

Tynne filmer og nanobelter for batterier

*Syntese og karakterisering av faststoffelektrolytt
og katodematerialer*

Amund Ruud



Masteroppgave ved Kjemisk institutt

60 studiepoeng

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2014

© Amund Ruud – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet,
Universitetet i Oslo

2014

Tynne filmer og nanobelter for batterier

Syntese og karakterisering av faststoffelektrolytt og katodematerialer

Amund Ruud B. Sc.

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

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forord

Arbeidet i denne masteroppgaven er utført ved forskningsgruppen Nanostrukturer og funksjonelle materialer, NAFUMA, Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, mellom august 2012 og juni 2014. Arbeidet er en del av arbeidet for graden Master of Science ved studieprogrammet Materialer, Energi og Nanoteknologi på Universitetet i Oslo.

Hovedveileder førsteamanuensis Ola Nilsen må takkes for et godt og lærerikt samarbeid gjennom disse to årene. Professor Helmer Fjellvåg må takkes for mange gode spørsmål og ikke minst harde intervalløkter i korketrekkeren. En spesiell må gå til Ville Miikkulainen for å ha lært meg atomlagsdeponering (ALD) og de utallige diskusjonene vi har hatt på dette emnet.

En stor takk til Henrik Sønsteby for å ha tatt på seg ansvaret for gjennomføring av synkrotroneksperimenter utført ved ESRF. Wojciech Slawinski og Christopher Ian Thomas takkes også for at de brukte tiden sin på å hjelpe meg og Øystein ved strålelinjen i Grenoble. Wojciech Slawinski har også utført et imponerende arbeid med tilpasning av røntgendata. En takk går også til Dr. Kenichiro Mizohata for elementanalyse av tynne filmer, og til Pushpaka Samarasingha for hjelp med syntese av nanobelter. Professor Reinhard Nesper takkes for gode råd om nanobelter, og Claire Villevieille for gode råd om katodetapesyntese.

Spesielt takk til Øystein Slagtern Fjellvåg for godt samarbeid og hyggelige lange dager på kontoret og i Grenoble. Videre må også min gode studiekamerat gjennom fem år, Jon Magnus Hauge-Iversen, takkes. Du har ikke akseptert emner jeg ikke har skjønt, og sørget for å gjøre noe med det. Magnus Mortén, Kristian Weibye og Jon Einar Bratvold takkes hyggelige lunsjer og gode diskusjoner. En takk rettes også til alle på tynnfilmgruppa og NAFUMA.

Den største takken går til min samboer Josefine Kullerud. Takk for at du alltid er der for meg.

Forkortelser

<i>Forkortelse</i>	<i>Navn</i>
ALD	Atomlagsavsetting
CV	Syklisk voltammetri
DMC	Dimetylkarbonat
EC	Etylkarbonat
FTIR	Fouriertransformert infrarødspektroskopi
GIXRD	Grazing incidence x-ray diffraction
GV	Galvanostatisk sykling
Li	Litium
Li(thd)	Litium 2,2,6,6-tetrametylheptane-3,5-dionat
LiHMDS	Litium heksametylsilazid
LiO ^t Bu	Litium ternbutoksid
LiTMSO	Litium trimetylsilanolate
NAFUMA	Forskningsgruppen for Nanostrukturer og funksjonelle materialer
RTP	Rapid thermal processing
SEM	Sveip elektromikroskopi
SNBL	Den sveitisk-norske strålelinje
TGA	Termogravimetrisk analyse
TMA	Trimetylaluminium
TOF-ERDA	Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis
XAS	Røntgenabsorpsjonsspektroskopi
XRD	Røntgendiffraksjon
XRR	Røntgenreflektometri

Sammendrag

Arbeidet i denne masteroppgaven har vært todelt. Del I av oppgaven har omhandlet deponering av litiumholdige materialer med atomlagsdeponering, ALD. Interessen for deponering av litiumholdige materialer med ALD har økt kraftig de siste 5 årene. For å bidra til videre utvikling av dette feltet ble fem metallorganiske komplekser undersøkt med mål om å finne ny(e) litiumforløper(e):

- Litium trifluoracetat
- Litium diisopropylamid
- Litiumacetat
- Litiumfluoracetat
- Litium trimetylsilanolate

Litium trimetylsilanolate, LiTMSO, ble funnet egnet som forløper for deponering av litiumholdige materialer. Forløperen dampet tilstrekkelig ved 165 °C i reaktoren, og dekomponerte ikke før 325 °C. Følgende materialer har i denne oppgaven blitt deponert med LiTMSO som forløper:

- Li_2CO_3
- $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$
- $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$
- $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}$

Li_2CO_3 , $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ og $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ble deponert i temperaturvinduet 175 til 300 °C. Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA) ble brukt til analyse av kjemisk sammensetning og dybdeprofilering av filmene. LiTMSO som forløper tillot store variasjoner av litiuminnhold avhengig av pulseraten. Dette er nytt i forhold til tidligere rapporterte litiumforløpere. Påvirkningen av pulsesekvens på egenskapene til filmene ble også undersøkt.

I del II av denne oppgaven har to faser av MoO₃ blitt produsert, α- og β-fasen. Disse to fasene ble produsert både som bulk og tynne filmer. De elektrokjemiske egenskapene til bulk, tynnfilm og nanobelter av MoO₃ er blitt karakterisert.

Krystallisering av tynne filmer av MoO₃ er blitt undersøkt ved hjelp av *in situ* diffraksjonsstudier. Med det ble en ny standardtemperatur for krystallisering til β-MoO₃ satt til 230 °C.

Bulk α- og β-MoO₃ og nanobelter ble reprodusert i henhold til publisert litteratur. Reproduserbarheten ble blant annet bekreftet med sammenfallende resultater fra elektrokjemisk testing. Videre ble kompetansen på forskningsgruppen med hensyn på syntese av elektrodetape for elektrokjemisk karakterisering utviklet. Denne syntesen brukte *n*-metyl-2-pyrrolidinone (NMP) som løsemiddel og polyvinyliden fluorid (PVDF) som bindemiddel. For MoO₃-systemet ga denne nye elektrodetapen bedre resultater enn tidligere oppnådd ved forskningsgruppa.

In situ karakterisering av bulk og nanobelter av MoO₃ ble gjennomført ved SNBL BM01, ESRF, Grenoble, Frankrike. Fra disse studiene ble det funnet at bulk alpha-MoO₃, nanobelter av MoO₃ og nitrerte nanobelter av MoO₃ blir amorfe i løpet av få sykluser. På tross av dette viser spesielt nitrerte nanobelter MoO₃ en overlegen kapasitet de første 300 syklusene.

Innholdsfortegnelse

Forord.....	III
Forkortelser	V
Sammendrag	VII
Innholdsfortegnelse.....	IX
1. Introduksjon og motivasjon	1
2. Batterihistorie.....	5
2.1 1800-tallet – den tidlige start.....	5
2.2 Litium, en essensiell brikke i moderne energilagring	10
2.3 Faststoffbatteri.....	12
3. Metode og teori	13
3.1 Atomlagsdeponering	13
3.2 Rapid thermal processing	14
3.3 Spektroskopisk ellipsometri	15
3.4 Time-of-Flight Elastic Recoil detection analysis	16
3.5 Røntgenkarakterisering	16
3.5.1 Røntgendiffraksjon – XRD - GIXRD	18
3.5.2 Røntgenreflektivitet - XRR.....	19
3.6 Elektrokjemi	21
3.6.1 Litiumbatteri	22
3.6.2 Åpen krets spenning.....	24
3.6.3 Energidiagram til batteri	24
3.6.4 Elektrokjemisk karakterisering	26
Del I	31
Atomlagsdeponering av litiumholdige materialer	31
4. Tidligere arbeid.....	33
4.1 Faststoff elektrolytt	33
4.2 Litiuminnholdige filmer med atomlagsdeponering.....	38
4.3 Definisjon av del I.....	39

5.	Eksperimentelt	41
5.1	Ny(e) forløpere i litiumdeponeringer	41
5.2	Deponering av tynne filmer med LiTMSO som forløper	44
5.3	Belegning av LiAlO ₂ på TiO ₂	45
5.4	Tynnfilmkarakterisering.....	45
6.	Resultater	47
6.1	Termogravimetrisk analyse	47
6.2	Sublimeringstester	48
6.3	Atomlagsdeponering av Li ₂ CO ₃	49
6.4	Atomlagsdeponering av Li _x Al _y O _z	53
6.5	LiTMSO i forskjellige kombinasjoner med H ₂ O og O ₃	59
6.6	Deponering av Li _x Si _y O _z	60
6.7	Deponering av Li _x Si _y Al _z O.....	64
6.8	Elektrokjemisk testing av TiO ₂ dekket med LiAlO ₂	64
6.9	Impedansspektroskopi på LiAlO ₂ -filmer	67
7.	Diskusjon	69
7.1	Veien(e) til ny(e) forløpere	69
7.2	Deponeringstemperatur og vekst og elementsammensetning	71
7.3	Effekten av høye pulseandeler av LiTMSO	73
7.4	Litiumsilanolat som bimetallisk forløper	76
7.5	Krystallinitet.....	78
7.6	TiO ₂ dekket med LiAlO ₂	79
8.	Konklusjon.....	81
9.	Videre arbeid.....	83
	Del II.....	85
	<i>In situ</i> batteristudier med synkrotron i MoO ₃ -systemet.....	85
10.	Tidligere arbeid.....	87
10.1	Molybdenholdige tynne filmer	89
10.2	Definisjon av del II.....	91
11.	Eksperimentelt	93
11.1	Deponering av tynnfilm MoO ₃ med atomlagsdeponering (ALD)	93
11.2	Syntese av bulk MoO ₃ xH ₂ O (x = 1 eller 2) og nanobelter	93

11.3	Syntese av elektrodetape for elektrokjemisk karakterisering	94
11.4	Elektrokjemisk karakterisering	94
11.5	Faseidentifikasjon, <i>in situ</i> krystalliseringsstudier og tykkelsesbestemmelse .	94
11.6	<i>In situ</i> batterikarakterisering ved BM01, SNBL, Grenoble.....	95
12.	Resultater	97
12.1	Tynnfilmdeponering av amorf MoO ₃ .Krystallisering til α - og β - MoO ₃	97
12.2	Syntese av bulk MoO ₃ ·xH ₂ O (x = 1 eller 2) og krystallisering	103
12.3	Syntese og nitrering av MoO ₃ nanobelter.....	107
12.4	Syntese av katodetape for elektrokjemisk karakterisering	108
12.4.1	Metode 1	109
12.4.2	Metode 2	109
12.5	Rietfeltilpasning av bulk α -MoO ₃ og MoO ₃ nanobelter.....	110
12.6	Elektrokjemisk karakterisering av MoO ₃	115
12.6.1	Elektrokjemisk karakterisering av α - og β -MoO ₃ tynnfilm	115
12.6.2	Elektrokjemisk karakterisering av bulk α -MoO ₃	118
12.6.3	Elektrokjemisk karakterisering av MoO ₃ nanobelter.....	121
12.7	<i>In situ</i> batterikarakterisering ved SNBL BM01, Grenoble, Frankrike	123
12.7.1	Eksperimentelt oppsett.....	124
12.7.2	<i>In situ</i> røntgenkarakterisering av bulk α -MoO ₃	126
13.	Diskusjon	131
13.1	Syntese og krystallisering av β -MoO ₃ tynnfilm og bulk	131
13.2	Elektrodetape for elektrokjemisk karakterisering av pulver.....	133
13.3	Elektrokjemisk karakterisering – hjemmelab	134
13.4	<i>In situ</i> batteri synkrotronkarakterisering.....	137
13.5	Degradering av MoO ₃	138
14.	Konklusjon.....	141
15.	Videre arbeid.....	143
16.	Etterord	145
	Redoksreaksjon og Daniellcellen.....	147
16.1.1	Reduksjonspotensiale.....	148

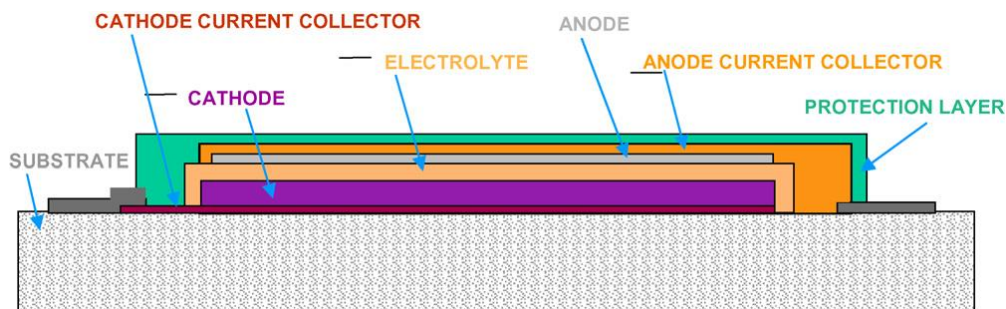
Referansliste	161
Figurliste	167

1. Introduksjon og motivasjon

Tilgang på fornybare og bærekraftige energiløsninger er i dag en av verdenssamfunnets største utfordringer. Over 80 % av energien forbrukt i 2011 kom fra fossile brensler [1]. Avhengigheten av fossile brensler resulterer i store utslipp av klimagasser. Fossile brensler er en begrenset ikke-fornybar ressurs som vil ta slutt. Dette er ikke en bærekraftig løsning.

Det må derfor skje en overgang til fornybare energikilder, som basis for et bærekraftig samfunn. Utfordringen med flere av disse energikildene, som sol- og vindenergi, er at de ikke produserer jevnt og kontinuerlig gjennom døgnet eller gjennom året. Dermed blir lagring av energi en viktig brikke. Dette gjelder også mer generelt, energilagring knyttet til transportsektoren, forbrukerelektronikk, visse typer verktøy osv. Eksempler på energilagringssystemer er vannmagasiner, kondensatorer, biodrivstoff og batterier – med spenn over en stor skala med hensyn til lagringskapasitet. Denne masteroppgaven tar for seg utviklingen av batterier, mer spesifikt de aller minste – tynnfilm mikrobatteriene, Figur 1. Portable enheter som videokamera, høreapparat og pacemaker bruker i dag slike batterier. I fremtiden kan denne teknologien muliggjøre blant annet vesentlig mindre sensorer og medisinske implantater.

Det ypperste innen dagens batteriteknologi er litiumpolymerbatteriet, typisk bestående av en grafittanode, en polymerelektrolytt og LiCoO_2 som katode. Her kombineres høy energitetthet og høy effekt. Ingen andre batterier gjør dette like bra per i dag. Videre er litiumteknologi også sett for seg å kunne danne grunnlaget for fremtidens energilagring, litium-luft-batteri er et eksempel på dette [2]. Sammenlignet med LiCoO_2 , som har en teoretisk kapasitet på 274 mAh/g, har litium en teoretisk kapasitet på hele 3860 mAh/g.



Figur 1: Faststoff tynnfilm batteri med anode, katode og elektrolytt [3].

Arbeidet med denne masteroppgaven har vært todelt der begge delene har hatt som mål å utvikle materialer og komponenter med relevans for morgendagens batteriteknologi. Arbeidet i del I har hatt som hovedmål å finne ny(e) litiumforløpere for deponering av litiumholdige tynne filmer med atomlagsdeponering. Dette er viktig for å kunne lage forbedrede typer av mikrobatterier. Del II av denne oppgaven omhandler syntese og karakterisering av molybdentrioksid. Alt det eksperimentelle arbeidet i del II er utført i samarbeid med Øystein Slagtern Fjellvåg der arbeidsoppgavene har blitt delt i like store deler.

Del I av denne oppgaven er en del av et pågående prosjekt ved forskningsgruppen NAFUMA ved Senteret for materialforskning og nanoteknologi (SMN), der målet er å lage tredimensjonale tynnfilm batterier (3D batterier). Energikapasitet per areal for dagens tynnfilm batterier er lav, dette på grunn av en planar (todimensjonal) konstruksjon. Hvis tynnfilm batteriet i stedet kan deponeres på et substrat med veldig stor overflate per arealenhet, men med samme utstrekning i 2 dimensjoner, vil batterikapasiteten kunne økes betraktelig. I utgangspunktet burde denne overgangen fra 2D til 3D være enkel siden tynnfilmprosessene allerede er kjente. Problemet er bare at de aller fleste av dagens prosesser for å lage tynne filmer (= deponeringsprosesser) kun fungerer for 2D-substrater. Dette skyldes at det brukes teknikker som krever siktforbindelse til substratet (line og sight), og når substrates overflate blir svært kompleks, er ikke lenger dette mulig. Forskningsarbeid blir derfor utført med mål om å deponere tynne filmer med teknikker som ikke er avhengig av siktforbindelse. Dette er teknikker som elektrodeponering, sol-gel og atomlagsdeponering.

Selv om 3D-batterier muligens kan realiseres med flere teknikker, anses ALD som den best egnede. ALD er ikke avhengig av siktforbindelse noe som gjør den ideell for deponering av tynne filmer på komplekse overflater. Deponering av hafniumoksid på 3D-strukturert transistor er godt eksempel på ALDs egnethet for nettopp dette [4].

