Dünnschicht nach dem Annealing zwischen 700 und 900 °C. Mit steigender Temperatur kristallisieren aus der ursprünglich amorphen Schicht die gewünschte Nasicon-Phase, aber auch Sc₂Zr₅O₁₃, Na₂SiO₃ und ZrP₂O₇ als Fremdphasen.

1 mbar zu einem starken Natrium- bzw. Phosphorverlust während der Deposition führen. Sowohl niedrigere Temperaturen als auch erhöhte Sauerstoffpartialdrücke von 1 mbar während der PLD-Abscheidung können die Stöchiometrie positiv zu einem höheren Natriumgehalt beeinflussen, jedoch bleibt die kristalline Festkörperelektrolyt-Dünnschicht unzureichend. Durch die hohen Temperaturen von 900 °C ergeben sich des Weiteren Probleme durch Interdiffusion mit den verwendeten Substraten, oder in einer potenziellen Anwendung als Dünnschicht-Akku, mit der Kathode, der Anode oder den Elektroden. Für die erfolgreiche Herstellung eines Natrium-Dünnschichtakkus ist ein mit LiPON vergleichbarer Dünnschichtelektrolyt nötig, der bei sehr niedrigen Temperaturen (25 - 200 °C) hergestellt werden kann.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Durch das Abscheiden von Dünnschichtkathoden mittels PLD auf verschiedenen Festkörperelektrolytsubstraten und der Kombination mit einer Alkalimetallanode besteht die Möglichkeit, unterschiedliche Materialkombinationen als Modellzellen zu untersuchen. Im Gegensatz zu Akkus, in denen die unterschiedlichen Materialien als Pulver gemixt und gepresst werden, erlaubt diese Art der Modellzelle, die negativen Auswirkungen eines physischen Kontaktverlustes der Materialien während des Zyklierens zu vermeiden. Hierdurch konnten in dieser Arbeit die zwei vielversprechenden Festkörperelektrolyte Sc-Nasicon und β ''-Alumina direkt in ihrer elektrochemischen Performance verglichen werden. Hierzu wurden beide Festkörperelektrolyte mit Na_xCoO_2 -Kathoden beschichtet und mit einer metallischen Natriumanode versehen. Durch die Kombination und Korrelation der elektrochemischen Performance mit weiteren Analysetechniken wie XRD, XPS, elektrochemischer Impedanz- und Ramanspektroskopie wurden verschiedene Aspekte der Kathoden- und Grenzflächenstabilität, der Fremd- und Grenzflächenphasenbildung sowie die daraus resultierenden inneren Zellwiderstände diskutiert.

10.1 Akkupformance

Maximale spezifische Kapazitäten von 150 mA h g^{-1} wurden mit O3- Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na-Akkus erreicht. Dabei lag das Überpotential bei einer Stromdichte von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$ bei 28 mV. Die sinkende Kapazität des Akkus innerhalb der ersten 100 Ladezyklen konnte auf die Transformation der O3-Phase zur monoklin verzerrten P'3-Phase zurückgeführt werden. Durch die detaillierte Analyse der Impedanzdaten konnte nachgewiesen werden, dass die Grenzfläche zwischen der Na_xCoO_2 -Kathode und dem Sc-Nasicon-Elektrolyt bis auf einen Anstieg der Impedanz von 262 auf $598 \Omega \text{ cm}$ während des ersten Zyklus langfristig stabil bleibt.

Während die O3-Phase bei einer Depositionstemperatur von 300°C hergestellt wurde, wurden P2- Na_xCoO_2 Kathoden bei mindestens 550°C abgeschieden. Die P2-Phase zeigte eine maximale spezifische Entladekapazität von 124 mA h g^{-1} bei einer Überspannung von ungefähr 180 mV und Stromdichten von $8 \mu\text{A cm}^{-2}$. Dieses erhöhte Überpotential konnte mittels Impedanzspektroskopie auf die Grenzfläche zwischen Na_xCoO_2 und Sc-Nasicon zurückgeführt werden. Ein Akku mit einer P2- Na_xCoO_2 -Kathode, der zusätzlich bei 700°C annealt wurde, um die Kristallinität zu erhöhen, zeigte eine initiale Entladekapazität von 120 mA h g^{-1} . Durch einen starken Anstieg des Überpotentials auf über 850 mV reduzierte sich die Kapazität innerhalb von 200 Zyklen auf 9 mA h g^{-1} . Dieser extreme Anstieg konnte auf eine verstärkte Grenzflächenphasenbildung zwischen dem Elektrolyt und der Kathode zurückgeführt werden, bei der es sich um Na_4SiO_4 handeln könnte. Für eine optimale Akkupformance sollte die Na_xCoO_2 Kathode und der Sc-Nasicon-Elektrolyt nicht bei Temperaturen über 700°C in Kontakt gebracht werden.

Auf der Anodenseite konnte nachgewiesen werden, dass Sc-Nasicon im Kontakt mit metallischem Natrium auch unter dynamischen Bedingungen in einem Potentialfenster zwischen

2.0 und 4.2 V stabil ist und keine Anzeichen der Bildung einer Grenzflächenphase zeigt. Für β'' -Alumina gilt gleiches in einem Potentialfenster zwischen 2.0 und mindestens 3.8 V.

Die Verwendung von β'' -Alumina als Festkörperelektrolyt ist in Kombination mit Schichtgitterkathoden in Festkörperakkus deutlich herausfordernder. Denn trotz der besseren ionischen Leitfähigkeit und der Verwendung in Hochtemperaturakkus mit Flüssigelektroden kommt es durch minimale Kalziumverunreinigungen von 200 ppm bereits zu starken Einschränkungen in der Akkuperformance. Durch starke Migration von Kalzium in die Schichtgitterstruktur der Na_xCoO_2 -Kathode kommt es zunächst zur Bildung von $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$, und bei ausreichender Kalziumkonzentration und Temperaturen von 700 °C zur nahezu vollständigen Transformation zu $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Zusätzlich erhöht die Bildung von CaAl_2O_4 an der Grenzfläche zum Na_xCoO_2 und einer chemischen Veränderung der Substratoberfläche durch das Polieren den inneren Zellwiderstand, sodass die maximalen Entladekapazitäten von 51 mA h g^{-1} bei nur geringen Stromdichten von $0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$ erreicht werden konnten.

10.2 Na_xCoO_2 -Phasenbestimmung und Operando-Messungen

Die Bestimmung der isomerischen- Na_xCoO_2 Phase ist für viele wissenschaftliche Fragestellungen von essenzieller Bedeutung. Bei Abscheidungen mit niedriger Temperatur (300 °C) zeigten die Dünnschichten nur eine leichte präferenzielle Texturierung der (101)-Ebenen. Es konnte jedoch durch weitere Reflexe der (012)- und (104)-Ebenen eine eindeutige Bestimmung der O3-Phase vorgenommen werden. Die bei höheren Temperaturen abgeschiedene P2-Phase ist durch die starke Texturierung schwieriger mit XRD nachzuweisen, da meist ausschließlich die (00l)-Ebenen in einem $\Theta/2\Theta$ -Röntgendiffraktogramm sichtbar sind. Mittels Ramanspektroskopie konnte in dieser Arbeit zwischen der O3- und P2-Phase unterschieden werden. Eine umfassende Literaturrecherche zeigte, dass die Zuordnung der Ramanspektren und der verschiedenen Schwingungsmodi intensiv diskutiert wird. Durch die in dieser Arbeit durchgeführten Operando-Raman- und XRD-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass die hexagonale P2-Phase fünf Ramanmodi bei 195 cm^{-1} (E_{1g}), 469 cm^{-1} (E_{2g}), 511 cm^{-1} (E_{2g}), 606 cm^{-1} (E_{2g}) und 673 cm^{-1} (A_{1g}) bei einer Zellspannung von 3.8 V hat. Durch ein kontinuierliches Entladen konnte gezeigt werden, dass insbesondere der A_{1g} durch eine Verschiebung der Ramanmodi von bis zu 11 cm^{-1} auf den Natriumgehalt der Na_xCoO_2 -Kathode reagiert. Die E_{2g} zeigen nur eine Verschiebung bis zu 8 cm^{-1} und der E_{1g} -Modus von maximal 5 cm^{-1} . Operando-Messungen an sauerstoffdefizitärem $\text{Na}_x\text{CoO}_{1.92}$ lassen darauf schließen, dass es zu einer starken Änderung der $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ Struktur mit sich änderndem Natriumgehalt kommt. Bei hohen Zellspannungen bis 2.3 V lässt sich die P2-Phase nachweisen, wohingegen bei niedrigen Spannungen bis 2.0 V nur noch zwei Ramanverschiebungen bei 466 cm^{-1} und 572 cm^{-1} auftreten. Welcher Einfluss dabei dem Sauerstoffdefizit zugeschrieben werden kann und ob es sich bei den gemessenen Ramanverschiebungen um eine Transformation zur O3-Phase handelt, wird Bestandteil zukünftiger Untersuchungen sein. Solche Operando-Raman-Messungen könnten auch zur Aufklärung

von Strukturfragen genutzt werden, wie sie sich in neusten Publikationen zum Thema „Anionen-Redox-Reaktionen in Na_xCoO_2 “ stellen [32]. So könnten die Bindungslängen zwischen Co-Co und Co-O gegebenenfalls mittels Simulationen bestimmt und mit den Ramanspektren abgeglichen werden.

Veröffentlichungen

Publikationen

P Kehne, C.Guhl, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „Sc-based Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state thin-film Na_xCoO_2 /Nasicon/Na sodium-ion battery with stable electrochemical performance“; *Journal of Power Sources*, 409, 86-93 (2019)

P Kehne, C.Guhl, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „Electrochemical Performance of All-Solid-State Sodium-Ion Model Cells with Crystalline Na_xCoO_2 Thin-Film Cathodes“; *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3), A5328-A5332 (2019)

P Kehne, C.Guhl, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „The effect of calcium impurities of β -Alumina on the degradation of Na_xCoO_2 cathodes in all solid state sodium-ion batteries“; *Solid State Ionics* (2019)

C. Guhl, **P Kehne**, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, R. Hausbrand: „In-operando photoelectron spectroscopy for batteries: Set-up using pristine thin film cathode and first results on Na_xCoO_2 “; *Review of Scientific Instruments* 89(7) (2018)

C. Guhl, **P Kehne**, Q. Ma, F. Tietz, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, R. Hausbrand: „Interfaces in solid-state sodium-ion batteries: NaCoO_2 thin films on solid electrolyte substrates“; *Electrochimica Acta* 268, 268, 226-233 (2018)

Konferenzbeiträge

P Kehne, C. Guhl, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „Sc-based Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state thin-film Na_xCoO_2 /Nasicon/Na sodium-ion battery with stable electrochemical performance“; *Bunsen-Colloquium: Solid-State Batteries III* (2018), Poster

P Kehne, C. Guhl, Q. Ma, F. Tietz, W. Jaegermann, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „Interface formation and properties in a Na_xCoO_2 /Nasicon/Na all-solid-state battery“; *International Meeting on Lithium-Ion batteries (IMLB)* (2018), Poster

P Kehne, C. Guhl, Q. Ma, F. Tietz, W. Jaegermann, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „Electrochemical performance of an all-solid-state Na_xCoO_2 /Nasicon/Na sodium-ion battery at room temperature“; *1st International Symposium on Solid-State Batteries* (2018), Poster

P Kehne, C. Guhl, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „All-solid-state sodium ion batteries with NaSICON and β -Alumina solid electrolytes“; *EMRS Spring-Meeting* (2017), Invited talk

P. Kehne, C. Guhl, R. Hausbrand, L. Alff, P. Komissinskiy: „Room temperature sodium ion solid state battery - $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ thin films on β -alumina“; *Lithium-Ion Battery Discussions* (2017), Poster

P. Kehne, C. Guhl, R. Hausbrand, L. Alff, P. Komissinskiy: „Polycrystalline Na_xCoO_2 thin films on β -alumina ceramics for solid state batteries“; *DPG-Frühjahrstagung* (2017), Poster

P. Kehne, C. Guhl, M. Imran, L. Alff, R. Hausbrand, P. Komissinskiy: „Polycrystalline Na_xCoO_2 thin films on β -Alumina ceramics for solid state batteries“; *Bunsen-Colloquium: Solid-State Batteries II* (2016), Poster

Betreute Arbeiten

Aaquib Shamim, „Investigation of NaMnO_2 as cathode material for solid state sodium ion batteries with Nasicon electrolyte“, Masterarbeit (2018)

Rabiul Islam, „ $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ Thin Film Cathodes with Pulsed Laser Deposition and Characterizations“, Advanced Research Lab (2018)

Tobias Vogel, „PLD Growth Investigations of Sc-Substituted NASICON Solid Electrolyte Thin Films“, Masterarbeit (2018)

Nico Kaiser, „PLD Growth Investigations on the $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ system with focus on sodium-ion conductivity“, Masterarbeit (2017)

Martin Siebel, „Herstellung von epitaktischen Na_xCoO_2 Dünnschichten mit Pulsed Laser Deposition“, Bachelorarbeit (2017)

David Koch, „Natrium-freie“ Natrium-Ionen-Batterie mit in-situ plattierter Natrium Anode“, Bachelorarbeit (2016)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In erster Linie gilt mein Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Lambert Alff, für die optimalen Arbeitsbedingungen, sowohl im Labor als auch im Austausch mit anderen Wissenschaftlern auf vielen Konferenzen. Im gleichen Maße gilt mein Dank auch Dr. Philipp Komissinskiy für die wissenschaftliche Unterstützung und Diskussion, insbesondere beim Verfassen aller Veröffentlichungen. Aus der Zusammenarbeit mit Dr. René Hausbrand und Dr. Conrad Guhl im Team zu Natriumbatterien ergaben sich viele spannende Aspekte und neue Ideen dieser Arbeit.

Vielen Dank auch an Professor Horst Hahn für die Erstellung des Zweitgutachtens sowie die Professoren Helmut Ehrenberg und Wolfgang Ensinger als Mitglieder der Prüfungskommission.

Für die sehr guten Arbeitsbedingungen sorgten viele weitere aus der ATFT- und Oberflächenforschungs-Arbeitsgruppe. Dabei gilt mein besonderer Dank den Kolleginnen und Kollegen, die die Verantwortung für Labore und Gerätschaften tragen. Vielen Dank hier nochmal Philipp Komissinskiy und René Hausbrand als Hauptverantwortliche der von mir genutzten Laboratorien. Das Design und der Aufbau der Daisy-Bat-PLD ist die wunderbare Arbeit von Dipl.-Ing Gabi Haindl. Zur Reparatur und Wartung konnte ich mich außerdem immer auf Jürgen Schreeck verlassen. Bei Risiken und Nebenwirkungen zur Nutzung des Daisy-Bat, der Glovebox und der Impedanzapparatur, insbesondere der XPS, waren Dr. Conrad Guhl, Dr. Mathias Fingerle und Thimo Ferber immer zur Stelle. Im gleichen Maße gilt dies auch Lukas Zeinar (XRD und Chemielabor), Benjamin Juretzka (Raman) und Ulrike Kunz (FIB und SEM).

Vielen Dank auch an meine Studenten Nico Kaiser, Tobias Vogel, David Koch, Martin Siebel, Rabiul Islam und Aaquib Shamim, die großes Engagement zeigten bei der Umsetzung meiner Ideen. Es hat mir große Freude bereitet Eure Entwicklung zu begleiten. Auch gilt mein Dank Dr. Muhammad Imran, dessen Vorarbeit mir den Einstieg in Darmstadt sehr erleichtert hat.

Externe Unterstützung gab es insbesondere durch die Arbeitsgruppe von Frank Tietz vom Forschungszentrum Jülich, auf deren zahlreichen Nasicon-Substraten ein großer Teil dieser Arbeit beruht. Für die Unterstützung bei der Konstruktion und Herstellung der Operando-Zellen danke ich Erwin Hildebrandt und Jochen Rank. Außerdem war bei schnellen Reparaturen jeglicher Art auf Michael Weber, Ulrich Füllhardt und alle anderen Mitarbeitern aus der Werkstatt stets Verlass.