Hovedutfordringen med å lage 3D-batterier med ALD var mangelen på prosesser for deponering av samtlige batterikomponenter; anode, katode og elektrolytt. De første litiumdeponeringene ble først rapportert for fem år siden [5], og feltet er i dag i stor vekst. Per dags dato er de enkelte komponentene, anode, katode og elektrolytt, blitt rapportert hver for seg, men et fungerende 3D-batteri har fortsatt ikke sett dagens lys. Den første delen av denne oppgaven har som mål å undersøke egnetheten til et utvalg av litiumkjemikalier for å bli brukt som forløpere i ALD prosesser. Videre er det et mål å deponere ioneledende materiale(r), elektrolytter, som kan brukes i tynnfilm batteri.

Del II av oppgaven tar utgangspunkt i et kjent interkaleringsmateriale med overlegen kapasitet. MoO_3 har lenge vært kjent for å kunne interkalere to litiumioner per MoO_3 , noe som gir en teoretisk kapasitet på 372 mAh/g. Hovedproblemet har alltid vært levetiden til materialet, som har vært for kort. Materialet har blitt undersøkt i forskjellige morfologier, bulk-, nanopartikler og tynnfilmer, og sist som nitrerte nanobelter [6], hvilket har økt levetiden. Batterier av nitrerte nanobelter har vist spesifikk kapasitet over 250 mAh/g for de første 300 syklusene. Systemet degraderer kraftig etter 300 sykluser [6].

Arbeidet i del II har som mål å undersøke degraderingsmekanismer i MoO_3 gjennom *in situ* synkrotroneksperimenter. Dette innebærer forutgående materialsyntese av katodemateriale, bulk-, nanopartikler og tynnfilm, samt cellekonstruksjon og elektrokjemisk karakterisering.

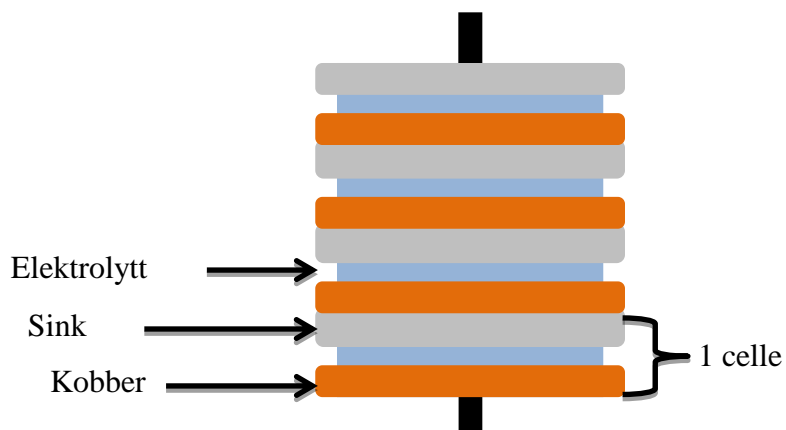
2. Batterihistorie

Batterier er en viktig del av dagens globale marked for energilagring. Mobiltelefoner, elektriske kjøretøy og mange flere produkter hadde aldri sett dagens lys hadde det ikke vært for batteriet, men når ble egentlig det første batteriet laget? Fantet det batteri for hundre år siden? Eller tusen år siden? Her følger en historisk gjennomgang av batterier, fra den tidlige kime til dagens enorme marked.

2.1 1800-tallet – den tidlige start

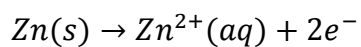
Alessandro Volta (1745 - 1827) var den første som lagde et elektrisk batteri [7]. Arkeologiske funn kan indikere at Volta kanskje ikke var den første til å utnytte elektrokjemiske prosesser [8]. I egyptiske ruiner har en funnet galvanisert kobber, noe som definitivt indikerer kunnskap til elektrokjemiske prosesser. Også de såkalte "bagdadbatteriene" har blitt hevdet å ha fungert som batterier [8]. Kobber- og jernplatene som benyttes i disse har henholdsvis oppgavene anode og katode, mens diverse syrer som vin, sitronsaft og eddik har blitt foreslått og hatt funksjonen som elektrolytt.

Volta er tilskrevet æren av å ha funnet opp det første batteriet, Voltasøylen [9]. Konstruksjonen var enkel, bestående av enten kobber- eller sink-plater i kontakt med en pappskive fuktet med svovelsyre. Flere slike celler ble lagt oppå hverandre og dannet en søyle, vist som skisse i Figur 2 med elektroder og elektrolytt spesifisert. Spenningen til en celle var 0,76 V og ved å legge flere slike celler oppå hverandre, det vil si koble celler i serie, kunne den totale spenningen til søylen økes.



Figur 2: Oppbygning av en Voltasøyle med elektroder (sink og kobber) og elektrolytt. En celle er spesifisert, inneholdende sink, kobber og elektrolytt.

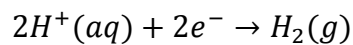
Volta mente at spenningen kom fra kontaktpunktet mellom metallene. Senere undersøkelser viste derimot at elektrolytten deltok i reaksjonen og dannet hydrogengass, $H_{2(g)}$ [10]. De to halvreaksjonene som foregår i en voltasøyle er angitt under, det vil si oksidasjon av sink:



Reaksjonsligning

1

og reduksjon av protoner:



Reaksjonsligning

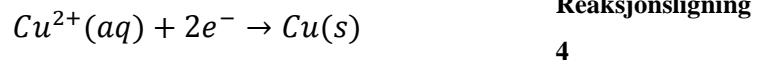
2

Et langt mer stabilt celledesign ble publisert i 1836 av John Frederic Daniell (1790 - 1845) [11]. Han konstruerte en celle bestående av to beholdere. Den ene beholderen inneholdt en sinkulfatløsning med en nedsenket sinkelektrode. Den andre beholderen inneholdt en kobbersulfatløsning og en kobberlektrode. Ledningen mellom de to elektrodene leder elektroner mens en saltbro mellom badene sørger for ladningsnøytralitet ved å transportere sulfat- og sink-ioner. Halvreaksjon for sinkanoden er gitt ved:



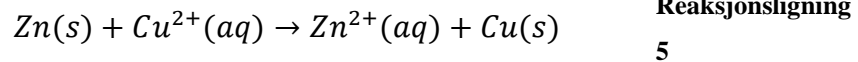
Reaksjonsligning
3

Halvreaksjon for kobberkatoden er:



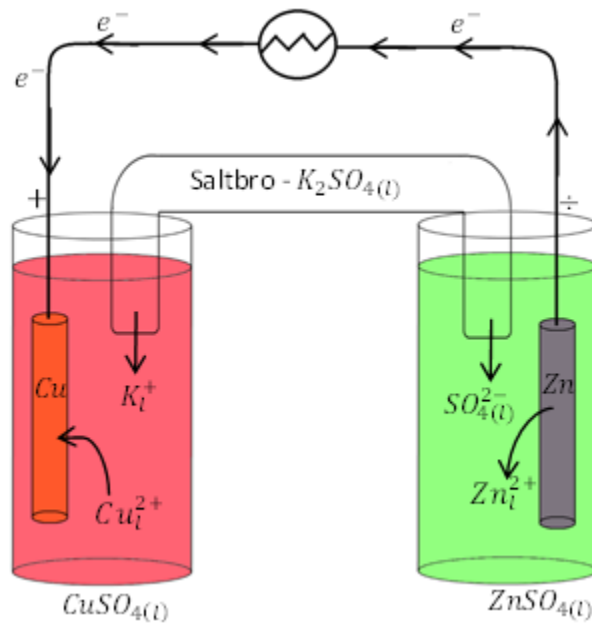
Reaksjonsligning
4

Total reaksjon for systemet blir da:



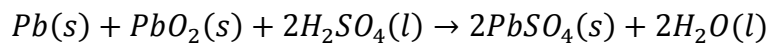
Reaksjonsligning
5

Figur 3 viser en skisse av en klassisk daniellcelle med anode, katode og elektrolytt. Daniellcellen var, sammenlignet med Voltasøylen, langt mer stabil. En videreutvikling Daniellcellen dannet standarden som energikilde for telegrafitt.



Figur 3: Skjematisk tegning av en Daniellcelle med elektroder (sink og kobber) i løsnig koblet i serie.

Et av de mest brukte batteriene frem til i dag ble funnet opp av Gaston Planté (1834 - 1889) i 1859, blybatteriet [12]. Blybatteriet dannet standarden for portable batterier og har blant annet blitt brukt i biler og som nødenergikilde. Cellepotensialet var på hele 2 V, langt høyere enn hva en Daniellcelle var i stand til. Totalreaksjonen for et blybatteri er vist i Reaksjonsligning 6



Reaksjonsligning

6

Likevel var kanskje den viktigste funksjonen at batteriet kunne lades opp igjen etter utladning. Dette var helt nytt. Frem til dette tidspunktet var alle batterier såkalte primære batterier, dvs. batterier som ikke kunne lades opp. Et sekundært batteri, bedre kjent som et oppladbart batteri, kan derimot lades opp og nytteverdien øker betraktelig. Denne egenskapen tillater også bruk av mer kostbare materialer som elektrode. Kombinert med stabil levering av strøm gir dette en batteritype som i høyeste grad er attraktiv i dag.

Elektrolytten i batterier på 1800-tallet var alltid flytende, ofte i form av svært sterke syrer. En sink-karbon-celle ble i 1887 patentert av Carl Gassner (1839 – 1882) [13]. Som fast elektrolytt ble en blanding av gips og ammoniumklorid brukt. Den faste elektrolytten tillot batteriet å operere uavhengig av retning. Et lignende konsept ble satt i produksjon for blybatterier der silikagel ble blandet med svovelsyre for å danne en fast elektrolytt [14]. Dette designet ble patentert i 1924, men det tok enda flere år før batteriet var på markedet.

Nesten alle batteriene på 1800-tallet hadde alle en ting til felles; sur elektrolytt. Svensken Ernst Waldemar Junger (1869 - 1924) fant i 1899 opp NiCd-batteriet [15]. Dette var det første alkalibatteriet, det vil si at elektrolytten var basisk. En annen fordel var en langt høyere energitetthet sammenlignet med det da markedsledende blybatteriet, men prisen var vesentlig høyere.

I dag er det vanlig med alkalibatterier i forskjellige størrelser og fasonger til bruk i for eksempel fjernkontroller, klokker, digitale vekter, brannvarslere med mer. Det originale designet ble patentert i 1960 av Urry *et al.* [16]. Batteriet bestod av en sinkanode, i likhet med Gassners batteri, en fast elektrolytt og en MnO_2 katode. Vi kjenner denne type batteri i dag som knappebatteri, flatt batteri, og runde batterier (eksempelvis A-, AA- og AAA-batterier) i forskjellige størrelser, Figur 4.



Figur 4: Forskjellige typer alkalibatterier [17].

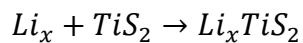
En annen type batteri som kommersielt også selges med samme hovedkonstruksjon som Zn-MnO₂-batteriet er NiMH, nikkell-metallhydrid-batteri. Utviklingen av denne typen batteri startet allerede på 1960, men det kommersielle NiMH-batteriet ble ikke kommersialisert før i 1989 [18]. Energitettheten er lavere enn i Li-ionebatterier (se under), men så er også prisen lavere. I dag står NiMH for en mindre del av det totale markedet for sekundære batterier.

2.2 Litium, en essensiell brikke i moderne energilagring

I utviklingen av batterier er det alltid tre egenskaper man etterstreber, lav vekt, høy gravimetrisk og volumetrisk energitetthet. Dette legger til grunn lette og små enheter med høy energi. Litium har lav ionisk radius som tillater reversibel interkalering inni elektrodene. Mot dagens katodematerialer gir litium også en høy spenning. Batteriene er delt i to grupper:

- 1) Litiumbatteri, et batteri med metallisk litium som anode.
- 2) Litiumionebatteri, et batteri der anoden er et materiale som interkalerer litium, eksempelvis karbon.

Whittingham presenterte tidlig på 1970-tallet forskning der han jobbet med litiummetallanode og titandisulfidkatode, TiS₂ [19]. Et eksempel på interkalering av litium er vist i Reaksjonsligning 7.



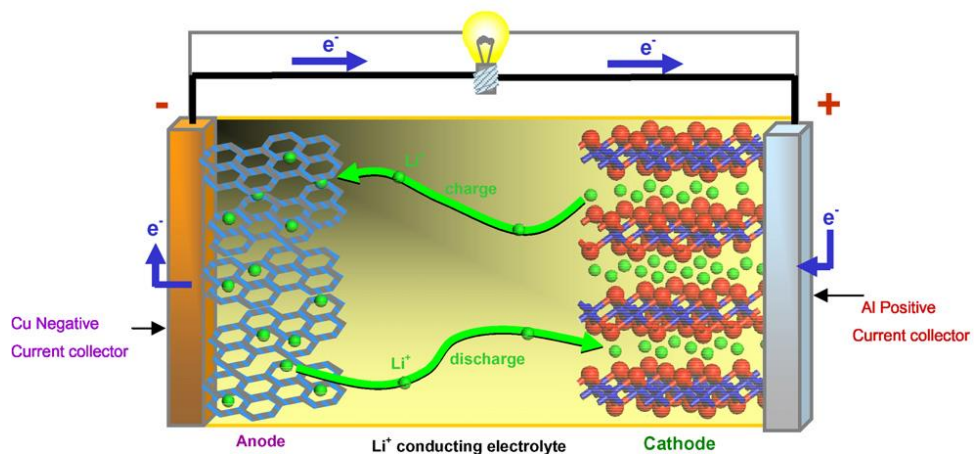
Reaksjonsligning

7

Også andre chalkogener ble undersøkt som mulige interkaleringsmaterialer til litium i denne perioden [19].

I 1980 introduserte Goodenough Li_xCoO_2 som katodemateriale [20]. Den store fordelen med et allerede litiert materiale er at motelektroden ikke trenger å være metallisk litium. Dette forenkler konstruksjonsprosessen av batteriet. Noen år tidligere ble interkalering av litium inn i grafitt undersøkt av Besenhard [21]. I årene som fulgte ble nye interkaleringsmaterialer funnet og en stabil celle for det kommersielle markedet ble utviklet.

Det mest vanlige celledesignet i dag er et gyngestolldesign (fra engelsk *rockingchair cell*), skjematisk eksempel vist i Figur 5. Typiske elektrodematerialer er grafitt som anode og Li_xCoO_2 som katode, lagt på henholdsvis kobber- og aluminiumselektroder. Elektrolytten var originalt flytende, eksempelvis $LiPF_6$ eller $LiClO_4$ løst i organiske løsemidler som etylkarbonat eller dimetylkarbonat. De siste årene har derimot de organiske løsemidlene blitt byttet ut med en fast polymer for å gi økt stabilitet.



Figur 5: Gyngestolcelle (rocking cell) med anode, katode og elektrolytt [3].

2.3 Faststoffbatteri

Faststoffbatteriet ble først utviklet av Bates *et al.* tidlig på 1990-tallet [22]. Her er alle komponentene i batteriet faste stoffer, lekkasje er da umulig. Tidligere har faste elektrolytter blitt nevnt både for blybatteri og sink-karbonceller, se over. Bates nye konstruksjon må ikke forveksles med disse. Her er ikke den faste elektrolytten basert på organisk materiale, men keramer. Keramiske elektrolytter har en langt høyere termisk stabilitet. Et eksempel på et celledesign av et tynnfilm batteri er vist i Figur 1.

3. Metode og teori

En beskrivelse av metoder og teori som har sentral plass i oppgaven er gitt i dette kapittelet. Teksten må ikke sees på som en komplett beskrivelse, og referanser til mer utdypende beskrivelser er gitt der dette er passende.

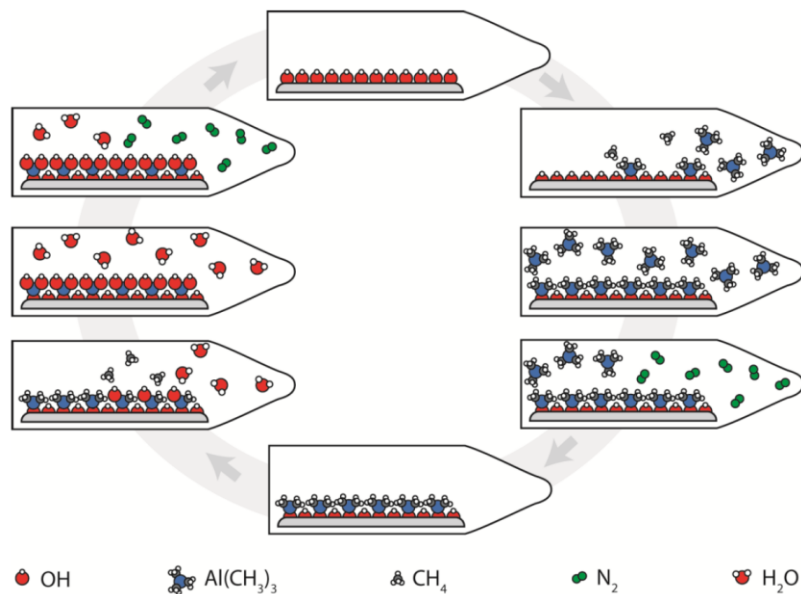
3.1 Atomlagsdeponering

Flere og flere produkter blir enten laget utelukkende av eller funksjonalisert av tynne filmer. Speil, antiripebellegg, antirefleksbelegg, antikorrosjonsbelegg og mikroelektronikk er alle produkter der tyntfilmteknikker har en sentral rolle. Tyntfilmteknikker deles inn i to grupper, kjemiske og fysiske. I kjemiske metoder reagerer en eller flere forløpere på en overflate for å danne en tynt film. I fysiske teknikker sendes partikler på et substrat der de kondenserer og danner film.