Ohne die große Unterstützung, die ich in Darmstadt erfahren habe, wäre eine Promotion nicht möglich. Dazu zählt nicht nur die praktische Unterstützung bei den vielen Experimenten, sondern auch ganz besonders die moralische. Danke dafür an: Tom, Marcel, Lukas, Nico, Tobi, Conny, Patrick, Stefan, Marco, Peter, Marton, Corinna, Ester und Juliette. Egal ob zwischen Tür und Angel, bei einem guten Kaffee oder beim Feierabendbier, Ihr habt immer zugehört.

Bis hier wäre ich ohne die Unterstützung meiner Eltern, Christiane und Andreas, nie gekommen. Ihr habt mir den Weg geebnet und den Rücken freigehalten. Dafür bin ich Euch von tiefstem Herzen dankbar.

LEBENS LAUF

AUSBILDUNG

- DOKTORAND, TECHNISCHE UNIVERSITÄT - DARMSTADT**
- Herstellung und Charakterisierung von Modellakkus
 - Setup-Anpassungen für Operando-Messmethoden
 - Inbetriebnahme und Wartung einer PLD-Anlage mit angeschlossenem UHV-Transfersystem
 - Betreuung und erfolgreicher Abschluss von 6 Master und Bachelorstudenten
- JANUAR 2016 BIS HEUTE
- MASTERARBEIT, LEIBNIZ-INSTITUT FÜR KRISTALLZÜCHTUNG (1.0)**
- PLD-Abscheidung und Charakterisierung von Dünnschicht-Ferroelektrika
- MÄRZ 2015
OKTOBER 2015
- ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT, FREIBURG (1.2)**
MASTER OF SCIENCE - CRYSTALLINE MATERIALS
- OKTOBER 2013
OKTOBER 2015
- WERKSSTUDENT, PHOTONIC SENSE - EISENACH**
- Optimierung der Aufbereitung von Germaniumresten mittels Zonenschmelzen
 - Programmierung einer Simulation zur Optimierung der Zonendurchläufe
- FEBRUAR 2014
APRIL 2014
- ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT, FREIBURG (2.0)**
- Bachelor of Science - Geowissenschaften
 - Bachelorarbeit: Reinigung von Charakterisierung von Strontiumjodid
- OKTOBER 2009
APRIL 2012
- AUSZEICHNUNGEN UND ERFOLGE**
- STIPENDIUM DER EUROPÄISCHEN UNION**
EIT RAW MATERIALS – DOCTORAL SCHOOL
- 4 Sommerschulen zu den Themen:
 - Project and Risk management
 - Life cycle assessment
 - Leadership
 - Business development
- SEPTEMBER 2016
APRIL 2018
- INVITED TALK AT EUROPEAN MATERIALS RESEARCH SOCIETY CONFERENCE**
- MAI 2017
- FREIWILLIGES SOZIALES JAHR, UNIVERSITY OF READING**
- Unterstützung eines Studenten beim Studium
 - Rund-um-die-Uhr-Betreuung in einem 4-köpfigen Internationalem Team
- SEPTEMBER 2008
JUNI 2009
-



Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----|---|----|
| 1 | Herausforderungen in der Entwicklung von Festkörperbatterien | 2 |
| 2 | Bestimmung des inneren Widerstandes über den Spannungsabfall | 8 |
| 3 | Gittergasmodell zur Beschreibung des Kathodenpotentials | 12 |
| 4 | Struktur der P2-, O3- und P3 - Na_xCoO_2 -Phasen | 13 |
| 5 | Bindungslängen in Na_xCoO_2 | 14 |
| 6 | Phasendiagramm zur Herstellung von Na_xCoO_2 | 15 |
| 7 | Simulierte Röntgendiffraktogramme der Na_xCoO_2 -Phasen | 17 |
| 8 | Orientierung der CoO_2 -Schichten in Na_xCoO_2 bei verschiedenen Texturierungen . | 18 |
| 9 | Ramanspektren von $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$ | 21 |
| 10 | Ramanspektren von P2, P3 und O3 - Na_xCoO_2 | 22 |
| 11 | Struktur von Sc-Nasicon, β' -Alumina und β -Alumina | 27 |
| 12 | Fundamentaler Aufbau einer PLD | 29 |
| 13 | Schematische Erläuterung eines Nyquist-Plot | 33 |
| 14 | Aufbau und energetisches Schema einer XPS-Apparatur | 34 |
| 15 | Schematische Darstellung des Auger-Effekts in einem Atom | 35 |
| 16 | Schematische Darstellung der Energielevel normaler Raman-Streuung | 38 |
| 17 | Lade/Entladekurve einer Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na Batterie im galvanostatischen Modus mit Potentialbegrenzung | 39 |
| 18 | Wechselwirkung Elektronenstrahl - Materie | 40 |
| 19 | Schematischer Aufbau der Daisy-Bat PLD und Probenhalter | 43 |
| 20 | Aufbau und Funktionen des Daisy-Bat Labors | 45 |
| 21 | Swagelokzelle | 46 |
| 22 | Luftdichter Probenhalter für Operando-Raman und -XRD Messungen | 47 |
| 23 | Röntgendiffraktrogramm einer O3- Na_xCoO_2 -Dünnschicht auf Sc-Nasicon | 51 |
| 24 | Lade/Entladekurven von Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na-Feststoffakkus | 52 |
| 25 | Impedanzspektren eines Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na-Festkörperakkus | 54 |
| 26 | Änderung der Impedanz eines Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na-Festkörperakkus durch mehrfaches Zyklieren | 56 |
| 27 | Röntgendiffraktogramme eines Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na-Festkörperakkus | 57 |
| 28 | Querschnitt-REM-Aufnahme und EDX-Mapping der Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon Grenz- fläche | 59 |
| 29 | Grenzflächen-XPS-Messungen zwischen Na_xCoO_2 und Sc-Nasicon | 59 |
| 30 | XRD und Raman-Messungen an P2- Na_xCoO_2 -Kathoden vor und nach elektro- chemischen Zyklieren | 62 |
| 31 | Spezifische Entladekapazität und Überpotential von P2- Na_xCoO_2 /Sc-Nasicon/Na- Akkus | 63 |

| | | |
|----|--|----|
| 32 | Impedanzspektren und Grenzflächen von P2-Na _x CoO ₂ /Sc-Nasicon/Na-Akkus . . . | 64 |
| 33 | XPS-Messungen and P2-Na _x CoO ₂ -Kathoden | 66 |
| 34 | Operando-Raman-Messungen an einer P2-Na _x CoO ₂ -Kathode | 69 |
| 35 | Vibrationsmodi in P2-Na _x CoO ₂ | 70 |
| 36 | Operando Raman-Messungen an einer Na _x CoO _{1.92} -Kathode | 71 |
| 37 | XPS-Messungen an Na _x CoO ₂ -Kathoden mit zunehmenden Kalziumgehalt | 75 |
| 38 | Röntgendiffraktogramme von Na _x CoO ₂ -Kathoden mit zunehmenden Kalziumgehalt | 76 |
| 39 | Performance und innere Zellwiderstände eines Na _x CoO ₂ /β"-Alumina/Na-Akkus . | 78 |
| 40 | Querschnitts-REM-Aufnahmen der Grenzfläche zwischen Na _x CoO ₂ und β"-Alumina | 82 |
| 41 | Übersicht der Entladekapazitäten und Überpotentiale verschiedener Na _x CoO ₂ /SE/Na Akkus | 83 |
| 42 | Schematische Darstellung einer polierten und unpolierten Substratoberfläche . . . | 84 |
| 43 | Röntgendiffraktogram eines Sc-Nasicon-Substrats vor und nach einer Politur . . . | 86 |
| 44 | XPS-Messungen an Sc-Nasicon vor und nach einer Politur | 87 |
| 45 | XPS-Messungen an β"-Alumina vor und nach einer Politur | 90 |
| 46 | Impedanzspektren und zyklische galvanostatische Messungen an Na/Sc-Nasicon/Na- Zellen | 91 |
| 47 | Impedanzspektren und zyklische galvanostatische Messungen an Na/β"-Alumina/Na- Zellen | 94 |
| 48 | Leitfähigkeit und Querschnitts-SEM-Aufnahme von β"-Alumina-Dünnschichten . . | 98 |
| 49 | Querschnittsaufnahme und XRD-Aufnahmen von Sc-Nasicon-Dünnschichten . . . | 99 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|---|--|----|
| 1 | (Pseudo-)monokline Zellparameter der Na _x CoO ₂ -Phasen | 16 |
| 2 | Zellparameter verschiedener Na _x CoO ₂ -Phasen | 19 |
| 3 | Übersicht über die PLD-Depositionsparameter. | 44 |
| 4 | Innere Widerstände eines nicht-annealten und annealten Na _x CoO ₂ /Sc-Nasicon/Na- Akkus | 63 |
| 5 | Zusammensetzung von Na _x CoO ₂ -Dünnschichten mit verschiedenen Kalziumge- halten | 74 |
| 6 | Bindungsenergien von Sc-Nasicon-Zerfallsprodukten | 89 |
| 7 | Innere Widerstände von poliertem und unpoliertem Sc-Nasicon | 92 |
| 8 | Innere Widerstände von poliertem und unpoliertem β"-Alumina | 95 |

Literatur

- [1] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, and J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6):783–789, 1980.
- [2] E. Peled. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12):2047–2051, 1979.
- [3] R. Korthauer. *Handbuch Lithium-Ionen-Batterien*. Springer, 2013.
- [4] J. Janek and W. G. Zeier. A solid future for battery development. *Nature Energy*, 1(9):16141, 2016.
- [5] J. Besenhard and H. Fritz. Cathodic reduction of graphite in organic solutions of alkali and NR_4^+ salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 53(2):329–333, 1974.
- [6] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno. High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors. *Nature Energy*, 1(4):16030, 2016.
- [7] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, et al. A lithium superionic conductor. *Nature materials*, 10(9):682, 2011.
- [8] Y. Zhu, X. He, and Y. Mo. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations. *ACS applied materials & interfaces*, 7(42):23685–23693, 2015.
- [9] A. Schwöbel, R. Hausbrand, and W. Jaegermann. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission. *Solid State Ionics*, 273:51–54, 2015.
- [10] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. Krüger, J. Sann, and J. Janek. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 278:98–105, 2015.
- [11] R. Koerver, I. Aygün, T. Leichtweiß, C. Dietrich, W. Zhang, J. O. Binder, P. Hartmann, W. G. Zeier, and J. Janek. Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes. *Chemistry of Materials*, 29(13):5574–5582, 2017.

-
- [12] F. Lalère, J.-B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, and V. Seznec. An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200°C. *Journal of Power Sources*, 247:975–980, 2014.
- [13] W. Zhou, Y. Li, S. Xin, and J. B. Goodenough. Rechargeable sodium all-solid-state battery. *ACS central science*, 3(1):52–57, 2017.
- [14] Y. Noguchi, E. Kobayashi, L. S. Plashnitsa, S. Okada, and J.-i. Yamaki. Fabrication and performances of all solid-state symmetric sodium battery based on NASICON-related compounds. *Electrochimica Acta*, 101:59–65, 2013.
- [15] J. Bates, N. Dudney, D. Lubben, G. Gruzalski, B. Kwak, X. Yu, and R. Zuhr. Thin-film rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 54(1):58–62, 1995.
- [16] B. Wang. Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(10):3203, 1996.
- [17] B. Neudecker, N. Dudney, and J. Bates. “Lithium-free” thin-film battery with in situ plated Li anode. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(2):517–523, 2000.
- [18] M. M. Doeff, S. J. Visco, M. Yanping, M. Peng, D. Lei, and L. C. De Jonghe. Thin film solid state sodium batteries for electric vehicles. *Electrochimica acta*, 40(13-14):2205–2210, 1995.
- [19] S. Ohta, T. Kobayashi, J. Seki, and T. Asaoka. Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte. *J. of Power Sources*, 202:332–335, 2012.
- [20] Ma, Qianli and Guin, Marie and Naqash, Sahir and Tsai, Chih-Long and Tietz, Frank and Guillon, Olivier. Scandium-substituted $\text{Na}_3\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{PO}_4)$ prepared by a solution-assisted solid-state reaction method as sodium-ion conductors. *Chem. Mater.*, 28(13):4821–4828, 2016.
- [21] S. Ormrod and D. Kirk. The conduction properties of polycrystalline β'' -alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 10(13):1769, 1977.
- [22] J. Besenhard and R. Schöllhorn. The discharge reaction mechanism of the MoO_3 electrode in organic electrolytes. *Journal of Power Sources*, 1(3):267–276, 1976.
- [23] J. Besenhard and G. Eichinger. High energy density lithium cells: Part I. Electrolytes and anodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 68(1):1–18, 1976.

-
- [24] G. Eichinger and J. Besenhard. High energy density lithium cells: Part II. Cathodes and complete cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 72(1):1–31, 1976.
- [25] C. Julien and G.-A. Nazri. *Solid state batteries: materials design and optimization*, volume 271. Springer Science & Business Media, 2013.
- [26] R. Berthelot, D. Carlier, and C. Delmas. Electrochemical investigation of the $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram. *Nat. Mater.*, 10(1):74–80, 2011.
- [27] J. Molenda, D. Baster, A. Stokłosa, M. U. Gutowska, A. Szewczyk, R. Puźniak, K. Dybko, M. Szot, and J. Tobola. Correlation between electronic and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$. *Solid State Ionics*, 268:179–184, 2014.
- [28] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today*, 19(2):109–123, 2016.
- [29] J. Molenda, D. Baster, A. Milewska, K. Świerczek, D. K. Bora, A. Braun, and J. Tobola. Electronic origin of difference in discharge curve between Li_xCoO_2 and Na_xCoO_2 cathodes. *Solid State Ionics*, 271:15–27, 2015.
- [30] W. Waag, S. Käbitz, and D. U. Sauer. Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application. *Appl. Energy*, 102:885–897, 2013.
- [31] E. Meissner and G. Richter. Battery monitoring and electrical energy management: Precondition for future vehicle electric power systems. *Journal of power sources*, 116(1-2):79–98, 2003.
- [32] C. R. Guhl. *Photoelektronenspektroskopische Untersuchung von Natriumkobaltoxidkathoden Messungen an Feststoffbatterien unter operando Bedingungen im Ultrahochvakuum*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2019.
- [33] L. Vitoux, M. Guignard, M. R. Suchomel, J. C. Pramudita, N. Sharma, and C. Delmas. The Na_xMoO_2 Phase Diagram ($1/2 \leq x \leq 1$): An Electrochemical Devil’s Staircase. *Chemistry of Materials*, 29(17):7243–7254, 2017.
- [34] T. Kroll. On the electronic structure of layered sodium cobalt oxides. *Dissertation*, 2006.
- [35] J.-c. Su, G. Zhou, Y. Pei, Z.-h. Yang, and X.-y. Wang. First-principles investigation on structural and electrochemical properties of NaCoO_2 for rechargeable Na-ion batteries. *Journal of Central South University*, 22(6):2036–2042, 2015.