Atomlagsdeponering (ALD) går inn i kategorien av kjemiske tyntfilmteknikker. Et klassisk eksempel for å forklare hvordan ALD fungerer er deponeringen av Al_2O_3 fra vann og trimetylaluminium (TMA), Figur 6. Pulsesekvensen for denne prosessen er her beskrevet:

- Kationpuls
 - TMA i gassfase pulses inn i reaksjonkammeret
 - TMA reagerer og binder seg kjemisk til overflaten
 - Overflaten mettes av TMA og reaksjonen stopper
 - Overflødig TMA-gass blir rensset ut av kammeret
- Anionpuls
 - Vanngass pulses inn i kammeret og reagerer med overflaten av TMA
 - Metylligandene til TMA blir byttet ut med OH-ligander
 - Overflaten mettes av OH-ligander
 - Overflødig vanngass renses fra kammeret

Ved å mette overflaten i hver sekvens oppnår man en helt uniform vekst. Siden veksten er styrt av overflatemetning spiller det ingen rolle hvordan overflaten ser ut. ALD er derfor en optimal teknikk for å legge tynne filmer på komplekse overflater eller i porøse strukturer. Ulempen med ALD er at overflatemetningen samt rensing av kammeret tar noe tid. Vekstraten til filmer deponert med ALD er derfor lavere sammenlignet med fysiske teknikker og andre kjemiske teknikker.



Figur 6: Skisse av en ALD-syklus som viser sekvensiell pulsing av TMA og vann [23].

En mer grundig innføring til ALD-teknikken er blant annet gitt i flere revier-artikler [24, 25].

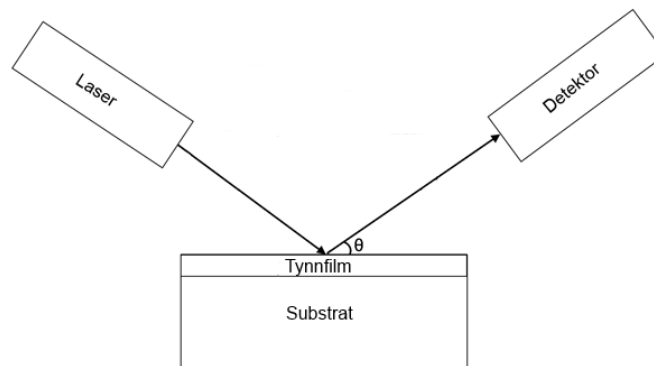
3.2 Rapid thermal processing

Rapid thermal processing (RTP) brukes hovedsakelig innen halvlederindustri for hurtig oppvarming av silisiumsubstrater. Prøven belyses med intense lamper eller lasere og gjør det mulig for substratene å bli varmet til ~ 1200 °C i løpet av få sekunder. RTP har en overlegen temperaturkontroll sammenlignet med eksempelvis muffelovner. Dette gjør at reproduserbarheten blir langt bedre. RTP brukes for eksempel til dopantaktivering, rekrystallisering og oksidering av prøvene.

3.3 Spektroskopisk ellipsometri

Spektroskopisk ellipsometri er en optisk teknikk for karakterisering av tynne filmer. For transparente materialer kan filmtykkelser fra 0,1 nm opp til 200 μm bestemmes, mens for absorberende materialer kan kun tynne filmer karakteriseres. Man kan også få informasjon om overflateruhet, brytningsindeks, dopant konsentrasjon og elektrisk ledningsevne.

En skisse av det eksperimentelle oppsettet er vist i Figur 7. En laser eller halogenlampe sender polariserte fotoner ved et spekter av bølgelengder. Fotonene reflekteres fra prøven ved en vinkel θ . Fotonene polariseres av prøven og det er endringen i polarisasjon som måles i detektoren. Ved å tilpasse de målte dataene til en fysisk modell får man ut informasjonen.



Figur 7: Skisse av oppsett for spektroskopisk ellipsometri.

I denne oppgaven ble en Cauchyfunksjon brukt til datatilpasning:

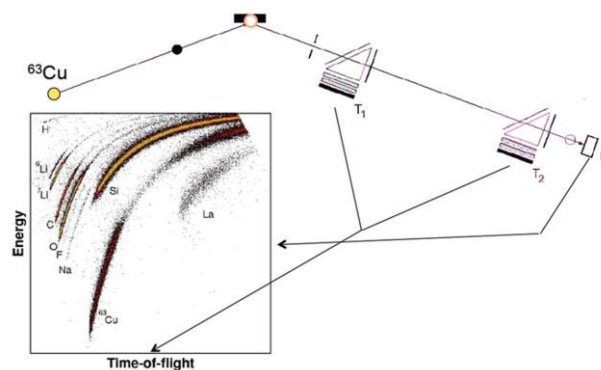
$$n(\lambda) = A_n + \frac{B_n}{\lambda^2} + \frac{C_n}{\lambda^4} \quad \text{Ligning 1}$$

Her er A , B og C Cauchykoeffisientene og λ er fotonenes bølgelengde. For ikke-absorberende prøver synker brytningsindeksen n ved økende bølgelengde.

Cauchyfunksjonen er bygget på dette. Den egner seg med andre ord ikke for tilpasning av absorberende prøver. En mer inngående gjennomgang av spektroskopisk ellipsometri er blant annet gitt av Tompling og McGahan [26].

3.4 Time-of-Flight Elastic Recoil detection analysis

Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA) er en destruktiv teknikk for bestemmelse av elementsammensetning i tynne filmer. Ioner, eksempelvis He, Cl, Cu, I, eller Au, sendes inn på prøven med en kjent energi. Ionene slår ut elementene fra filmen. Hastigheten og energien til disse utslåtte elementene fra filmen måles og fra dette kan man finne elementsammensetningen. I Figur 8 er eksperimentets oppsett vist samt et dataopptak av en prøve. Her blir et kobberion akselerert inn på prøven. Hastigheten måles ved å ta tiden mellom T_1 og T_2 , avstanden er kjent, mens energien måles med en energidetektor. Grunnet den lave innfallende vinkelen samt dybdeoppløsningen er TOF-ERDA best egnet til filmer med tykkelse 100 - 300 nm [27].



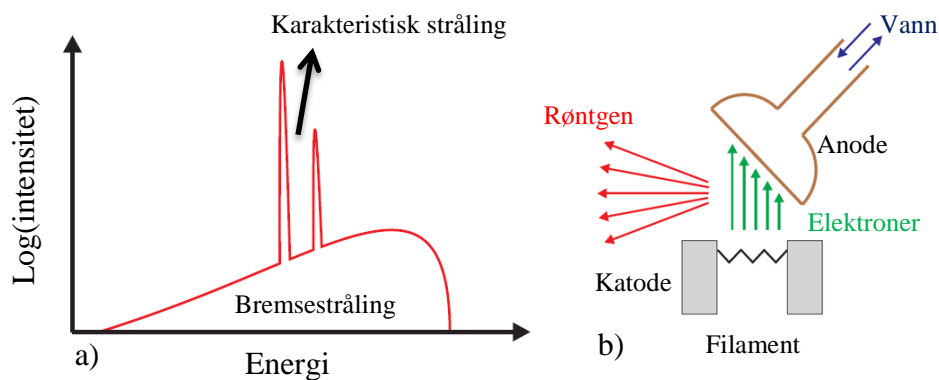
Figur 8: Oppsett for TOF-ERDA og et typisk dataopptak med energi som funksjon av time-of-flight [27]

3.5 Røntgenkarakterisering

Røntgenstråling brukes i dag innen mange fagfelter til utallige forskjellige forsøk. Forsøkene strekker seg fra undersøkelse av beinbrudd, hull i tennene til organisk og uorganisk strukturbestemmelse og mye mer. Røntgenstråling er et veldig kraftig verktøy innen mange fagfelt, både kommersielt og innen forskning. I denne oppgaven er tre

forskjellige teknikker med røntgenstråling som kilde brukt. Dette er røntgendiffraksjon, røntgenrefleksjon og røntgenabsorpsjon.

Røntgenrør er i dag den mest vanlige røntgenkilden for laboratorieeksperimenter. Det er flere forskjellige design avhengig av bruksområdet, men det tas utgangspunkt i et Coolidge-rør. En skisse av Coolidge-røret er vist i Figur 9 b). En katode og en anode er plassert ovenfor hverandre, inne i et vakuumkammer. Under bruk varmes katoden opp og elektroner eksiteres. Et kraftig felt mellom de to elektrodene, katoden og anoden, akselererer elektronene som treffer anoden med høy energi.



Figur 9: Bremsstråling med karakteristisk stråling vist i a). b) viser en skisse av konstruksjonen til et Coolidge-rør. Figurene er hentet fra [28] der figurteksten har blitt oversatt.

Elektronene interagerer med anoden på to måter som resulterer i utsendelse av elektromagnetisk stråling, fotoner. Den første interaksjonen er bremsing av elektroner i anoden. Ved bremsing av elektroner sendes fotoner ut med et bredt energispekter, dette kalles bremsstråling. Den andre typen interaksjon som gir fotoner kommer fra deeksitering av elektroner. Noen elektroner har en energi slik at den kan eksitere elektroner i anoden. De eksiterte elektronene deeksiteres og sender ut fotoner med diskrete energier, dette kalles karakteristisk stråling.

I denne oppgaven er også synkrotron som røntgenkilde blitt brukt. En moderne synkrotron baseres rundt en stor ring (~1 km i omkrets), en sirkulær partikkelakselerator. Her holdes elektroner i bane ved en gitt energi. Hvor høy denne energien avhenger av typen eksperimenter. Eksempelvis har partikkelakseleratoren i CERN en maksenergi på 7 TeV, ideelt for partikkelkollisjoner. For røntgeneksperimenter er denne energien typisk i størrelsesorden 1-10 GeV.

Lagringsringen er typisk nedkjølt og ved et veldig høyt vakuum. Dette for å minimere energitapet til elektronene. Det er også lagt inn akseleratorer langs ringen for å opprettholde elektronenes energi.

En mer utfyllende beskrivelse av røntgentekniker og - kilder i sin helhet kan blant annet bli funnet i nevnte referanser [28, 29].

3.5.1 Røntgendiffraksjon – XRD - GIXRD

Røntgendiffraksjon (engelsk, x-ray diffraction, XRD) brukes hovedsakelig for undersøkelser av krystallinitet. Fra røntgendiffraksjon kan man identifisere fasen til et materiale, gitterparametere, atomplassering og mer. I diffraksjon spres fotoner elastisk fra plan i strukturen, først beskrevet av far og sønn Bragg:

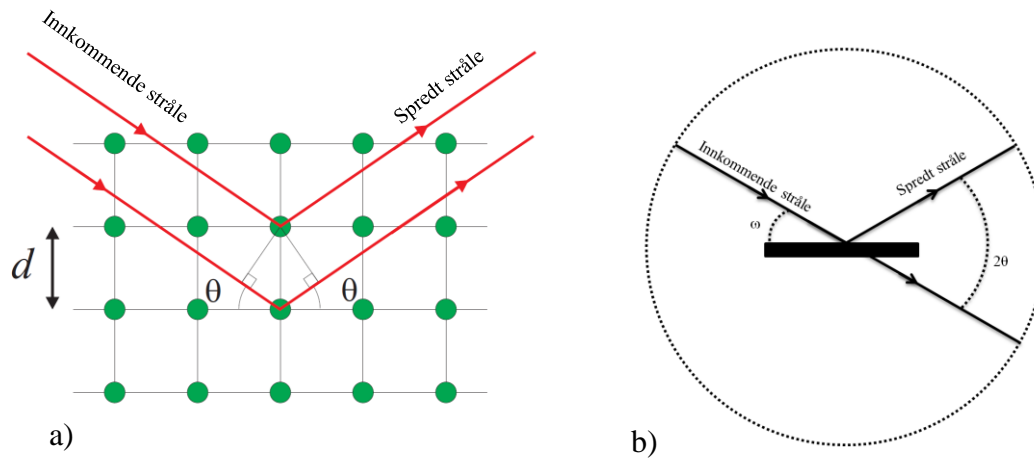
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Ligning 2

Der d er planavstanden, θ er vinkelen mellom den innfallende stråle og planet, n er et heltall og λ er bølgelengden. Ligning 2 kommer tydeligere frem i Figur 10 a) der sammenhengen mellom θ og d er vist.

Diffraksjonseksperimenter kan bli utført i mange geometrier avhengig av hva man ønsker å undersøke, men typisk for strålegangen er enten transmisjon eller refleksjon. I Figur 10 b) er et oppsett med refleksjonsgeometri som kan brukes til både symmetriske og asymmetriske skann. For polykrystallinske prøver, både pulver og tynnfilm, er det vanlig å gjøre et symmetrisk skan. Her blir $\omega = \theta$ og det skannes da symmetrisk i $\theta - 2\theta$. Det er

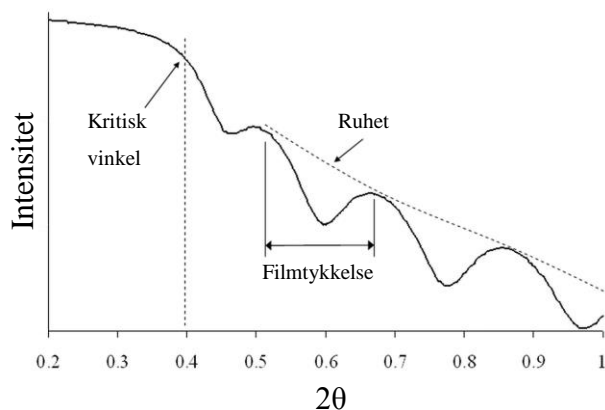
også mulig sette ω til en relativt lav innfallende vinkel, $\sim 5\text{-}10^\circ$, for så å skanne 2θ (på engelsk, grating incident x-ray diffraction, GIXRD).



Figur 10: Den elastiske interaksjonen mellom røntgenstråle og et gitterplan er vist i a). En skisse av geometrien som kan brukes for et diffraksjonseksperiment er vist i b).

3.5.2 Røntgenreflektivitet - XRR

Røntgenreflektivitet er en tynnfilmteknikk som kan bestemme materialets tetthet, overflateruhet og tykkelse. Skannet er symmetrisk og startvinkelen er lavere enn vinkelen som gir totalrefleksjon. Teknikken egner seg ikke til å måle filmer tykkere enn ~ 500 , man er også avhengig av at både substratet og filmoverflaten ikke er for ru. Dataene fra eksperimentet må tilpasses med en modell for å få informasjon om filmen. Figur 11 viser et typisk opptak gjort med XRR. Med tanke på materialegenskapene gir den kritiske vinkelen tettheten, avstanden mellom refleksene gir tykkelse og hvor raskt intensiteten reduseres ved økt vinkel gir ruheten.

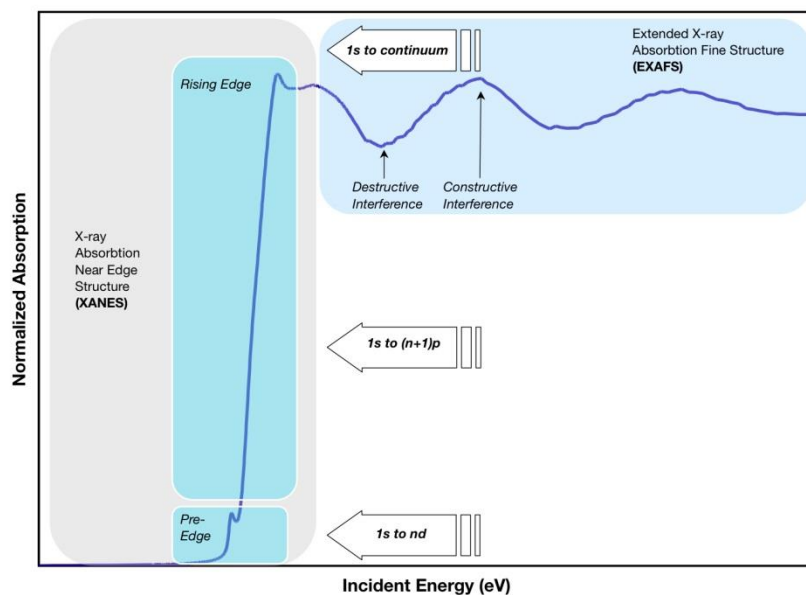


Figur 11: Typisk dataopptak fra XRR. Vinkel lavere en kritisk vinkel er området for totalrefleksjon [30].

3.5.2.1 Røntgenabsorpsjonsspektroskopi

Engelsk: X-ray absorption (XAS), X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS).

I røntgenabsorpsjonsspektroskopi belyses en prøve med høyenergi fotoner. Ved å måle absorpsjonen av disse fotonene får man et absorpsjonsspekter, Figur 12. Spekteret deles vanligvis inn i to deler, XANES og EXAFS. Kort fortalt får man hovedsakelig informasjon om oksidasjonstrinn fra XANES mens man fra EXAFS får bindingslenger. Absorpsjonen av fotoner kommer fra eksitasjonen av lavtliggende tilstander, kjerneelektroner. Energispekteret tilpasses atomene man ønsker å undersøke.



Figur 12: Eksempel på et absorpsjonsspekter der absorpsjon er vist som funksjon av energi. Området for XANES og EXAFS er spesifisert [31].