-
- [36] M. Valkeapää, Y. Katsumata, I. Asako, T. Motohashi, T. Chan, R. Liu, J. Chen, H. Yamauchi, and M. Karppinen. Charge compensation and oxidation in $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ and $\text{Li}_x\text{CoO}_{2-\delta}$ studied by XANES. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5):1608–1615, 2007.
- [37] J. Jorgensen, M. Avdeev, D. Hinks, J. Burley, and S. Short. Crystal structure of the sodium cobaltate deuterate superconductor $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot 4x\text{D}_2\text{O}$ ($x=1.3$). *Physical Review B*, 68(21):214517, 2003.
- [38] C. Delmas, J.-J. Braconnier, C. Fouassier, and P. Hagenmuller. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. *Solid State Ionics*, 3:165–169, 1981.
- [39] J. Molenda. Correlation between electronic and electrochemical properties of A_xMO_2 -type electrode materials. Electronic criterion. *Solid State Ionics*, 21(4):263–272, 1986.
- [40] J. Xu, D. H. Lee, X. Yu, M. Leskes, A. J. Pell, G. Pintacuda, X.-Q. Yang, C. P. Grey, and Y. S. Meng. Identifying the critical role of Li substitution in $\text{P2-Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ ($0 < x, y, z < 1$) intercalation cathode materials for high-energy Na-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 26(2):1260–1269, 2014.
- [41] C. Fouassier, C. Delmas, and P. Hagenmuller. Evolution structurale et propriétés physiques des phases A_xMO_2 ($\text{A} = \text{Na}, \text{K}; \text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$) ($x \leq 1$). *Materials Research Bulletin*, 10(6):443–449, 1975.
- [42] C. Delmas, A. Maazaz, C. Fouassier, J. Reau, and P. Hagenmuller. Effect of environment of alkali ion on its mobility in structures with $\text{A}_x(\text{L}_x\text{M}_{1-x})\text{O}_2$ sheets. *Materials Research Bulletin*, 14(3):329–335, 1979.
- [43] Y. Wang, Y. Ding, and J. Ni. Ground-state phase diagram of Na_xCoO_2 : correlation of Na ordering with CoO_2 stacking sequences. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(3):035401, 2008.
- [44] C. Fouassier, G. Matejka, J.-M. Reau, and P. Hagenmuller. Sur de nouveaux bronzes oxygène de formule Na_xCoO_2 . Le système cobalt-oxygène-sodium. *Journal of Solid State Chemistry*, 6(4):532–537, 1973.
- [45] P. Zhang, R. B. Capaz, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Theory of sodium ordering in Na_xCoO_2 . *Physical Review B*, 71(15):153102, 2005.
- [46] M. Iliev, A. Litvinchuk, R. Meng, Y. Sun, J. Cmaidalka, and C. Chu. Raman phonons and ageing-related surface disorder in Na_xCoO_2 . *Physica C: Superconductivity*, 402(3):239–242, 2004.
- [47] H. W. Zandbergen, M. Foo, Q. Xu, V. Kumar, and R. J. Cava. Sodium ion ordering in Na_xCoO_2 : Electron diffraction study. *Phys. Rev. B*, 70:024101, Jul 2004.

-
- [48] L. Viciu, J. W. G. Bos, H. W. Zandbergen, Q. Huang, M. L. Foo, S. Ishiwata, A. P. Ramirez, M. Lee, N. P. Ong, and R. J. Cava. Crystal structure and elementary properties of Na_xCoO_2 ($x=0.32, 0.51, 0.6, 0.75, \text{ and } 0.92$) in the three-layer NaCoO_2 family. *Physical Review B*, 73(17):174104, 2006.
- [49] D. P. Chen, X. Wang, C. T. Lin, and S. X. Dou. Single-crystal growth and anisotropic magnetic properties of nonstoichiometric three-layer sodium cobalt oxides. *Phys. Rev. B*, 76:134511, Oct 2007.
- [50] L. Shacklette, T. Jow, and L. Townsend. Rechargeable electrodes from sodium cobalt bronzes. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(11):2669–2674, 1988.
- [51] Y. Lei, X. Li, L. Liu, and G. Ceder. Synthesis and stoichiometry of different layered sodium cobalt oxides. *Chemistry of Materials*, 26(18):5288–5296, 2014.
- [52] Y. Ono, R. Ishikawa, Y. Miyazaki, Y. Ishii, Y. Morii, and T. Kajitani. Crystal structure, electric and magnetic properties of layered cobaltite $\beta\text{-Na}_x\text{CoO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 166(1):177–181, 2002.
- [53] M. Blangero, D. Carlier, M. Pollet, J. Darriet, C. Delmas, and J.-P. Doumerc. High-temperature phase transition in the three-layered sodium cobaltite $\text{P}3\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ ($x \approx 0.62$). *Physical Review B*, 77(18):184116, 2008.
- [54] S. Hildebrandt, P. Komissinskiy, M. Major, W. Donner, and L. Alff. Epitaxial growth and control of the sodium content in Na_xCoO_2 thin films. *Thin Solid Films*, 545:291–295, 2013.
- [55] Y. Takahashi, Y. Gotoh, and J. Akimoto. Single-crystal growth, crystal and electronic structure of NaCoO_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, 172(1):22–26, 2003.
- [56] Q. Huang, M. Foo, R. Pascal Jr, J. Lynn, B. Toby, T. He, H. Zandbergen, and R. Cava. Coupling between electronic and structural degrees of freedom in the triangular lattice conductor Na_xCoO_2 . *Physical review B*, 70(18):184110, 2004.
- [57] K. Takada, M. Osada, F. Izumi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, and T. Sasaki. Characterization of sodium cobalt oxides related to P3-phase superconductor. *Chemistry of materials*, 17(8):2034–2040, 2005.
- [58] P. Kehne, C. Guhl, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, and P. Komissinskiy. Electrochemical Performance of All-Solid-State Sodium-Ion Model Cells with Crystalline Na_xCoO_2 Thin-Film Cathodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3):A5328–A5332, 2019.
- [59] L. Yu, Y. Krockenberger, I. Fritsch, and H.-U. Habermeier. Substrate-induced anisotropy of c-axis textured Na_xCoO_2 thin films. *Progress in solid state chemistry*, 35(2-4):545–551, 2007.

-
- [60] H. Zhou, X. Zhang, B. Xie, Y. Xiao, C. Yang, Y. He, and Y. Zhao. Fabrication of Na_xCoO_2 thin films by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 497(1-2):338–340, 2006.
- [61] T. Shibata, W. Kobayashi, and Y. Moritomo. Sodium ion diffusion in layered Na_xCoO_2 . *Applied Physics Express*, 6(9):097101, 2013.
- [62] J. Bates. Thin-film lithium and lithium-ion batteries. *Solid State Ion.*, 135(1-4):33–45, 2000.
- [63] P. Lemmens, K. Choi, V. Gnezdilov, E. Y. Sherman, D. Chen, C. Lin, F. Chou, and B. Keimer. Anomalous Electronic Raman Scattering in $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. *Physical review letters*, 96(16):167204, 2006.
- [64] H. X. Yang, Y. Xia, Y. G. Shi, H. F. Tian, R. J. Xiao, X. Liu, Y. L. Liu, and J. Q. Li. Raman spectroscopy study of α -, β -, γ - Na_xCoO_2 and γ - $(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{CoO}_2$. *Phys. Rev. B*, 74(9):424, 2006.
- [65] Z. Li, J. Yang, J. Hou, and Q. Zhu. First-principles lattice dynamics of NaCoO_2 . *Physical Review B*, 70(14):144518, 2004.
- [66] P. K. Jha, A. Troper, I. C. da Cunha Lima, M. Talati, and S. Sanyal. Phonon properties of intrinsic insulating phase of the cobalt oxide superconductor NaCoO_2 . *Physica B: Condensed Matter*, 366(1-4):153–161, 2005.
- [67] P. Lemmens, V. Gnezdilov, N. Kovaleva, K. Choi, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, K. Takada, T. Sasaki, F. Chou, D. Chen, et al. Effect of Na content and hydration on the excitation spectrum of the cobaltite $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(11):S857, 2004.
- [68] Y. G. Shi, Y. L. Liu, H. X. Yang, C. J. Nie, R. Jin, and J. Q. Li. Raman spectroscopy study of Na_xCoO_2 and superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. *Physical Review B*, 70(5):1, 2004.
- [69] J. F. Qu, W. Wang, Y. Chen, G. Li, and X. G. Li. Raman spectra study on nonstoichiometric compound Na_xCoO_2 . *Physical Review B*, 73(9):250, 2006.
- [70] T. Wu, K. Liu, H. Chen, G. Wu, Q. Luo, J. Ying, and X. Chen. Rearrangement of sodium ordering and its effect on physical properties in the Na_xCoO_2 system. *Physical Review B*, 78(11):115122, 2008.
- [71] W. Zhang, K. Zhu, J. Liu, J. Wang, K. Yan, P. Liu, and Y. Wang. Influence of the phase transformation in Na_xCoO_2 ceramics on thermoelectric properties. *Ceramics International*, 44(14):17251–17257, 2018.
- [72] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, and T. Sasaki. Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers. *Nature*, 422(6927):53, 2003.