3.6 Elektrokjemi

Elektrokjemi er et fagfelt innen kjemi. Det omhandler kombinasjonen av kjemiske reaksjoner og elektrisk energi. Eksempler på dette er galvanisering, korrosjon og elektrolysering. Elektrokjemi er også viktig innen energiteknologi, eksempelvis batterier og brenselceller. En mer grundig gjennomgang av redoksreaksjon eksemplifisert ved Daniellcellen samt en forklaring av reduksjonspotensial er gitt i Vedlegg I.

Handbook of Battery Materials, redigert av *Claus Daniel and Jürgen O. Besenhard*, har vært en viktig kilde for teksten om elektrokjemi [32].

Begrepet *sykel* er i denne oppgaven brukt for å beskrive en fullstendig opp- og utladningssekvens til et batteri. Eksempel: *Batteriet ble syklet en gang*.

Begrepet *syklus* er også brukt for å beskrive en fullstendig opp- og utladningssekvens til et batteri. Eksempel: *Kapasiteten ble redusert allerede etter første syklus*.

3.6.1 Litiumbatteri

Litiumbatterier består av en anode, katode og en elektrolytt. Sammenlignet med Daniellcellen er saltbroen byttet ut med en elektrolytt som sørger for ladningsbalanse i systemet. I motsetning til Daniellcellen deponeres og løses ikke elektrodene opp. I litiumbatterier går litiumioner reversibelt inn og ut av et vertmateriale. Når litiumioner går inn i et slikt vertmateriale, kalles det en interkaleringsreaksjon. Når litiumionene går ut igjen av materialet kalles det en deinterkaleringsreaksjon.

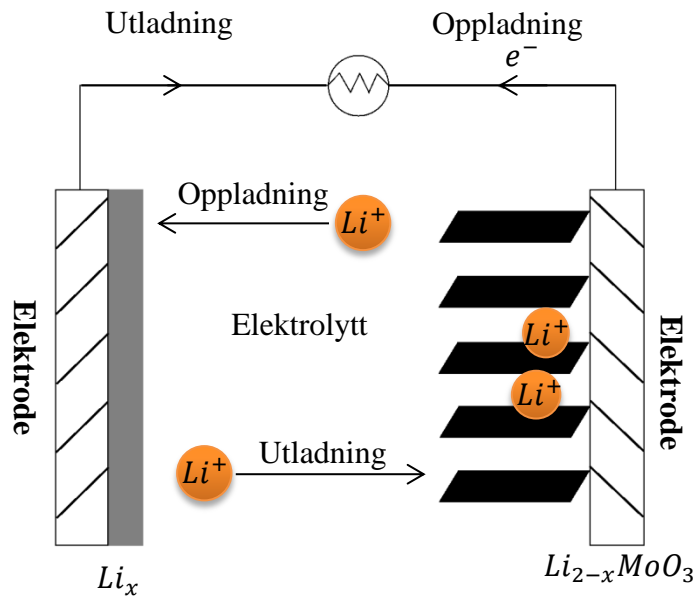
3.6.1.1 Interkaleringsmateriale

Under oppladning og utladning av litiumbatteri fylles eller tømmes interkaleringsmaterialet med litiumioner. Ideelt sett skal like mange ioner komme ut som gikk inn, noe som betyr at disse ionene ikke kan binde seg for kraftig til interkaleringsmaterialet. Hvis litiumionene danner for sterke bindinger til interkaleringsmaterialet vil dette resultere i at batteriet mister effekt.

For litiumbatterier består kun katoden av et vertsmateriale. Anoden er i dette tilfelle metallisk litium. Litium-ionebatterier skiller seg fra det ved at anoden også er et interkaleringsmateriale, den vanligste anoden er grafitt. Grafitt som anoden har en stor fordel sammenlignet med litium. Siden litium løses og redeponeres på anoden begynner litiumdendritter og gro mot katoden, noe som til slutt ender i kortslutning av batteriet. Kommersielt kan derfor ikke litiumanode brukes i oppladbare batterier. For testing av interkaleringsmaterialer i forskningen er det derimot vanlig å bruke litiumanode. Da får man undersøkt hvordan interkaleringsmaterialet fungerer, og den dendrittiske veksten blir først et problem etter mange sykluser.

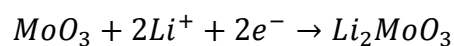
I denne oppgaven har interkaleringssegenskapene til MoO_3 blitt undersøkt. Derfor blir dette brukt som eksempel. I Figur 13 er det vist en sketch av et Li-MnO_3 -batteri. Når batteriet konstrueres plasseres anoden og katoden mot hverandre. Mellom disse er en flytende elektrolytt. Elektrolytten har to oppgaver, lede litiumioner samtidig som

elektroner ikke skal gå igjennom den. I praksis betyr dette at når kretsen mellom anoden og katoden ikke er sluttet vil ikke noen redoksreaksjon forkomme.



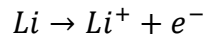
Figur 13: Skjematisk fremstilling av et Li-MoO₃-batteri.

Fra Figur 13 er det klart at litium beveger seg i form av litiumioner, Li^+ , mellom anoden og katoden. Når dette batteriet settes sammen regnes det som oppladet. Det vil at katoden har den minste mengden av litium i seg, i dette tilfellet ikke noe. Litiumioner vil begynne å bevege seg fra anoden til katoden når kretsen sluttes, batteriet lades ut. Elektroner vil gå i den ytre kretsen til katoden. Ettersom litiumioner og elektroner kommer til katoden vil litium interkaleres i MoO_3 samtidig som molybden vil bli redusert. Reduksjonsreaksjonen til katoden er vist i Reaksjonsligning 8:



Reaksjonsligning
8

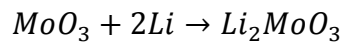
Samtidig foregår en oksidasjonsreaksjon på anoden, se Reaksjonsligning 9:



Reaksjonsligning

9

Disse to halvreaksjonene kan så settes sammen til redoksreaksjonen som beskriver reaksjonen som foregår ved utladningen av et batteri:



Reaksjonsligning

10

For å lade opp batteriet må denne redoksreaksjonen reverseres. Kommersielt brukes da en batterilader som driver litiumionene tilbake til anoden.

3.6.2 Åpen krets spenning

Engelsk: Open circuit voltatge (OCV)

Åpen krets spenning, OCV, er definert som det elektriske potensialet mellom to terminaler i samme enhet som ikke koblet i en krets. Før en konstruert celle har utsatt for noen eksterne påvirkninger vil den ha et OCV. OCV vil da være forskjellen i det kjemiske potensialet mellom anoden og katoden. OCV vil umiddelbart gi en pekepinn på kvaliteten til batteriet. Hvis den er mye lavere enn forventet, betyr dette at batteriet ikke fungerer som det skal. OCV kan også brukes til å undersøke hvordan batteriet oppfører seg under lagring. Hvis OCV synker merkverdig som funksjon av tid, betyr dette at elektroner lekker igjennom elektrolytten. Dette vil redusere levetiden til batteriet.

3.6.3 Energidiagram til batteri

Alle materialer kan beskrives med et energidiagram. Energidiagrammet beskriver hvor i energi elektroner befinner seg, okkuperte tilstander, og hvor de ikke er, uokkuperte tilstander. Et annet navn for disse energitilstandene er orbitaler. Enkeltatomer har alle

orbitaler, der elektroner befinner seg, diskrete energitilstander. Et materiale består av utallige atomer. Her smøres de diskrete energiene til orbitalene ut. Den høyeste energitilstanden der et elektron befinner seg kalles høyeste okkuperete molekylorbital, HOMO. Den laveste uokkuperete molekylorbitalen, LUMO.

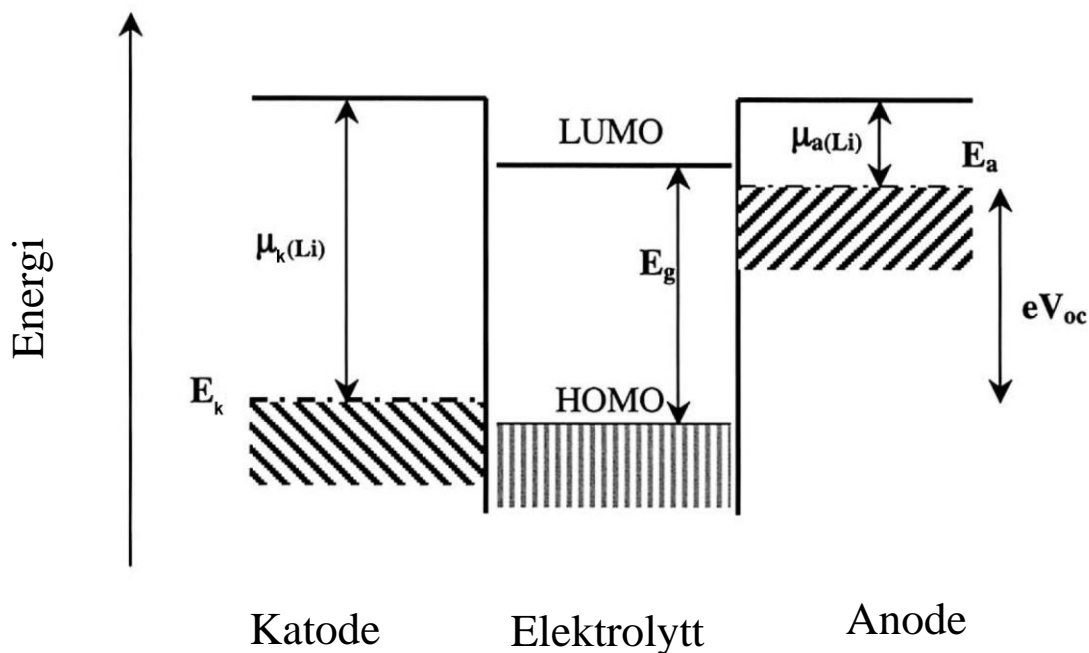
I Figur 14 er HOMO og LUMO til henholdsvis katoden, anode og elektrolytt presentert. Forskjellen i det kjemiske potensialet til litium i anoden, μ_a , og katoden, μ_k , gir OCV:

$$V_{ocv} = \frac{\mu_k - \mu_a}{F}$$

Reaksjonsligning

11

F er faradays konstant, 96485,3 C/mol. I Figur 14 stilles også et viktig krav til elektrolytten. Energien til anoden, E_a , og energien til katoden, E_k , må ligge innen for båndgapet, E_g , til elektrolytten (energiforskjellen mellom HOMO og LUMO). Hvis eksempelvis HOMO til anoden er høyere enn LUMO til elektrolytten, vil anoden reagere med elektrolytten. Batteriet er da ikke stabilt.



Figur 14: Energidiagram med høyeste okkuperte tilstander, HOMO, og laveste uokkuperte tilstander, LUMO, til en battericelle.

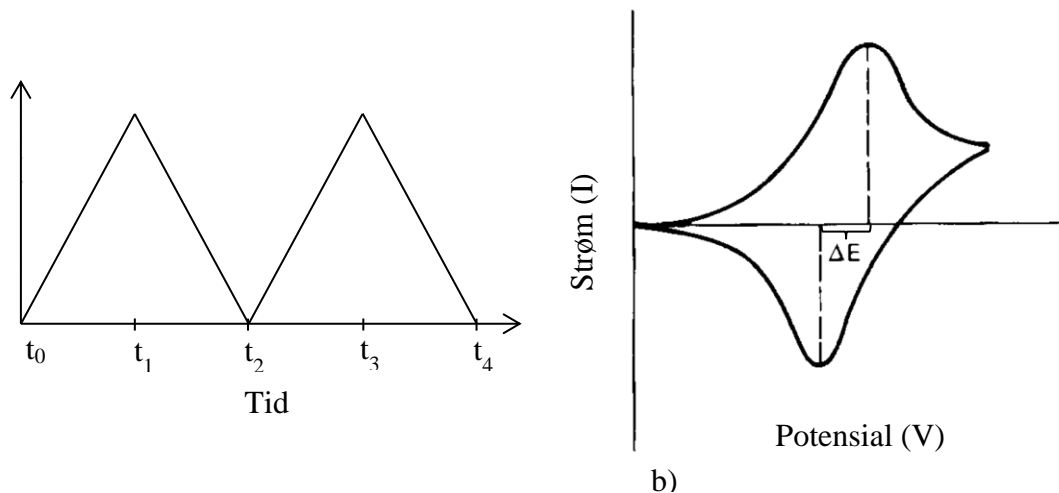
3.6.4 Elektrokjemisk karakterisering

I tillegg til OCV har syklisk voltammetri, CV, og galvanostatisk sykling, GV, blitt brukt for elektrokjemisk karakterisering. Dette er teknikker som ikke kun brukes innen batteriteknologi, men brukes innen alle grener av elektrokjemi.

3.6.4.1 Syklisk voltammetri

Engelsk: Cyclig voltammetry (CV)

Syklisk voltammetri er en metode for å undersøke redoks-reaksjoner. Potensialet endres som funksjon av tid ved en konstant sveiprate, mens strømmen av elektroner mellom anoden og katoden måles. Når et ønsket potensial er nådd foretas samme potentialsveip med motsatt fortegn, et eksempel på dette er vist i Figur 15 a). Figur 15 b) viser en klassisk måte å presentere CV-data på, der strøm, I , plottes mot potensial, V .



Figur 15: Potensial som funksjon av tid, a), og strøm som funksjon av potensial, b) [33], for CV-måling.

Strømmen man måler har en direkte sammenheng med redoksreaksjonen til materialet. I en CV-kurve er positiv strøm ut definert som en anodisk prosess mens negativ strøm er definert som en katodisk prosess. Eksempelvis vil et batteri der potensialet sveipes mot null interkalere litium inn i katoden. En sveip med positivt fortegn vil deinterkalere litium fra katoden. CV gir en fullstendig oversikt over redoksprosessene i et system.

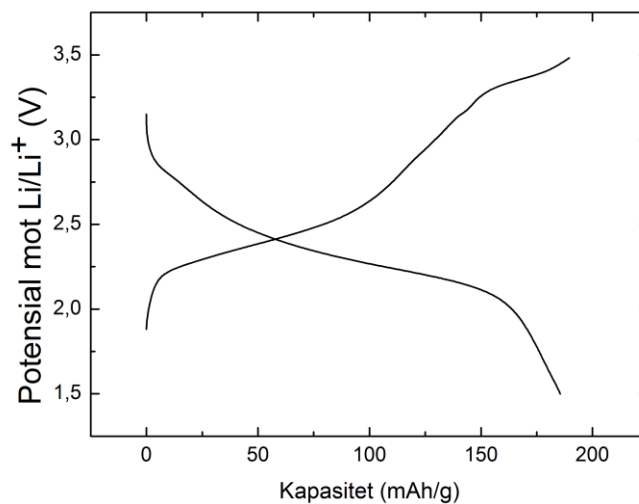
I Figur 15 b) er det oppgitt en ΔE . Dette er potensialforskjellen for toppunktene til strømmen. For reversible prosesser er $\Delta E = 0$. Mer vanlig er det at ΔE har en positiv verdi, størrelsen på ΔE vil derfor si noe om reversibiliteten til systemet [34].

Langt mer komplekse studier kan bli utført med CV, eksempelvis kinetikk og elektrodestudier. Det er et stort felt, her har det kun blitt gitt en kort introduksjon.

3.6.4.2 Galvanostatisk sykling

Engelsk: Galvanostatic cycling.

I galvanostatisk sykling, GS, sendes en konstant strøm, I , inn i cellen mens spenningen måles. To ytterpunkter for spenning settes, og når et av disse ytterpunktene nåes reverseres fortegnet på strømmen. I praksis er dette det samme som å lade opp og ut et batteri med en konstant strøm. Data fra GS -målinger kan presenteres på flere måter. Potensial, V , plottes alltid på y-aksen, men på x-aksen er det flere muligheter. Her kan både kapasitet, mAh/g , og litium til metallraten. Et eksempel på en GS -graf er vist i Figur 16. her er potensial mot Li/Li^+ , V , plottet mot kapasitet, mAh/g .



Figur 16: Opp- og utladning av et materiale. Potensial mot Li/Li^+ , V , er plottet mot kapasitet, mAh/g .

GS kan brukes til flere undersøkelser. Mest vanlig er levetidsundersøkelser ved forskjellige strømstyrker, C-rate. C-rate er et mål for hvor raskt cellen lades opp eller ut. Et batteri målt ved 1 C betyr at en opp- eller utladning tar 1 time. En komplett batterisyklus, opp- og utladning, tar ved 1 C 2 timer. 10 C vil si en ti ganger så rask rate, en oppladning vil da ta 6 minutter. $C/10$ vil bruke 10 timer på en halv syklus.

3.6.4.3 Teoretisk og spesifikk ladningskapasitet

Engelsk: Theoretic and specific charge capacity.

For alle elektroder, anode og katode, er det mulig å beregne en teoretisk ladningskapasitet. Den spesifikke kapasiteten er definert som forholdet mellom antall ladninger per partikkel mot partikkelens masse, vanlig enhet er mC/g. Faradays lov om elektrolysering er, for konstant strøm, definert som:

$$m = \frac{It}{Fn} \quad \text{Ligning 3}$$

I er strøm, t er tiden den konstante strømmen ble satt på, m er mengde materiale i g/mol og F er faradays konstant, 96485 C/mol. Antall mol elektroner er gitt ved n. Teoretisk ladningskapasitet er definert her definert som:

$$Q_{\text{kapasitet}} = \frac{nF}{M_{\text{elektrode}}} \quad \text{Ligning 4}$$

Der $Q_{\text{kapasitet}}$, mAh/g, er den teoretiske kapasiteten mens $M_{\text{elektrode}}$, mol/g, er elektrodens masse. Kapasiteten beregnes for hver elektrode. Halvreaksjonen MoO₃-batteriet, Reaksjonsligning 8, viser at det er 2 mol elektroner per 1 mol MoO₃. Massen til MoO₃ er 144 g/mol. Den teoretiske kapasiteten blir da:

$$Q_{\text{kapasitet}} = 2 \cdot \frac{96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}}{144 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 3,6} = 372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad \text{Reaksjonsligning 12}$$

Den teoretiske ladningskapasiteten er her definert for mengde strøm per gram som trengs for å lade opp batteriet på 1 time. Derfor deles det på 3,6.

Ved å gjøre eksperimenter kan den spesifikke ladningskapasiteten undersøkes, dette er med andre ord den eksperimentelle ladningskapasiteten.

Del I

**Atomlagsdeponering av litiumholdige
materialer**

4. Tidligere arbeid

For å sette dagens forskning og denne oppgaven inn i en større sammenheng er det nyttig og kort å beskrive historisk utvikling innen ulike felt. Batteriteknologi strekker seg over 200 år tilbake i tid. Elektrolytten i batteriene utgjør her en essensiell brikke. Også ioneledningsevne i faste stoffer skriver seg fra denne tidlige perioden. Utviklingen av faststoffelektrolytter fra 1800-tallet frem til i dag er kort beskrevet under. Videre beskrives utviklingen frem til dagnes forskningsfront innen tynnfilm batterimaterialer, med hovedvekt på ALD som synteseteknikk. Dette danner grunnlaget for del I av denne masteroppgaven.

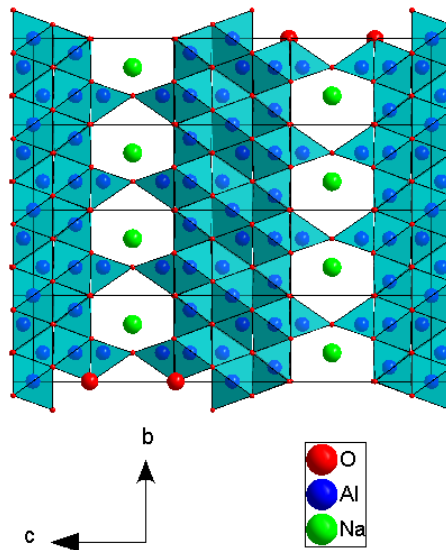
4.1 Faststoff elektrolytt

Allerede i 1833 rapporterte Michael Faraday resultater som indikerte at ikke kun elektroner ble transportert i faste materialer. Han målte ledningsevnen til Ag_2S ved forskjellige temperaturer, og fant at ledningsevnen økte med temperaturen. Dette var et radikalt resultat sammenlignet med datidens kunnskap der antagelsen var at kun elektroner bidro til ledningsevne. Ledningsevnen til metaller var kjent synkende ved økende temperatur, Faradays resultater indikerte således at ukjente mekanismer var involvert.

Frem til slutten av 1960-tallet var utviklingen relativt langsom. Nye materialer med samme egenskaper som Faradays Ag_2S ble oppdaget, men generelt sett var diffusjonen av kationer veldig lav. For å oppnå en nevneverdig ionisk ledningsevne var det behov for høy temperatur. Ved romtemperatur var ledningsevnen tilnærmet fraværende.

Et av de første materialene som ble rapportert med en betydelig ledningsevne ved romtemperatur var KAg_4I_5 , tilbake i 1966 [35]. Året etter rapporterte Kummer *et al.* høy ioneledningsevne for alkalimetaller i β -aluminatype forbindelser [36], i de fleste tilfeller stabilisert med natrium. Figur 17 viser et eksempel på denne strukturen der

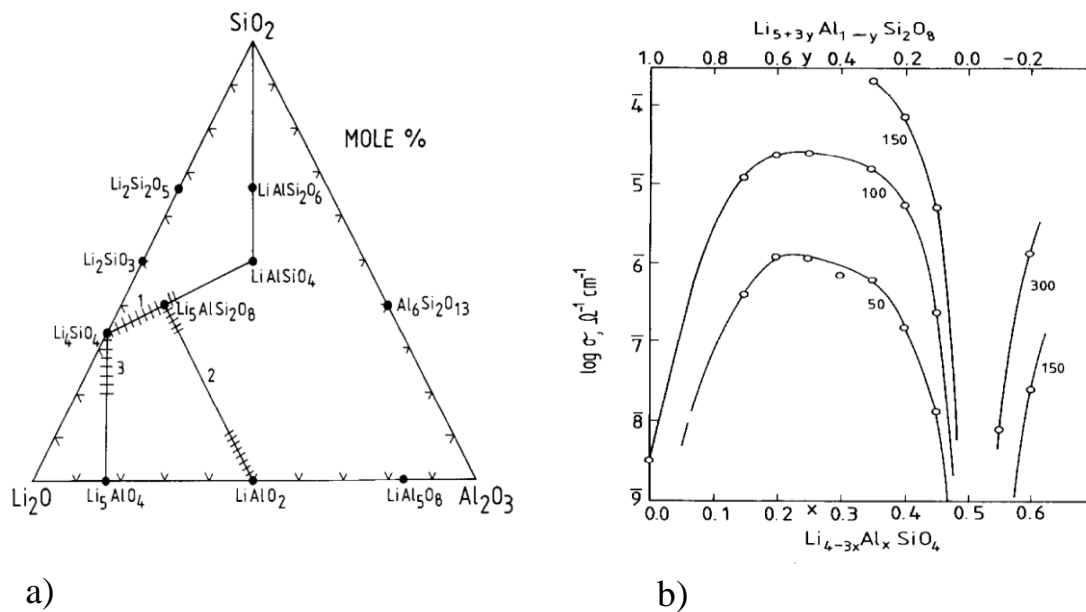
natriumatomer ligger mellom spinelblokker av Al_2O_3 . Ledningsevnen er avgrenset til kun et plan i strukturen, det vil si den har 2-dimensjonal karakter, hvilket kan begrense bruken i komplekse tredimensjonale strukturer.



Figur 17: Skisse av β -aluminatype struktur sett langs a-retningen [100].

Goodenough *et al.* beskrev i 1976 en Na-Zr-P-Si-O (NASICO) basert struktur med høy ledningsevne av natrium ioner [37]. I motsetning til β -aluminastrukturen har denne kanaler i alle tre retninger og følgelig isotropisk ledningsevne. I dagens faststoff natriumbatterier er fortsatt β -alumina en av de beste løsningene som faststoff elektrolytt, og benyttes blant annet i natrium-svovelbaserte batterisystemer [38].

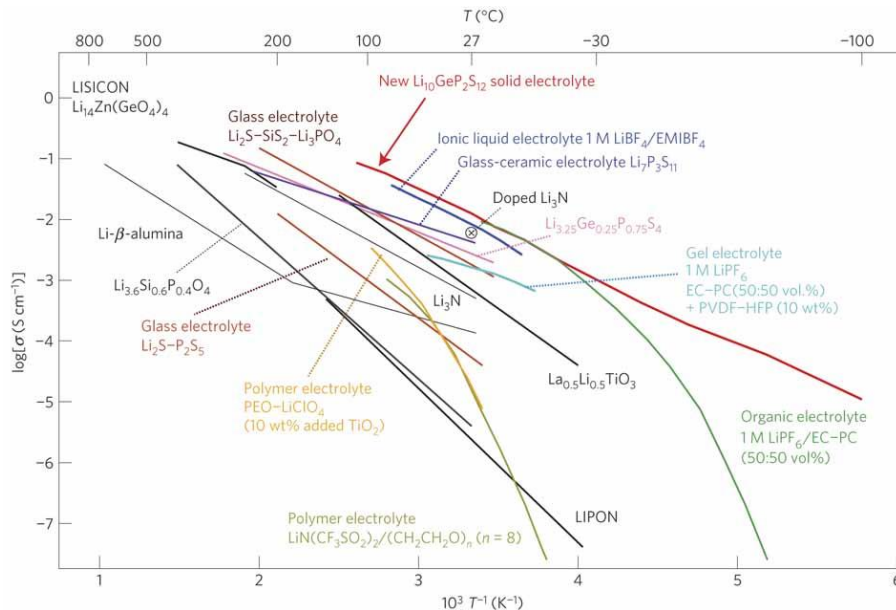
West *et al.* rapportert i samme periode en annen litiumioneleder, krystallinsk Li_4SiO_4 . Materialet ble rapportert til å ha en ionisk ledningsevne opp mot $10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ved 300°C . Figur 18 a) viser et ternært fasediagram for Li_2O - SiO_2 - Al_2O_3 -systemet, der Li_4SiO_4 -støkiometrien ligger på linjen mellom Li_2O og SiO_2 . Fra fasediagrammet er det klart at andre sammensetninger av litiumsilikater er stabile. West undersøkte ioneledningsevnen til forskjellige sammensetninger i faststoffløsningen mellom $\text{Li}_2\text{AlSi}_2\text{O}_8$ og Li_4SiO_4 [39]. Ioneledningsevnen til litium for de forskjellige støkiometriene er vist i Figur 18 b), målt ved 50 , 100 , 150 og 300°C .



Figur 18: Fasediagram til $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -systemet, a), og tilhørende ioneledningsevne for forskjellige støkiometrier, temperatur er angitt på figuren b) [39].

Lignende systemer som $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ og $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ble i samme tidsperiode rapportert med høy ionisk ledningsevne [40, 41]. Også innskuddsmetaller har blitt brukt, som for $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ -systemet [42]. Innskuddsmetaller kan her dog representere en utfordring, siden de også kan bidra til økt elektronisk ledningsevne. Bruken av komplekse faser er typisk for utviklingen av faststoff ioneledere. Av disse har LIPON, fra Bates nitrogendopede $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ -system, vært et av de mest anvendbare og derfor populære materialer [43]. Her kombineres høy ionisk ledningsevne, $\sim 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, med lav elektronisk ledningsevne, $\sim 10^{-13} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ved romtemperatur. I tillegg er LIPON veldig stabilt i kontakt med forskjellige elektrodematerialer, eksempelvis metallisk litium og V_2O_5 [44].

I Figur 19 viser en sammenligning av forskjellige elektrolytter med ionisk ledningsevne som funksjon av temperatur (data fra 2011). Disse dataene er hentet fra en artikkel av Mitsui *et al.* om en ny faststoffelektrolytt, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [45].



Figur 19: Ioneledningsevne som funksjon av temperatur for både flytende og faststoffelektrolytter. Figuren er fra 2011 [45].

I dag er litium gel-polymerelektrolytt det ypperste innen kommersiell batteriteknologi. Laptops, mobiler og nettbrett er alle produkter som bruker nettopp denne typen elektrolytt. Selv om polymerelektrolytten er å oppfatte som fast for praktiske formål er den fortsatt en flytende elektrolytt. Gel-polymerelektrolytten dekomponerer i samme temperaturområde som den flytende elektrolytten, 200 – 300 °C, og den inneholder fortsatt de samme flambare organiske løsemidler som er å finne i den flytende elektrolytten. Fortsatt dannes også et lag mellom elektrolytten og elektroden, SEI, som kraftig reduserer den ioniske ledningsevnen i batteriet. Polymerelektrolytt kan heller ikke brukes i 3D-strukturerte batterier. Relativt sett er den fortsatt ganske flytende, og en separator mellom elektrodene er nødvendig. Dette ville, for 3D-strukturerte batterier, gitt et veldig utfordrende celledesign. Hvis polymerelektrolytt skal brukes i slike applikasjoner er det derfor nødvendig med en polymerelektrolytt som holder seg selv oppe, dvs. er såkalt «selv sporting».

En annen type polymerelektrolytt har blitt utviklet, fastfase polymerelektrolytt (SPE). SPE er, i motsetning til gel-polymerelektrolytten, ikke basert på flytende elektrolytter som blir verifisert. I stedet suspenderes litiumsalt, for eksempel LiClO₄, i en fast

polymermatriks. Dette øker den mekaniske styrken betraktelig, og tynne filmer av denne polymeren kan deponeres. Ulempen er at den ioniske ledningsevnen er lavere enn for gel-polymerelektrolytten [46].

Et godt valg av elektrolytt til faststoffbatterier er krevende. Tynnfilm polymerelektrolytter har en større fleksibilitet og vil antakeligvis tåle volumendringer i battericellen bedre enn keramiske elektrolytter. På den andre siden har keramiske elektrolytter en overlegen termisk stabilitet. For batterier med brukstemperatur over ~200 °C er det ingen tvil om at dette er veien å gå. Hvis batteriet blir skadet og står i fare for å antenne, vil en keramisk elektrolytt være sterkt å foretrekke. Eksempelvis vil en fluorholdig polymerelektrolytt kunne utvikle farlige gasser. Et annet argument for keramiske elektrolytter er prosesseringstemperaturen. Elektrodedeposering med CVD kan fort kreve oppvarming av filmen til 300 - 400 °C, noe som kan dekomponere en polymerelektrolytt. Deposering av keramiske elektroder kan gjøres ved lavere temperatur. Med ALD har blant annet LiMn_2O_4 blitt deponert ved 225 °C [47]. Anodematerialet TiO_2 har blitt deponert ved så lav temperatur som 80 °C [48].

Materialvalg og metoder er en utfordring. De fleste metoder og teknikker har både fordeler og ulemper, et enkelt fasitsvar finnes knapt. Arbeidet i denne oppgaven er rettet inn mot utvikling av 3D-batterier deponert med ALD. Lav syntesetemperatur, uniform belegning av komplekse strukturer og «alt-i-én»-syntese, altså at anode, katode og elektrolytt kan legges i én sekvens, er tre gode grunner for valget av ALD teknikken. Allikevel er det ikke noe i veien for at ALD kan brukes i kombinasjonen av andre teknikker og materialer, f.eks. knyttet til tynnfilm faststoff polymerelektrolytter.

3D-strukturering av batterier forutsetter etterfølgende bruk av teknikker som gjør det mulig å legge uniforme nanotynne filmer på substrater med høyt overflateareal (Engelsk: high aspect ratio surfaces). Uniforme filmer er rapportert deponert med blant annet: sol-gel [49], elektrokjemisk deposering [50], CVD [51] og ALD [52]. I denne oppgaven er

ALD brukt. Det er flere grunner til at denne teknikken er å foretrekke, hvorav noen allerede har blitt nevnt.

ALD-syntese bruker en alternerende pulsesekvens av reaktanter. Overflaten mettes og overskuddsreaktanter fjernes, Figur 6. Dette gir en overlegen uniform belegning av porøse og komplekse strukturer sammenlignet med eksempelvis CVD. Ulempen med alternerende pulsing er en langt lavere vekstrate, men dersom en tar i betraktning at prosessene kan gjøres i større batcher med substrater, blir den totale prosessiden ikke lenger treg.

4.2 Litiuminnholdige filmer med atomlagsdeponering

Selv om ALD-teknikken skriver seg tilbake til 70-tallet med blant annet Suntolas patentering av ALD-basert prosess (1977) [53], er deponering av materialer som inneholder litium relativt nytt. Første publikasjon kom i 2009 der Putkonen *et al.* [54] rapporterte Li₂CO₃- og Li-La-Ti-O-filmer lagt med ALD. Li(thd) og LiO^tBu ble da brukt som litiumkilde. En tredje litiumforløper er LiHMDS som, avhengig av oksidasjonsmiddel, kan bli brukt som ren litiumforløper eller som kombinert litium - silisium-forløper [55]. En oversikt over litiumforløpere og litiumholdige materialer deponert med ALD er nylig publisert av Nilsen *et al.* [56].

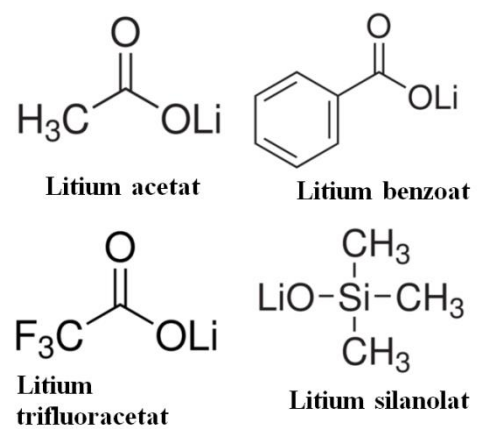
Interessen for deponering av litiumholdige filmer med ALD har resultert i et økende antall publikasjoner hvert påfølgende år siden 2009. Utvalget av litiumforløpere er fortsatt begrenset. Det begrensede utvalget av forløpere er spesielt et problem for litium-ALD. Forløperkompatibiliteten ser ut til å være svært systemavhengig noe som er en ekstra motivasjon for å finne og utprøve andre/nye litiumforløpere [6]. Større frihet til gode valg av forløper vil øke bredden av materialer som kan deponeres. For å forstå overflateprosessene under deponering av Li-baserte filmer vil tilgang til flere forløpere også være en fordel. Sammenlignende studier av ulike litiumforløpere for deponering av samme oksidmateriale kan vise seg å være et verktøy for å forstå litiumdeponeringer mer generelt.