-
- [73] Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials, author=Shuker, Reuben and Gammon, Robert W. *Physical Review Letters*, 25(4):222, 1970.
- [74] R. Alben, D. Weaire, J. Smith Jr, and M. Brodsky. Vibrational properties of amorphous Si and Ge. *Physical Review B*, 11(6):2271, 1975.
- [75] P. Lemmens, P. Scheib, Y. Krockenberger, L. Alff, F. Chou, C. Lin, H.-U. Habermeier, and B. Keimer. Comment on “Raman spectroscopy study of Na_xCoO_2 and superconducting $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ”. *Physical Review B*, 75(10):106501, 2007.
- [76] F. Zhang, S. Saxena, and C. Zha. Structural changes of Na_xCoO_2 ($x=0.74$) at high pressures. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(5):1759–1763, 2007.
- [77] F. Chou, E. Abel, J. Cho, and Y. Lee. Electrochemical de-intercalation, oxygen nonstoichiometry, and crystal growth of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-\delta}$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66(1):155–160, 2005.
- [78] G. J. Shu, W. L. Lee, F.-T. Huang, M.-W. Chu, P. A. Lee, and F. C. Chou. Oxygen nonstoichiometry and the origin of Na ion ordering in $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$. *Phys. Rev. B*, 82:054106, Aug 2010.
- [79] J. Molenda, C. Delmas, P. Dordor, and A. Stokłosa. Transport properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$. *Solid State Ionics*, 12:473–477, 1984.
- [80] J. Molenda, C. Delmas, and P. Hagenmuller. Electronic and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ cathode. *Solid State Ionics*, 9:431–435, 1983.
- [81] C.-H. Dustmann. Advances in ZEBRA batteries. *Journal of Power Sources*, 127(1-2):85–92, 2004.
- [82] S. Badwal and K. Foger. Solid oxide electrolyte fuel cell review. *Ceramics International*, 22(3):257–265, 1996.
- [83] D.-D. Lee and D.-S. Lee. Environmental gas sensors. *IEEE Sensors Journal*, 1(3):214–224, 2001.
- [84] R. Zeyher. Physik der Superionenleiter. *Physik in unserer Zeit*, 13(6):183–193, 1982.
- [85] B. L. Ellis and L. F. Nazar. Sodium and sodium-ion energy storage batteries. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 16(4):168–177, 2012.
- [86] C. Jiang, H. Li, and C. Wang. Recent progress in solid-state electrolytes for alkali-ion batteries. *Science bulletin*, 62(21):1473–1490, 2017.

-
- [87] P Knauth and H. L. Tuller. Solid-state ionics: roots, status, and future prospects. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(7):1654–1680, 2002.
- [88] P Hartmann, T. Leichtweiss, M. R. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, and J. Janek. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(41):21064–21074, 2013.
- [89] N. Anantharamulu, K. K. Rao, G. Rambabu, B. V. Kumar, V. Radha, and M. Vithal. A wide-ranging review on Nasicon type materials. *Journal of materials science*, 46(9):2821–2837, 2011.
- [90] J. Goodenough, H.-P. Hong, and J. Kafalas. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2):203–220, 1976.
- [91] H.-P. Hong. Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$. *Materials Research Bulletin*, 11(2):173–182, 1976.
- [92] P Knauth. Inorganic solid Li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*, 180(14-16):911–916, 2009.
- [93] Y. Miyajima, Y. Saito, M. Matsuoka, and Y. Yamamoto. Ionic conductivity of NASICON-type $\text{Na}_{1+x}\text{M}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (M: Yb, Er, Dy). *Solid State Ionics*, 84(1-2):61–64, 1996.
- [94] A. G. Jolley, G. Cohn, G. T. Hitz, and E. D. Wachsman. Improving the ionic conductivity of NASICON through aliovalent cation substitution of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$. *Ionics*, 21(11):3031–3038, 2015.
- [95] M. Subramanian, P. Rudolf, and A. Clearfield. The preparation, structure, and conductivity of scandium-substituted NASICONs. *Journal of Solid State Chemistry*, 60(2):172–181, 1985.
- [96] J. Garche, C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. Rand, and B. Scrosati. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Newnes, 2013.
- [97] H. Schmid, L. C. De Jonghe, and C. Cameron. Chemical stability of Nasicon. *Solid State Ionics*, 6(1):57–63, 1982.
- [98] P. Kehne, C. Guhl, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, R. Hausbrand, and P. Komissinskiy. Sc-substituted Nasicon solid electrolyte for an all-solid-state $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Nasicon}/\text{Na}$ sodium model battery with stable electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 409:86–93, 2019.
- [99] P. G. Bruce. *Solid state electrochemistry*, volume 5. Cambridge university press, 1997.

-
- [100] N. Baffier, J. Badot, and P. Colomban. Conductivity of ion rich β and β'' alumina: sodium and potassium compounds. *Materials Research Bulletin*, 16(3):259–265, 1981.
- [101] H. Engstrom, J. Bates, and J. Wang. Non-Debye capacitance in single-crystal sodium beta-alumina. *Solid State Communications*, 35(7):543–546, 1980.
- [102] J. L. Briant and G. C. Farrington. Ionic conductivity in Na^+ , K^+ and Ag^+ β'' -alumina. *J. Solid State Chem.*, 33(3):385–390, 1980.
- [103] Lu, Xiaochuan and Xia, Guanguang and Lemmon, John P and Yang, Zhengu. Advanced materials for sodium-beta alumina batteries: Status, challenges and perspectives. *J. Power Sources*, 195(9):2431–2442, 2010.
- [104] K. B. Hueso, M. Armand, and T. Rojo. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy & Environmental Science*, 6(3):734–749, 2013.
- [105] R. . Ansell. The chemical and electrochemical stability of beta-alumina. *Journal of materials science*, 21:365–379, 1986.
- [106] W. Unertl, L. C. De Jonghe, and Y. Tu. Auger spectroscopy of grain boundaries in calcium-doped sodium beta-alumina. *Journal of Materials Science*, 12(4):739–742, 1977.
- [107] L. C. De Jonghe. Grain boundaries and ionic conduction in sodium beta alumina. *Journal of Materials Science*, 14(1):33–48, 1979.
- [108] W. Bugden, P. Barrow, and J. Duncan. The control of the resistance rise of sodium sulphur cells. *Solid State Ionics*, 5:275–278, 1981.
- [109] S. Wenzel, T. Leichtweiss, D. A. Weber, J. Sann, W. G. Zeier, and J. Janek. Interfacial reactivity benchmarking of the sodium ion conductors Na_3PS_4 and sodium β -alumina for protected sodium metal anodes and sodium all-solid-state batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 8(41):28216–28224, 2016.
- [110] D. R. Norton. Pulsed Laser Deposition of Complex Materials: Progress. *Pulsed laser deposition of thin films: Applications-led growth of functional materials*, page 1, 2007.
- [111] J. Ferguson, G. Arikian, D. Dale, A. Woll, and J. Brock. Measurements of surface diffusivity and coarsening during pulsed laser deposition. *Physical review letters*, 103(25):256103, 2009.
- [112] R. Eason. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [113] D. B. Chrisey, G. K. Hubler, et al. *Pulsed laser deposition of thin films*. Wiley New York, 1994.

-
- [114] W. Kautek, B. Roas, and L. Schultz. Formation of Y-, Ba-, Cu- oxide thin films by pulsed laser deposition: A comparative study in the UV, visible and IR range. *Thin Solid Films*, 191(2):317–334, 1990.
- [115] T. Ohnishi, K. Shibuya, T. Yamamoto, and M. Lippmaa. Defects and transport in complex oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 103(10):103703, 2008.
- [116] A. Brailovsky, S. Gaponov, and V. Luchin. Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surface by pulsed laser action. *Applied Physics A*, 61(1):81–86, 1995.
- [117] A. Radetinac, K. S. Takahashi, L. Alff, M. Kawasaki, and Y. Tokura. Single-crystalline CaMoO_3 and SrMoO_3 films grown by pulsed laser deposition in a reductive atmosphere. *Applied Physics Express*, 3(7):073003, 2010.
- [118] S. Choopun, R. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, and D. C. Look. Oxygen pressure-tuned epitaxy and optoelectronic properties of laser-deposited ZnO films on sapphire. *Applied Physics Letters*, 75(25):3947–3949, 1999.
- [119] Y. Krockenberger, I. Fritsch, G. Cristiani, A. Matveev, L. Alff, H.-U. Habermeier, and B. Keimer. Epitaxial growth of Na_xCoO_2 thin films by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters*, 86(19):191913, 2005.
- [120] P. Bouwman, B. A. Boukamp, H. J. Bouwmeester, H. Wondergem, and P. Notten. Structural analysis of submicrometer LiCoO_2 films. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(4):A311–A317, 2001.
- [121] T. Vogel. PLD Growth Investigations of Sc-Substituted NASICON Solid Electrolyte Thin Films. *Masterthesis - Technische Universität Darmstadt*, 2018.
- [122] A. Einstein. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der physik*, 322(6):132–148, 1905.
- [123] H. R. Verma. *Atomic and nuclear analytical methods*. Springer, 2007.
- [124] T. L. Barr. *Modern ESCA: The Principles and Practice of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. CRC press, 1994.
- [125] C. V. Cushman, S. Chatterjee, G. H. Major, N. J. Smith, A. Roberts, and M. R. Linford. Trends in Advanced XPS Instrumentation. *Vacuum Technology and Coating November*, 2016.
- [126] J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters. *Atomic data and nuclear data tables*, 32(1):1–155, 1985.