4.3 Definisjon av del I

Atomlagsdeponering (ALD) er ansett for å være en av de best egnede teknikkene til å realisere 3D-batterier, spesielt til deponering av faststoff elektrolytter. Dette krever god kontroll over deponering av litiumholdige tynnfilmer med ALD, som er et relativt nytt felt (først rapportert i 2009 [5]). Denne masteroppgaven har som mål å undersøke egenskapene som nye forløpere til fem utvalgte metallorganiske komplekser med litium, se Figur 20:

- Litium trifluoracetat
- Litium diisopropylamid
- Litiumacetat
- Litiumfluoracetat
- Litium trimetylsilanolate

Den første egenskapen som kartlegges er muligheter for fordampning innen et rimelig temperaturintervall. Resultatene fra disse innledende forsøkene vil snevre inn utvalget som egnede ALD forløpere. Det neste trinnet i prosessen er å kartlegge bruken av forløpern(e) i deponering av litiumholdige materialer. I første omgang er fokus lagt på deponering av litiumkarbonat, Li_2CO_3 , da dette er et relativt stabilt materiale som kan forenkle analysene av prosessen. Deretter er kartlegging og karakterisering av deponering av komplekse forbindelser som litiumaluminat, LiAlO_2 , av interesse. LiAlO_2 er tidligere foreslått som en mulig faststoff ioneleder og karakterisering av filmegenskaper som stabilitet og ionisk ledningsevne er av interesse.



Figur 20: Strukturtegnning av de fire undersøkte forløperkandidatene for Li-ALD.

5. Eksperimentelt

I del I av denne oppgaven har fem metallorganiske Li-forløpere blitt undersøkt med hensyn på deres potensial innen deponering av tynne litiumholdige filmer med ALD. Metoder, teknikker og utstyr som har blitt brukt i dette arbeidet er beskrevet nedenfor.

5.1 Ny(e) forløpere i litiumdeponeringer

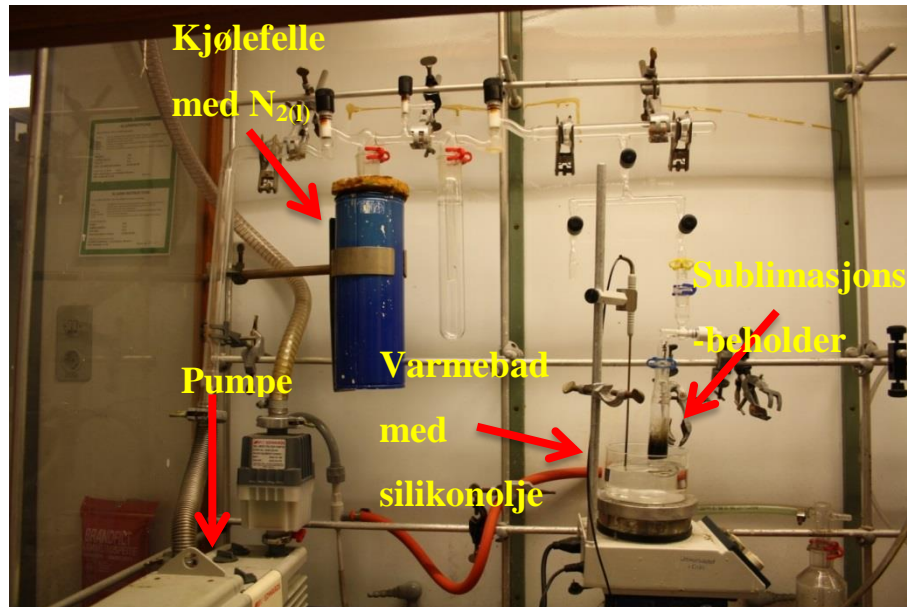
Fem metallorganiske molekyler med mulig bruksområde som forløper i ALD-syntese ble kjøpt fra Sigma Aldrich. Tabell 1 gir oversikt over navn, molekylformel, CAS-nummer og renhet til disse kjemikalene.

Tabell 1: Oversikt over forløperkandidater. Systematisk navn, molekylformel, produsent, CAS-nummer og renhet i posent er oppgitt.

Systematisk navn	Molekylformel	Produsent	CAS-nummer	Renhet (%)	LOT-nummer
Litiumacetat	$\text{LiH}_3\text{C}_2\text{O}_2$	Sigma Aldrich	546-89-4	99,95	MKBB9217V
Litiumbenzoat	$\text{LiH}_5\text{C}_7\text{O}_2$	Sigma Aldrich	553-54-8	99	SHBD2873V
Litium diisopropylamid	$\text{LiN}[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2$	Sigma Aldrich	4111-54-0	97	
Litiumtrifluoracetat	$\text{LiC}_3\text{O}_2\text{F}_3$	Sigma Aldrich	2923-17-3	95	
Litium trimetylsilanolate (LiTMSO)	$\text{LiOSi}(\text{CH}_3)_3$	Sigma Aldrich	2004-14-0	97	

Fordampningsegenskaper ble undersøkt med termogravimetrisk analyse (TGA). Apparatet var en Perkin Elmer TGA 7, og prøven ble studert i en kontinuerlig strøm av N_2 -gass (AGA 99,99 %) ved 1 bar.

En sublimasjonstester ble satt opp ved hjelp av en vakuuminlinje, Figur 21. Kjemikalet ble lagt i en sublimasjonsbeholder som ble senket ned i et silikonoljebad for oppvarming. En PID-kontroller ble brukt til å kontrollere temperaturen i oljebadet.



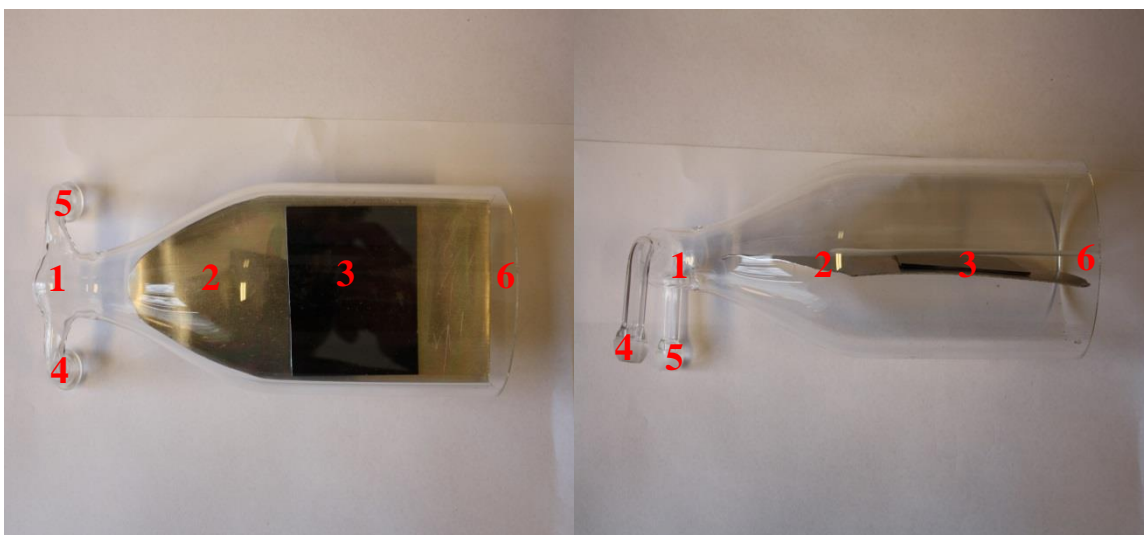
Figur 21: Oppsett for sublimering av forløper.

En kommersiell ASM Microchemistry F-120 SAT reaktor ble brukt til sublimasjonsundersøkelser og tynnfilmdeponering. N₂(g) ble brukt som bære- og pulsegass. N₂(g) ble generert ved hjelp av en nitrogengenerator, Schmidelin- Sirocco 5 (renhet 99,999 % med hensyn på N₂+Ar). En forløperbåt er vist i Figur 22. Båten er fylt med forløper og den plasseres inne i reaktoren under deponering.



Figur 22: Forløperbåt med Li acetat.

Substratene ble lagt på en aluminiumplate som delte reaksjonskammeret i to, Figur 23. Substratene brukt i del I var enkrystall Si(100), titansubstrat, i form av Titan Grad 2 ASTM B275 plate fra Astrup AS. α -SiO₂(100), α -Al₂O₃(0001) og stålsubstrat, 15,8-mm-diameter 316 «stainless steel disks» MTI Corp., Richmond, CA. Et reaksjonskammer (1) med silisiumsubstrat (3) er vist i Figur 23. Aluminiumplaten (2) har som funksjon å lede hoveddelen av gasstrømmen over substratene, men ikke under dem. Anionforløperen (4) og kationforløperen (5) ledes inn foran i reaksjonskammeret og går ut bak (6).



Figur 23: Reaksjonskammer (1) med plate for å holde substrat (2), substrat (3), gassinnslipp for anion (4) og kation (5) og eksos (6).

5.2 Deponering av tynne filmer med LiTMSO som forløper

LiTMSO, se Tabell 1 og Figur 20, ble brukt som litium- og litium-silisium-kilde for deponering av tynne filmer med ALD. Forløperen ble lagt i temperatursone 2 og temperaturen satt til 165 °C. Trimethylaluminium (TMA) ble brukt som aluminiumkilde (Witco GmbH, 98 %). I alt ble fire systemer undersøkt med LiTMSO som litiumforløper. Valgte pulsesekvensene og deponerte materialer er vist i Tabell 2.

Tre anioniske forløpere ble brukt; karbondioksid (CO_2 , 99,8 %, AGA), vann (H_2O , ionebyttet) og ozon (O_3). Ozongass ble generert med en in-USA AC ozone generator med ca. 14 vol % O_3 (basert på 99.6 % O_2 , AGA).

Tabell 2: Forløpersekvens for materialer deponert i del I av oppgaven.

Syntese	Forløper 1	Forløper 2	Forløper 3	Forløper 4	Forløper 5	Deponert materiale
1	LiTMSO	H ₂ O	CO ₂	-	-	Li ₂ CO ₃
2	TMA	O ₃	LiTMSO	H ₂ O	-	Li _x Al _y O _z
3	LiTMSO	O ₃	H ₂ O	-	-	Li _x Si _y O _z
4	TMA	O ₃	LiTMSO	O ₃	H ₂ O	Li _x A _y Si _z O

5.3 Belegning av LiAlO₂ på TiO₂

TiO₂ ble deponert på stål- og silisiumsubstrat med en Beneq TFS-500 ALD-reaktor. Påfølgende pulsing av TiCl₄ (kjøpt fra Sigma Aldrich, renhet 99,995 %) og H₂O resulterte i film av TiO₂. Ståls substrat dekket med TiO₂-film ble så brukt som substrat for deponering av LiAlO₂ og Li₂CO₃.

5.4 Tynnfilmkarakterisering

Filmtykkelse og brytningsindeks (ved 632,8 nm) ble målt med et Woollam Alpha SE spektroskopisk ellipsometer (SE). Dataene ble tilpasset en Cauchymodell ved hjelp av programvaren CompleteEasy.

Utvalgte filmer ble målt med Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (TOF-ERDA) for kjemisk analyse. Det eksperimentelle arbeidet og dataanalysen ble utført av Kenichiro Mizohata, ved Universitetet i Helsinki, Finland. ¹²⁷I ble brukt som kilde, med en energi på 50 MeV.

En Rapid Thermal Processing (RTP), OTF-1200X-4-RTP kjøpt fra MTI, ble brukt for varmebehandling av tynne filmer. Krystallinitet ble undersøkt med et Bruker AXS D8 Discover pulverdiffraktometer med LynxEye-detektor og en Ge(111) fokuserende monokromator for CuKα₁ stråling. Eksperimentet ble utført i refleksjonsgeometri.

TiO₂-LiAlO₂-filmen ble brukt som katode i et knappebatteri («coin cell»). Litiummetall ble brukt som anode, med LiPF₆ løst i 1:1 vol % DMC:EC som elektrolytt, se Vedlegg IX

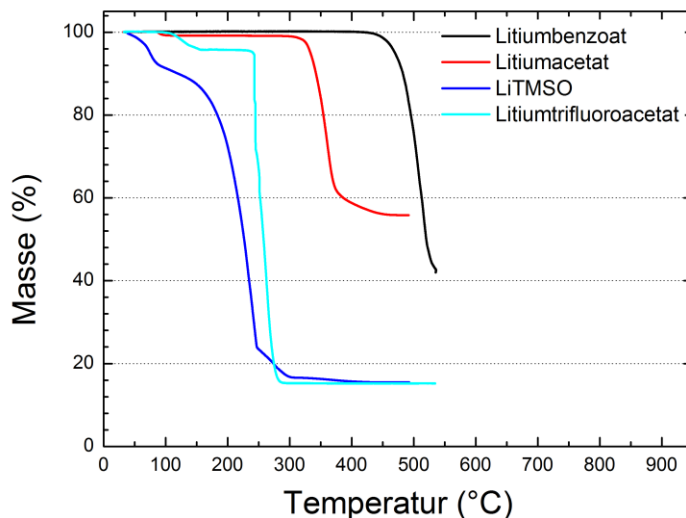
for kjemikalieliste. For en nøyere gjennomgang av cellekonstruksjon, se eksperimentelt del II. Elektrokjemisk karakterisering ble utført med en Bio-Logic MPG-2 potensiostat.

6. Resultater

Et av hovedmålene i denne masteroppgaven er å undersøke hvorvidt utvalgte litiumholdige kjemikalier kan egnes som forløpere for deponering med atomlagsdeponering (ALD). Jakten på nye forløpere for ALD tar ofte utgangspunkt i forløpere brukt for kjemisk gassdeponering (CVD). Dette er en mer moden teknikk. Kravene til forløperne i CVD er nært beslektet med kravene man stiller til en god ALD-forløper. Egenskaper som høyt damptrykk, høy temperaturstabilitet, lav pris og lav helserisiko er det ønskede. Denne strategien har blitt brukt før med suksess [5].

6.1 Termogravimetrisk analyse

Fire litiumholdige metallorganiske komplekser ble valgt ut som mulige forløpere, se Tabell 1. Disse ble valgt med en forventning om et gunstig damptrykk og egnet reaktivitet. Termogravimetri (TGA) ble brukt for å analysere fordampningsegenskapene til de fire forløperne. Ca. 0,5 mg av det aktuelle kjemikalet ble lagt i en beholder som er tilkoblet en vekt. Prøven ble så varmet fra romtemperatur til 550 °C i en kontinuerlig strøm av nitrogengass under en oppvarmingshastighet på 2 °C/s, Figur 24. Dataene viser at litiumbenzoat og litiumacetat begynner å fordampe, observert som reduksjon i masse, ved henholdsvis 310 og 430 °C. Litium trifluoracetat har ved ~150 °C et massetap på noen få prosent som kan komme fra adsorbert fuktighet i luften, ikke krystallvann bundet i strukturen. Ved ~275 °C sees et kraftig massetap for litium trifluoracetat. Ingen av forbindelsene gjennomgår fullstendig sublimasjon, og den gjenværende masseresten ble bestemt til å være Li_2CO_3 ut fra røntgendiffraksjon (for litiumacetat og litium trimetylsilanolat), Vedlegg II. Ideelt sett burde 100 % av forløperen sublimert. Eksponering av forløper for luft under innlasting av prøve eller urenheter i N_2 -gassen som ble brukt under forsøket kan ha degradert noe av forløperen. Degradering av materialet, på grunn av forsøkets oppsett, kan forklare mangelen på komplett sublimering.



Figur 24: Termogravimetrisk analyse av de fire utvalgte forløperkandidatene, se Figur 20 for formler.

Fra Figur 24 ser LiTMSO ut til å være det mest lovende kjemikalet med stort massetap, antakeligvis sublimasjon, i temperaturområdet rundt 200 °C. Dog observeres et mindre massetap i et trinn rundt 100 °C. Dette er sannsynligvis fra adsorbert vann, noe som i så fall viser at forbindelsen ikke er svært reaktivt overfor vann ved lave temperaturer. LiTMSO viser ikke fullstendig sublimasjon selv ved ~300 °C. Dette kan bety at kjemikalet dekomponerer og fordamper samtidig, noe som ikke er optimalt for en ALD-forløper.

På bakgrunn av resultatene fra TGA ble litiumtrifluoroacetat og LiTMSO valgt ut for mer detaljerte studier med hensyn på sublimasjon.

6.2 Sublimeringstester

Et oppsett for testing av sublimering utenfor reaktor ble brukt, Figur 21. Forløperen ble lagt i en avlang glassbeholder som ble koblet til en vakuulinje. Trykket i linjen var i størrelsesorden 1 mbar, undersøkt med en gnisttester. En kjølefelle med flytende nitrogen ble brukt for å hindre at det sublimerte kjemikalet ikke nådde pumpen, men kondenserte i

kjølefelden. Et varmebad med silikonolje ble brukt til og kontrollert varme prøven. Oppsettet ble først testet med Mn(thd)₃-forløper da egenskapene til denne er godt kjent i gruppen. Mn(thd)₃ danner mørk brune krystaller som er lette å se. Oppsettet er vist i Figur 21.

Litium trifluoracetat og LiTMSO ble etter tur undersøkt med vakuumligneoppsettet. Starttemperaturen ble satt til 50 °C og økt med 10 °C per time opp til 250 °C, som er maksimumstemperatur for oljen som ble brukt. Ved oppvarming av LiF₃C₂O₂ ble ingen endring av kjemikalet observert, selv ved 250 °C. Dette indikerer at dette kjemikalet ikke er en veldig lovende forløperkandidat. For LiTMSO ble det observert dannelse av små krystaller ved ca. 130 °C i området litt over oljebadet.