-
- [127] T. L. Barr and S. Seal. Nature of the use of adventitious carbon as a binding energy standard. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(3):1239–1246, 1995.
- [128] Cepheiden. 2009.
- [129] J. R. Ferraro. *Introductory Raman spectroscopy*. Amsterdam [u.a.], 2. ed. edition, 2003.
- [130] B. Dunn, H. Kamath, and J.-M. Tarascon. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices. *Science (New York, N.Y.)*, 334(6058):928–935, 2011.
- [131] P. Verma, P. Maire, and P. Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(22):6332–6341, 2010.
- [132] A. Andersson and J. O. Thomas. The source of first-cycle capacity loss in LiFePO₄. *Journal of Power Sources*, 97:498–502, 2001.
- [133] H. Biermann and L. Krüger. *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. John Wiley & Sons, 2014.
- [134] A. Radetinac. *Hochleitfähiges SrMoO₃: Vom Schichtwachstum zur Anwendungseignung*. PhD thesis, Technische Universität, 2017.
- [135] P. Kehne, C. Guhl, L. Alff, R. Hausbrand, and P. Komissinskiy. The effect of calcium impurities of β"-alumina on the degradation of Na_xCoO₂ cathodes in all solid state sodium-ion batteries. *Solid State Ionics*, Akzeptiertes Manuskript, 2019.
- [136] M. Coleman, W. G. Hurley, and C. K. Lee. An Improved Battery Characterization Method Using a Two-Pulse Load Test. *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 23(2):708–713, 2008.
- [137] W. Zhang, D. A. Weber, H. Weigand, T. Arlt, I. Manke, D. Schröder, R. Koerver, T. Leichtweiss, P. Hartmann, W. G. Zeier, and J. Janek. Interfacial Processes and Influence of Composite Cathode Microstructure Controlling the Performance of All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(21):17835–17845, 2017.
- [138] A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago. Interfacial Observation between LiCoO₂ Electrode and Li₂S–P₂S₅ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy. *Chemistry of Materials*, 22(3):949–956, 2010.
- [139] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Advanced Materials*, 2(3):132–138, 1990.
- [140] J. P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée. Studies on LiFePO₄ as cathode material using impedance spectroscopy. *J. Power Sources*, 196(12):5342–5348, 2011.

-
- [141] F. Mauvy. Reactivity of NASICON with water and interpretation of the detection limit of a NASICON based Na⁺ ion selective electrode. *Talanta*, 48(2):293–303, 1999.
- [142] A. Caneiro, P. Fabry, H. Khireddine, and E. Siebert. Performance characteristics of sodium super ionic conductor prepared by the sol-gel route for sodium ion sensors. *Analytical Chemistry*, 63(22):2550–2557, 2002.
- [143] J. Gulens. Influence of water on the electrochemical response of a bonded nasicon protonic conductor. *Solid State Ionics*, 35(1-2):45–49, 1989.
- [144] M. Guin, S. Indris, M. Kaus, H. Ehrenberg, F. Tietz, and O. Guillon. Stability of NASICON materials against water and CO₂ uptake. *Solid State Ionics*, 302:102–106, 2017.
- [145] E. Dashjav, Q. Ma, Q. Xu, C.-L. Tsai, M. Giarola, G. Mariotto, and F. Tietz. The influence of water on the electrical conductivity of aluminum-substituted lithium titanium phosphates. *Solid State Ionics*, 321:83–90, 2018.
- [146] B. L. Cushing and J. B. Wiley. Topotactic Routes to Layered Calcium Cobalt Oxides . *J. Solid State Chem.*, 141(2):385–391, 1998.
- [147] C. Guhl, P. Kehne, Q. Ma, F. Tietz, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, and R. Hausbrand. Interfaces in solid-state sodium-ion batteries: NaCoO₂ thin films on solid electrolyte substrates. *Electrochim. Acta*, 268:226–233, 2018.
- [148] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, and Z. Chen. Review - Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7):A1731–A1744, 2017.
- [149] S. Wenzel. *Thermodynamic and kinetic instability of inorganic solid electrolytes at lithium and sodium metal electrodes*. Phd thesis, Universitätsbibliothek, Gießen, 2016.
- [150] S.-M. Oh, S.-T. Myung, J.-Y. Hwang, B. Scrosati, K. Amine, and Y.-K. Sun. High Capacity O3-Type Na[Li_{0.05}(Ni_{0.25}Fe_{0.25}Mn_{0.5})_{0.95}]O₂ Cathode for Sodium Ion Batteries. *Chemistry of Materials*, 26(21):6165–6171, 2014.
- [151] M. Pollet, M. Blangero, J.-P. Doumerc, R. Decourt, D. Carlier, C. Denage, and C. Delmas. Structure and properties of alkali cobalt double oxides A_{0.6}CoO₂ (A = Li, Na, and K). *Inorg. Chem.*, 48(20):9671–9683, 2009.
- [152] J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, and P Hagenmuller. Comportement électrochimique des phases Na_xCoO₂. *Mater. Res. Bull.*, 15(12):1797–1804, 1980.
- [153] H. Xia, L. Lu, and G. Ceder. Li diffusion in LiCoO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Journal of Power Sources*, 159(2):1422–1427, 2006.

-
- [154] J. J. Ding, Y. N. Zhou, Q. Sun, X. Q. Yu, X. Q. Yang, and Z. W. Fu. Electrochemical properties of P2-phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 87:388–393, 2013.
- [155] W. H. Baur, E. Halwax, and H. Völlenkle. Comparison of the crystal structures of sodium orthosilicate, Na_4SiO_4 , and sodium orthogermanate, Na_4GeO_4 . *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 117(6-7):793–797, 1986.
- [156] I. Halasz, M. Agarwal, and R. E. Patterson. Molecular aspects of solid silica formation. In E. M. Gaigneaux and E. Gaigneaux, editors, *Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*, volume 175 of *Studies in Surface Science and Catalysis*, pages 209–216. Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [157] C. Guhl, P. Kehne, Q. Ma, F. Tietz, L. Alff, P. Komissinskiy, W. Jaegermann, and R. Hausbrand. In-operando photoelectron spectroscopy for batteries: Set-up using pristine thin film cathode and first results on Na_xCoO_2 . *Rev. Sci. Instrum.*, 89(7):073104, 2018.
- [158] A. Barrie and F. J. Street. An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 7(1):1–31, 1975.
- [159] M. Inaba, Y. Iriyama, Z. Ogumi, Y. Todzuka, and A. Tasaka. Raman study of layered rock-salt LiCoO_2 and its electrochemical lithium deintercalation. *Journal of Raman spectroscopy*, 28(8):613–617, 1997.
- [160] D. Chen, D. Ding, X. Li, G. H. Waller, X. Xiong, M. A. El-Sayed, and M. Liu. Probing the charge storage mechanism of a pseudocapacitive MnO_2 electrode using in operando Raman spectroscopy. *Chemistry of Materials*, 27(19):6608–6619, 2015.
- [161] H. L. Liu, T. Ou-Yang, H. Tsai, P. Lin, H. Jeng, G. Shu, and F. Chou. Electronic structure and lattice dynamics of Li_xCoO_2 single crystals. *New Journal of Physics*, 17(10):103004, 2015.
- [162] C. Lin, D. Chen, P. Lemmens, X. Zhang, A. Maljuk, and P. Zhang. Study of intercalation/deintercalation of Na_xCoO_2 single crystals. *Journal of crystal growth*, 275(3-4):606–616, 2005.
- [163] T. Itoh, H. Sato, T. Nishina, T. Matue, and I. Uchida. In situ Raman spectroscopic study of Li_xCoO_2 electrodes in propylene carbonate solvent systems. *Journal of power sources*, 68(2):333–337, 1997.
- [164] P. Liu, G. Chen, Y. Cui, H. Zhang, F. Xiao, L. Wang, and H. Nakano. High temperature electrical conductivity and thermoelectric power of Na_xCoO_2 . *Solid State Ionics*, 179(39):2308–2312, 2008.