Sublimeringstest ble også gjort i ALD-reaktoren for litium trifluoracetat og LiTMSO. De ble lagt i en forløperbåt, beskrevet under eksperimentelt Figur 22, og varmet gradvis fra 100 °C og oppover i reaktoren. Trykket i reaktoren ble holdt på ~1 mbar. På samme måte som i vakuumligneoppsettet ble det ikke observert sublimering av LiF₃C₂O₂, og ved ~250 °C dekomponerte materialet. På bakgrunnen av dette eksperimentet, TGA og vakuumligneoppsettet ble ikke litium trifluoracetat undersøkt videre som aktuell forløperkandidat.

Sublimering av LiTMSO ble også gjort i reaktor og kondensering ble observert i tilbakesuget ved 130 °C. På bakgrunn av dette og de tidligere eksperimentene var LiTMSO helt klart en med mulig bruksområde som forløper for deponering av litiumholdige materialer.

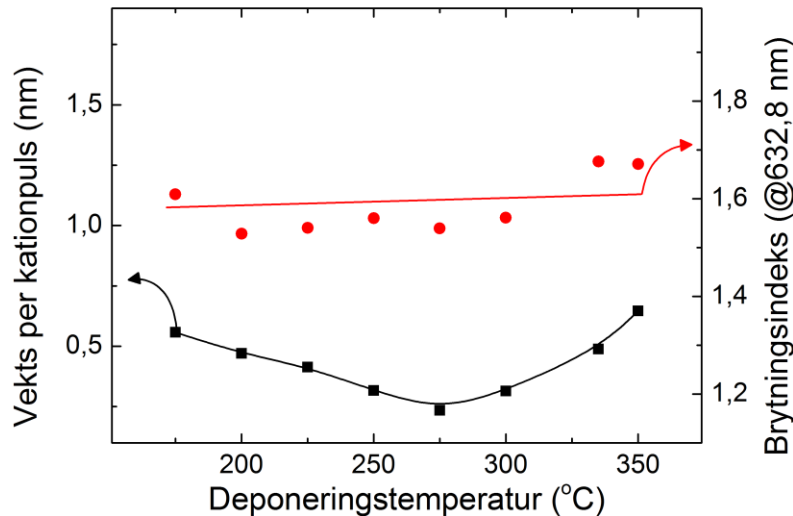
6.3 Atomlagsdeponering av Li₂CO₃

Det første materialet som ble forsøkt deponert var Li₂CO₃, litiumkarbonat. Litium danner svært hygroskopiske oksider og hydroksider. Vi valgte derfor å starte med Li₂CO₃ siden det er stabilt under normale betingelser. Li₂CO₃ er tidligere blitt lagt med både LiHMDS

[57], LiO^tBu [58] og Li(thd) [5] som litiumforløper. For Li(HMDS) og LiO^tBu ble vann og CO₂ brukt som anionforløpere, for Li(thd) ble kun O₃ brukt.

Li(TMSO) er relativt lik den mer kjente LiO^tBu. Molekylært er eneste forskjell at senterkarbonet i LiO^tBu har blitt byttet ut med et silisiumatom. Tynnfilmgruppen ved UiO har mye erfaring med LiO^tBu som litiumforløper, og det ble tatt utgangspunkt i pulseparametere og forløpertemperatur brukt for LiO^tBu. Dette ga pulsesekvensen LiTMSO (5 s puls) + H₂O (0,5 s puls) + CO₂ (3 s puls), repetert 500 ganger, med forløpertemperatur på 130 °C. Filmen ble deponert på silisiumsubstrat med deponeringstemperatur satt til 225 °C. Parameterne satt for første deponering resulterte i en ujevn film, tykkere der forløperne først kommer inn i kammeret og deretter gradvis tynnere. Temperaturen på forløperen ble økt til 165 °C, hvilket resulterte i en uniform film.

Temperaturvindu for prosessen beskrevet over er presentert i Figur 25, hvor brytningsindeks målt ved 632,8 nm er også gitt. Tynne filmer av Li₂CO₃ ble lagt fra 175 til 350 °C. I motsetning til klassisk ALD-teori, der et temperaturvindu med konstant vekst er forventet, synker vekstraten for opp til 275 °C for så å øke igjen.



Figur 25: Vekst per kationpuls (akse til venstre) og brytningsindeks (akse til høyere) som funksjon av deponeringstemperatur. Filmtykkelse og brytningsindeks ble målt med ellipsometer, tilpasset en Cauchy-modell.

Visuelt var filmene deponert mellom 175 og 300 °C uniforme, men det var mulig å se en liten gradient fremst og bakerst i kammeret. Grensense for hva som er uniform film kan være vanskelig å definere. Spesielt for litiumdeponeringer er det alltid noen effekter langs kanten av substratplaten, her er filmen litt tynnere. Foran og bak i kammeret er det også vanlig med et ujevnt område. Dette tyder på at prosessene også er påvirket av fluidmekanikk. En film med ~5 % i tykkelsesvariasjon over et areal på 6 x 4 cm² er her regnet som uniform. Filmen deponert ved 350 °C hadde et uniformt område i senter av reaksjonskammeret, men bak i kammeret var filmtykkelsen nesten det dobbelte av dette området.

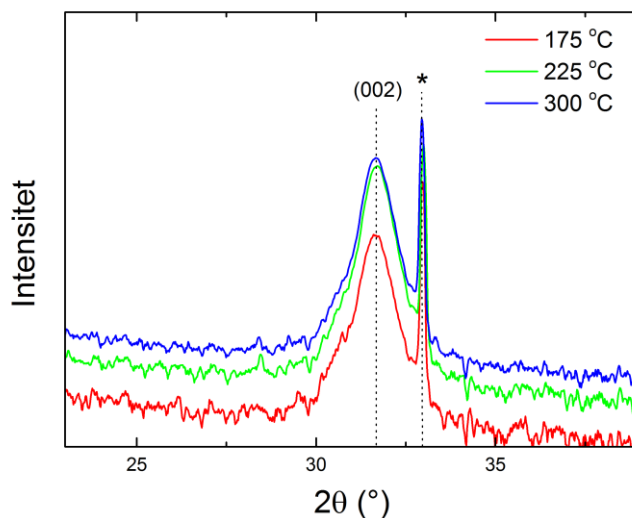
Reduksjonen i vekstrate opp mot 275 °C kan komme av reduksjon i antall hydroksidgrupper med økende temperatur. Litiumhydroksid er et veldig hygroskopisk molekyl som absorberer vann. Ved økt temperatur vil konsentrasjonen av

litiumhydroksid på overflaten gå ned, noe som redusere mengde adsorbent og absorbert vann som igjen reduserer vekstraten.

Ved deponeringstemperaturer over 275 °C øker igjen vekstraten. Den mest nærliggende årsaken til dette er dekomponering av LiTMSO. Stabiliteten til LiTMSO-forløperen ble testet ved og kun å pulse LiTMSO over en titanplate, for så å analysere denne med tanke på innhold av Si ved hjelp av XRF. Dette resulterte i funn av silisium ved kammertemperatur på 325 °C, som bekrefter at forløperen dekomponerer noe ved en så høy temperatur. Hvis målet er en høy vekstrate er det, fra Figur 25, klart at lav temperatur er det optimale, 175 eller 200 °C. Hvis målet er å minimere vanninnholdet i filmen vil 275 °C være mer naturlig, men her er vekstraten mye lavere.

Vekstraten øker fra 300 °C og oppover. Dette skyldes dekomponering av forløper. Pulsing av kun LiTMSO, uten vann og CO₂, ved 325 °C resulterte i en ujevn film. Dette må komme av dekomponering av forløper. 325 °C er med andre ord utenfor ALD-vinduet til dette systemet. LiTMSO er ikke egnet for deponering ved så høy temperatur. Over 300 °C øker også brytningsindeksen noe som kan forklare med dekomponering av LiTMSO. Dekomponering av LiTMSO vil introdusere silisium i filmen. Dette øker elektrontettheten i filmen, og gir en høyere brytningsindeks.

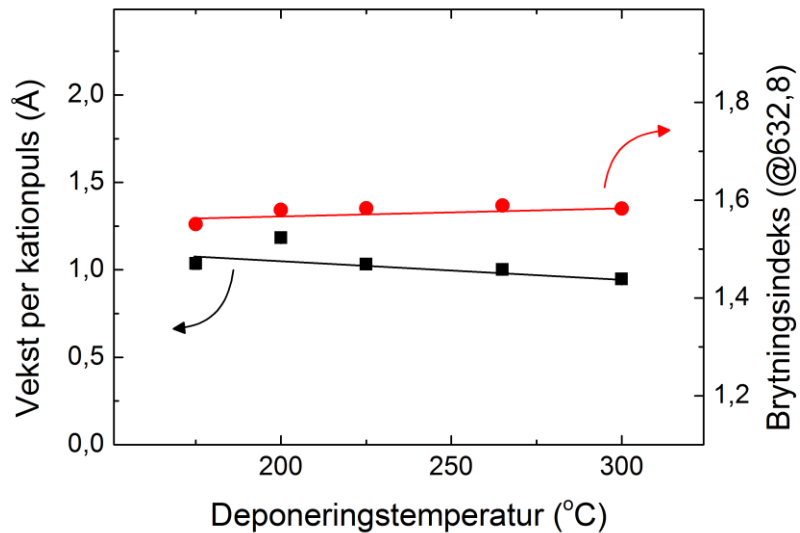
Alle de deponerte filmene var krystallinske målt med XRD. Figur 26 viser utdrag av diffraktrogram for filmer deponert ved 175, 225 og 300 °C. XRD-opptaket ble gjort over 2θ 10-90°, ingen reflekser var synlige utenfor måleområdet som er vist. En karakteristisk refleks er synlig fra kjente zabuyelite-fasen, romgruppe C12/c1, der (002)-refleksjonen stemmer med denne fasen [59]. En refleks fra silisiumsubstratet, merket med *, er synlig ved ~32,6°. Filmen ser ut til å ha en preferert orientering i (001)-retning. Tidligere deponeringer av Li₂CO₃ har også samme resultat med tanke på preferert orientering [57, 60].



Figur 26: Diffraktogram for deponerte Li_2CO_3 filmer deponert ved forskjellig temperatur. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

6.4 Atomlagsdeponering av $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$

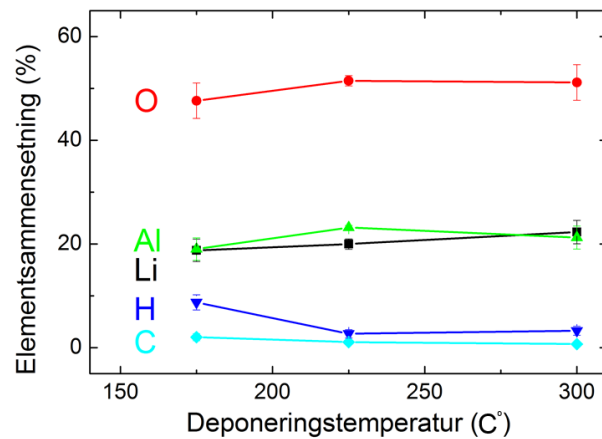
For kartlegging av $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ -systemet ble $\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$ kombinert med deponering av Al_2O_3 fra $\text{TMA} + (\text{H}_2\text{O}$ eller $\text{O}_3)$ - prosessene. Pulsesekvensen ($\text{TMA} + \text{H}_2\text{O}$) og ($\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$) ble først undersøkt, men en uniform film, deponert på silisium, var ikke mulig å oppnå. Derimot ble uniform film deponert med pulsesekvensen ($\text{TMA} + \text{O}_3$) og ($\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$). ALD-vindu for denne prosessen ble undersøkt som funksjon av deponeringstemperatur i intervallet 175 – 325 °C, Figur 27. Vekstraten er presentert per kationpuls, eksempelvis har pulsesekvensen ($\text{TMA} + \text{O}_3$) og ($\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$) to kationpulser (TMA og LiTMSO).



Figur 27: Vekst per kationpuls ((TMA+LiTMSO)/2) (akse til venstre) i Å og brytningsindeks målt ved 632,8 nm som funksjon av deponeringstemperatur.

Fra Figur 28 er vekstraten relativt uforandret i temperaturvinduet fra 175 til 300 °C. Det ble også forsøkt deponering ved 325 °C. Dette resulterte i en veldig ujevn film hvor bestemmelse av tykkelse ikke var mulig. Lavere deponeringstemperatur enn 175 °C er ikke mulig siden forløpertemperaturen er på ~165 °C. Brytningsindeksen, målt ved 632,8 nm, er stabil på ~1,58. til sammenligning har Al_2O_3 en brytningsindeks på ~1,64. $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ har en lavere elektrontetthet enn Al_2O_3 som igjen vil føre til en redusert brytningsindeks. Pulsemetning av LiTMSO ble også bekreftet, se Vedlegg IV.

Utvalgte prøver fra temperaturvinduet, henholdsvis filmer deponert ved 175, 225 og 300 °C, ble også analysert med TOF-ERDA. Elementsammensetningen til disse filmene som funksjon av deponeringstemperatur er presentert i Figur 28. Filmtykkelsen til disse Figur 27filmene var ~120 nm.



Figur 28: Elementsammensetning for $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ -systemet ved forskjellig deponeringstemperatur.

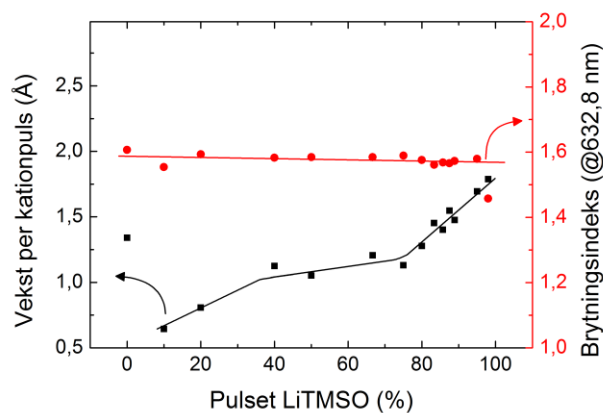
Fra Figur 28 har alle tre filmer en støkiometri nær LiAlO_2 . 1:1 pulsing av (TMA + O_3) og (LiTMSO + H_2O) gir med andre ord en støkiometri som forventet fra pulsesekvensen. Li:Al er, innen for usikkerheten, tilnærmet lik 1 for alle prøvene. Ved 175 °C er litiumhydroksidkonsentrasjonen på overflaten høy. Antakeligvis vil dette fysisorbere vann, noen som kan forklare det høye hydrogeninnholdet ved denne deponeringstemperaturen. Ved høyere temperatur vil hydroksidkonsentrasjonen på overflaten gå ned, mindre vann fysisorberes og hydrogeninnholdet reduseres.

Hvert LiTMSO-molekyl har tre metylgrupper. Det vil være en mulighet for at metylgruppene blir avsatt på filmen på grunn av ufordelaktige reaksjoner. Fra TOF-ERDA er det derimot klart at dette ikke er et stort problem. Det ser ut til at LiTMSO-forløperen kun donerer en Li/Li-O-ligand, mens alt karbonet blir desorbent.

LiTMSO har et silisiumatom med tre metylligander rundt seg samt en Li-O-ligand. Silisium kan derfor oppstå som en forurensning hvis forløperen eksempelvis dekomponerer. Det kan være en utfordring å måle silisiuminnholdet i filmen siden den er deponert på silisiumsubstrat. Dette fører til en usikkerhet, men et overestimat av silisiuminnholdet er ikke mer enn 0,5 at % Si. Det kan derfor antas at silisiuminnholdet i filmen er svært lavt. Hvilke form LiTMSO forlater overflaten etter reaksjon er alltid

usikkert. Hämäläinen *et al.* foreslo at LiHMDS forlater overflaten i form av $\text{HN}(\text{Me}_3)_2$. En lignende reaksjon er ikke utenkelig for LiTMSO, da i form av HOSiMe_3 som utgående gruppe.

I de fleste ternære systemer er det mulig å variere raten mellom kationene som benyttes, i dette tilfellet forholdet mellom Li og Al. Ved å variere x og y mot hverandre i den følgende pulsesekvensen $a \cdot (\text{TMA} + \text{O}_3)$ og $b \cdot (\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O})$ ble dette systemet for deponering av $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ med LiTMSO som litiumforløper kartlagt. I Figur 29 er vekst per kationpuls som funksjon av pulset LiTMSO presentert.