-
- [165] H. Pan, Y.-S. Hu, and L. Chen. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy & Environmental Science*, 6(8):2338, 2013.
- [166] M. Breiter, N. Choudhury, and E. Hall. Degradation of β -alumina electrolyte by calcium impurities. *Solid State Ionics*, 14(3):225–230, 1984.
- [167] I. Yasui. Effects of Calcium, Potassium, and Iron Ions on Degradation of β -Alumina. *Journal of The Electrochemical Society*, 125(7):1007, 1978.
- [168] Z. Wen, Y. Hu, X. Wu, J. Han, and Z. Gu. Main Challenges for High Performance NAS Battery: Materials and Interfaces. *Advanced Functional Materials*, 23(8):1005–1018, 2013.
- [169] A. Lewandowski and A. Świdarska-Mocek. Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries - An overview of electrochemical studies. *Journal of Power Sources*, 194(2):601–609, 2009.
- [170] M. H. Han, E. Gonzalo, G. Singh, and T. Rojo. A comprehensive review of sodium layered oxides: Powerful cathodes for Na-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 8(1):81–102, 2015.
- [171] J. F. Moulder. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Physical electronics*, pages 230–232, 1995.
- [172] A. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, and J. Hejtmanek. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Physical Review B*, 62(1):166, 2000.
- [173] H. Muguerra and D. Grebille. Original disorder–order transition related to electronic and magnetic properties in the thermoelectric misfit phase $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3][\text{CoO}_2]_{1.62}$. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 64(6):676–683, 2008.
- [174] Y. Masuda, D. Nagahama, H. Itahara, T. Tani, W. Seo, and K. Koumoto. Thermoelectric performance of Bi-and Na-substituted $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ improved through ceramic texturing. *Journal of Materials Chemistry*, 13(5):1094–1099, 2003.
- [175] M. Isobe, M. Arai, T. Kawashima, and E. Takayama-Muromachi. Structure and properties of the one-dimensional cobalt oxide CaCo_2O_4 . *Physica C: Superconductivity*, 469(15–20):948–951, 2009.
- [176] M. Cabello, F. Nacimiento, J. R. González, G. Ortiz, R. Alcántara, P. Lavela, C. Pérez-Vicente, and J. L. Tirado. Advancing towards a veritable calcium-ion battery: CaCo_2O_4 positive electrode material. *Electrochemistry Communications*, 67:59–64, 2016.

-
- [177] Z. Zhao, J. Yao, B. Sun, S. Zhong, X. Lei, B. Xu, and C. Ouyang. First-principles identification of spinel CaCo_2O_4 as a promising cathode material for Ca-ion batteries. *Solid State Ionics*, 326:145–149, 2018.
- [178] A. AHMAD, T. WHEAT, A. KURIAKOSE, J. CANADAY, and A. MCDONALD. Dependence of the properties of Nasicons on their composition and processing. *Solid State Ionics*, 24(1):89–97, 1987.
- [179] B. Radhakrishnan and S. P. Ong. Aqueous Stability of Alkali Superionic Conductors from First-Principles Calculations. *Frontiers in Energy Research*, 4:89, 2016.
- [180] R. Fuentes. Reaction of NASICON with water. *Solid State Ionics*, 139(3-4):309–314, 2001.
- [181] M. J. Guittet, J. P. Crocombette, and M. Gautier-Soyer. Bonding and XPS chemical shifts in ZrSiO_4 versus SiO_2 and ZrO_2 : Charge transfer and electrostatic effects. *Physical Review B*, 63(12):9199, 2001.
- [182] T. Kida, K. Shimanoe, N. Miura, and N. Yamazoe. Stability of NASICON-based CO_2 sensor under humid conditions at low temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 75(3):179–187, 2001.
- [183] P. M. A. Sherwood. Introduction to Studies of Phosphorus-Oxygen Compounds by XPS. *Surface Science Spectra*, 9(1):62–66, 2002.
- [184] R. Gresch, W. Müller-Warmuth, and H. Dutz. X-ray photoelectron spectroscopy of sodium phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34(1):127–136, 1979.
- [185] T. Ben-Lang, C. Chao, L. Yan-Rong, Z. Wan-Li, and L. Xing-Zhao. Sodium beta-alumina thin films as gate dielectrics for AlGaN/GaN metal—insulator—semiconductor high-electron-mobility transistors. *Chinese Physics B*, 21(12):126102, 2012.
- [186] P. B. Jamieson. Crystal structure of $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$: a new type of silicate sheet. *Nature*, 214(5090):794, 1967.
- [187] J. Abenojar, I. Colera, M. Martínez, and F. Velasco. Study by XPS of an atmospheric plasma-torch treated glass: influence on adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(11-12):1841–1854, 2010.
- [188] D. Sprenger, H. Bach, W. Meisel, and P. Gülich. XPS study of leached glass surfaces. *Journal of non-crystalline solids*, 126(1-2):111–129, 1990.
- [189] P.-H. Chien, Y. Jee, C. Huang, R. Dervisouglu, I. Hung, Z. Gan, K. Huang, and Y.-Y. Hu. On the origin of high ionic conductivity in Na-doped SrSiO_3 . *Chemical science*, 7(6):3667–3675, 2016.

-
- [190] Y. Jee, X. Zhao, X. Lei, and K. Huang. Phase Relationship and Ionic Conductivity in Na-SrSiO₃ Ionic Conductor. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(1):324–331, 2016.
- [191] A. George and J. Stebbins. Dynamics of Na in sodium aluminosilicate glasses and liquids. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23(8):526–534, 1996.
- [192] K. D. Kreuer, H. Kohler, U. Warhus, and H. Schulz. NASICON solid electrolytes part III: Sodium conductivity enhancement along domain and grain boundaries. *Materials Research Bulletin*, 21(2):149–159, 1986.
- [193] H. Park, K. Jung, M. Nezafati, C.-S. Kim, and B. Kang. Sodium Ion Diffusion in Nasicon (Na₃Zr₂Si₂PO₁₂) Solid Electrolytes: Effects of Excess Sodium. *ACS applied materials & interfaces*, 8(41):27814–27824, 2016.
- [194] S. Wei, S. Choudhury, J. Xu, P. Nath, Z. Tu, and L. A. Archer. Highly Stable Sodium Batteries Enabled by Functional Ionic Polymer Membranes. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 29(12), 2017.
- [195] A. Basile, A. I. Bhatt, and A. P. O’Mullane. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries. *Nature Communications*, 7, 2016.
- [196] N. Kaiser. PLD Growth Investigations on the Na₂O-Al₂O₃ system with focus on sodium-ion conductivity. *Masterthesis - Technische Universität Darmstadt*, 2018.
- [197] P.-H. Haumesser, J. Théry, P.-Y. Daniel, A. Laurent, J. Perrière, R. G.-S. Roman, and R. Perez-Casero. Growth of crystalline doped β-alumina thin films by laser ablation. *Journal of Materials Chemistry*, 7(9):1763–1767, 1997.
- [198] R. Subasri, S. Roy, D. Matusch, H. Nafe, and F. Aldinger. Synthesis and Structural Characterization of a Metastable Mullite-Like Alumina Phase. *Journal of the American Ceramic Society*, 88(7):1740–1746, 2005.
- [199] B. Put, P. M. Vereecken, J. Meersschaut, A. Sepúlveda, and A. Stesmans. Electrical Characterization of Ultrathin RF-Sputtered LiPON Layers for Nanoscale Batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 8(11):7060–7069, 2016.
- [200] P. Fabry, Y. L. Huang, A. Caneiro, G. Patrat. Dip-coating process for preparation of ion-sensitive NASICON thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 6(1-3):299–303, 1992.