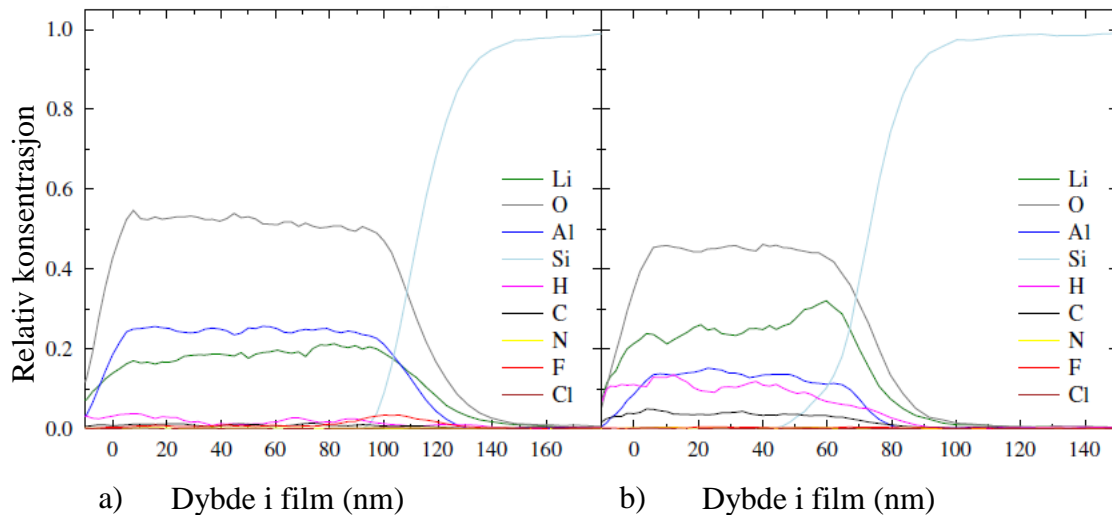
Figur 29: Vekst per kationpuls og brytningsindeks målt ved 632,8 nm som funksjon av pulset LiTMSO (%). Alle filmene ble deponert ved 225 C.

Fra kartlegging av pulserate er det klart fra Figur 29 er det tre vekstregimer. Reduksjonen av andel pulset litium reduserer vekstraten, og ved 10 % litiumpulsing er vekstraten under halvparten av hva den er for Al_2O_3 . Litiumsekvensen ser ut til å danne en overflate som aluminiumssekvensen reagerer annerledes på.

Ved området fra 0,4 til 0,75 % er endringen i vekstrate lav, men ved ytterligere å øke litiumandelen kommer et nytt område med økende vekstrate. Uniform film ble ved deponert med hele 95 % litiumpulsing. Sammenlignet med andre prosesser for deponering av $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ med ALD er dette veldig høyt. Over 70 % litiumpulsing har til nå ikke vært rapportert i å resultere i ALD-vekst for Li-Al-O (fra LiO^tBu) [61, 62].

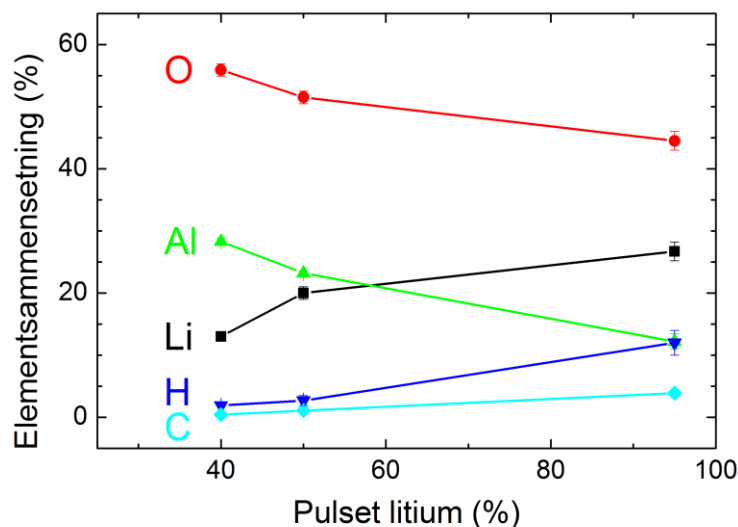
Brytningsindeksen ved 95 % litumpulsing er lavere sammenlignet med de andre filmene deponert. Ved så høy andel litium er det naturlig at en del vann er å tilstede i filmen. Den økte andelen av både hydrogen og litium bidrar til en reduksjon av elektrontettheten noe som resulterer i den lavere brytningsindeksen. For resten av systemet er brytningsindeksen tilnærmet uforandret [63].

I Figur 30 er den relative konsentrasjonen av grunnstoffer gitt som funksjon av dybde i filmen. Figur 30 a) viser film deponert med 1:1 Li:Al forhold, mens Figur 30 b) viser film deponert med 19:1 Li:Al forhold. 1:1 pulseforhold gir en film hovedsakelig bestående av litium, aluminium og oksygen. Til sammenligning har pulseforholdet Li:Al 19:1 gitt langt mer hydrogen og karbon igjennom hele filmen. Særlig indikerer det økte karboninnholdet at LiTMSO ikke fungerer optimalt ved en så høy andel litumpulsing.



Figur 30: Relativ elementkonsentrasjon som funksjon av dybde i film. a) for film deponert med 1:1 Li:Al-puls, b) for film deponert med 19:1 Li:Al-puls.

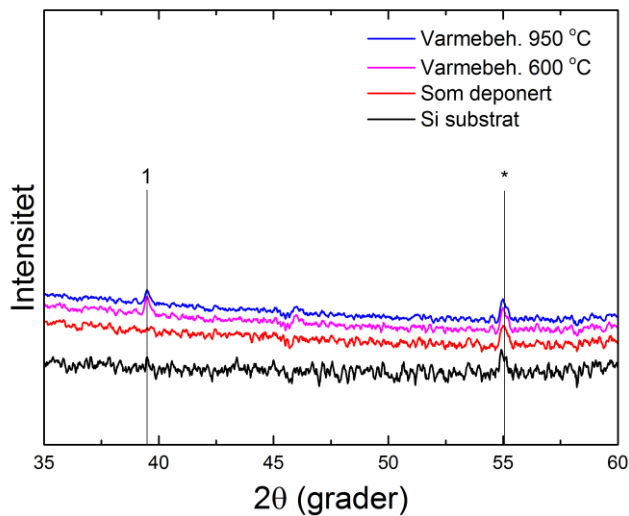
Tre filmer deponert ved forskjellig litumpulsing ble analysert med TOF-ERDA, henholdsvis ved 40, 50 og 95 % pulset litium, Figur 31. Disse filmene ble deponert ved 225 °C. 40 % litumpulsing reduserer andelen litium betraktelig, Li:Al raten er her ~0,5. Ved 95 % litumpulsing har raten snudd og Li:Al-forholdet er ~2. Andelen hydrogen er her høy, hvilket er forventet. Siden litiumoksid/hydroksid er veldig hygroskopisk vil vann bli adsorbent. Resultatene fra TOF-ERDA viser klart at det er mulig å deponere litiuminnholdige filmer med stor variasjon i den kjemiske sammensetningen. For å lage faser som LiAl_5O_8 og Li_4AlO_5 er dette nødvendig, og nettopp på grunn av den store variasjonen i sammensetning vil dette antakeligvis være mulig med LiTMSO som forløper.



Figur 31: Elementsammensetning av filmer deponert ved forskjellig mengde litumpulser.

Diffraktogram av deponert film samt filmer varmet i RTP til henholdsvis 600 og 950 °C er vist i Figur 32. Dette er $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ deponert ved 225 °C og med 1:1 Li:Al ratio. Filmtykkelsen for alle disse filmene er 100 nm. 2θ ble skannet i området 10-90°, men området utenfor det som er vist i Figur 32 viste ingenting av interesse. En substratrefleks fra silisiumsubstratet, merket *, er synlig ved 55 °. Den ubehandlede filmen viser ingen krystallinske reflekser, den er amorf (se Vedlegg III). For de to varmebehandlede prøvene

er en refleks synlig ved 39° , merket 1. Faseidentifikasjon er her umulig siden kun en refleks er synlig, dette er ikke tilstrekkelig informasjon. En film ble også varmet til 400°C , men denne temperaturen var ikke høy nok til å gi krystallinsk film. Fra tidligere deponeringer av LiAlO_2 med ALD har filmer vist tegn til krystallinitet som deponert [64].



Figur 32: Diffraktogram av LiAlO_2 -filmer samt Si substrat. To av filmene ble varmebehandlet med RTP etter deponeringen. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

6.5 LiTMSO i forskjellige kombinasjoner med H_2O og O_3 .

LiHMDS kombinert med O_3 har tidligere blitt brukt som bimetallisk forløper for deponering av $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -filmer [55]. Her har LiTMSO , H_2O og O_3 blitt pulset i forskjellige kombinasjoner for å undersøke om LiTMSO kan brukes som bimetallisk forløper. Fem pulsekombinasjoner av LiTMSO , H_2O og O_3 er mulig, vist i

Tabell 3.

Pulsing av LiTMSO + H₂O ga en film på ~20 nm fra 1000 sykluser, syntese 5. Et forsøkt ble gjort på å deponere en tykkere film med 5000 sykluser, syntese 6. Denne filmen ble veldig tykk, ujevn og melkeaktig, denne prosessen hadde ikke selvhindrende vekst. Forutsatt at den deponerte filmen er litiumoksid/hydroksid, fungerer dette systemet opp til en viss tykkelse for så å kollapse. Filmene vil være veldig hygroskopisk og adsorbere vann. Filmene vil ende opp som et vannreservoar, og dette vannet vil antakeligvis dekomponere LiTMSO.

Tabell 3: LiTMSO oksidert med forskjellige kombinasjoner av H₂O og O₃, deponert ved 225 °C.

Syntese #	Totalt antall sykluser	Oksidasjon 1	Oksidasjon 2	Filmkvalitet	Filmtykkelse (nm)
1	1000	H ₂ O	O ₃	Snøete	-
2	1000	O ₃	H ₂ O	Uniform	155
3	1000	2 s·(O ₃ + H ₂ O) samtidig	-	Gradient	-
4	1000	O ₃	-	Ingen film	-
5	1000	H ₂ O	-	Uniform	20
6	5000	H ₂ O	-	Melkete	-

Syntese 1, 3 og 4 resulterte i ikke uniforme filmer. Filmene var ujevne, ingen av disse prosessene viste selvhindrende vekst. Visuelt var det visse forskjeller, men det er klart at disse pulsekombinasjonene ikke er kompatible.

6.6 Deponering av Li_xSi_yO_z

Pulsesekvensen (LiTMSO + O₃ + H₂O) viste selvhindrende vekst. Prøven ble analysert med TOF-ERDA og en Li_xSi_yO_z-sammensetning ble bekreftet. I Tabell 4 er elementsammensetningen til denne filmen presentert med usikkerhet. 1000 sykluser ved 225 °C ga en 157 nm tykk film. For å undersøke sammensetningen ble denne filmen analysert med TOF-ERDA. Dette systemet ble ikke undersøkt videre som en forlengelse av denne suksessfulle deponeringen. Grunnet reaktorproblemer, andre brukere, samt arbeid med andre eksperimenter ble dette arbeidet tatt opp igjen nesten ett år senere.

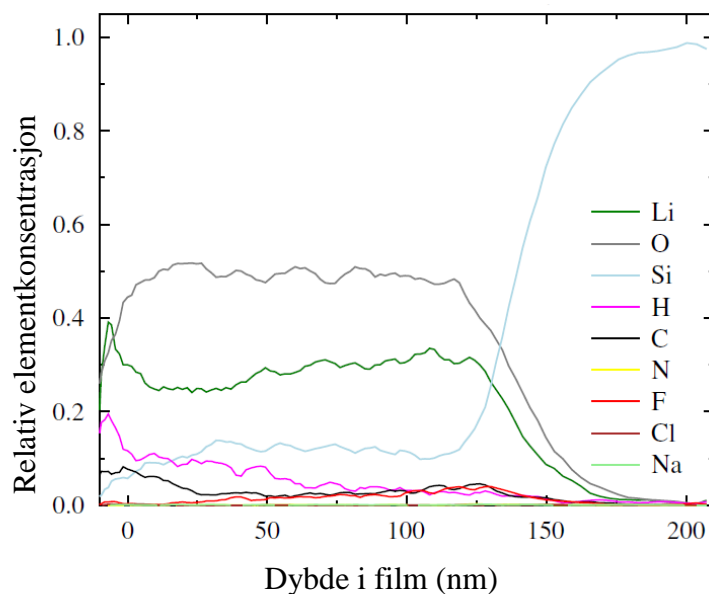
Elementsammensetningen til to filmer deponert over dette tidsintervallet er vist i Tabell 4. Deponeringstemperatur og pulsesekvens var lik.

Tabell 4: Elementsammensetning (%) med usikkerhet for film deponert fra pulsesekvensen (LiTMSO + O₃ + H₂O).

	Li	O	Si	H	C
Film 1	29,98 ± 1,95	48,74 ± 2,49	8,59 ± 1,05	6,69 ± 0,92	3,69 ± 0,69
Film 2	21,8 ± 0,9	50,7 ± 1	10,56 ± 4	13,14 ± 2	2,62 ± 0,4

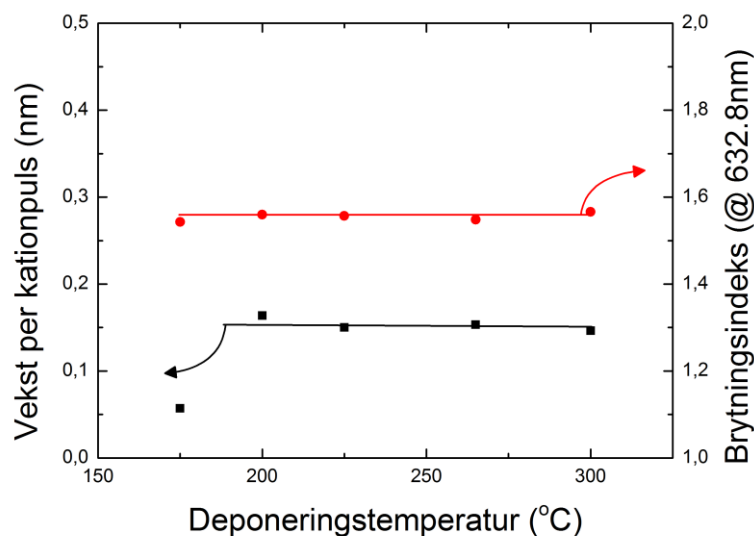
Fra forskjellen i elementsammensetningen for film 1 og 2 i Tabell 4 er det klart at dette er et sårbart system. Både forløperstabilitet og reaktoren er viktig. Fra forskjellen i hydrogen- og karboninnhold ser det ut til at film 2 er mer hygroskopisk. Siden litiuminnholdet i film 2 er lavere er dette noe overaskende. Det ville vært mer naturlig at hydrogeninnholdet økte med litiuminnholdet, noe som her ikke er tilfellet.

Dybdeprofilen for film 1 er vist i Figur 33. Filmoverflaten har en høyere andel av både litium, hydrogen og karbon sammenlignet med resten av filmen. Litiuminnholdet er allikevel relativt stabilt igjennom hele filmen, mens både hydrogen- og karboninnholdet går ned. Fra profilen ser det ut som litiumioner mindre enn 50 nm fra overflaten til en hvis grad kan diffundere til overflaten.



Figur 33: Relativ elementkonsentrasjon for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ film deponert ved 225 °C som funksjon av filmdybde.

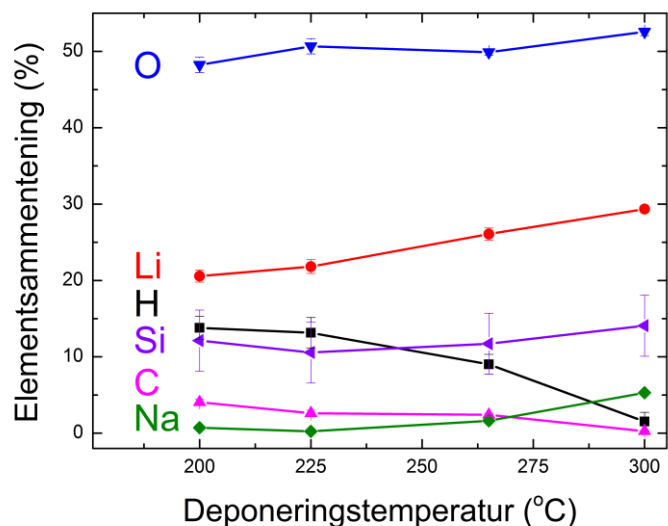
$\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ble deponert i temperaturintervallet 175 til 300 °C. Vekst per kationpuls (Å) og brytningsindeks er vist som funksjon av temperatur i Figur 34. Alle filmene ble deponert med 1000 sykluser av sekvensen (LiTMSO + O₃ + H₂O). Mellom 200 °C og 300 °C er vekstraten tilnærmet uforandret, og filmene er uniforme. Filmen deponert ved 175 °C har halve vekstraten sammenlignet med filmene deponert fra 200 °C og oppover. Litiumforløperen trenger en viss aktiveringsenergi for å reagere med overflaten. Ved 175 °C vil reaktiviteten være lavere, noe som fører til redusert vekst. Brytningsindeksen for alle filmene er på ca. 1,55.



Figur 34: Vekst per kationpuls i Å og brytningsindeks målt ved 632,8 nm som funksjon av temperatur fra pulsesekvens LiTMSO + O₃ + H₂O.

Li_xSi_yO_z-filmer deponert på 175 og 300 °C hadde en hale foran i kammeret. For filmen deponert på 300 °C var den ca. 1 x 1 cm², mens for filmen deponert ved 175 °C dekket et større areal. Halene på begge filmene ble målt til ~65 nm. Dette kan indikere at en lignende reaksjon foregår foran i kammeret i ytterpunktene av temperaturvinduet.

Fra lav til høy temperatur Figur 35 øker litium-, silisium-, oksygen- og natriuminnholdet mens andelen karbon og hydrogen synker. I alle filmene er det et innhold av natrium, opphavet til dette er noe usikkert. Siden natriuminnholdet ser ut til å øke med litiuminnholdet, er litiumforløperen hovedmistenkt.



Figur 35: Elementsammensetning (%) som funksjon av deponeringstemperatur (°C) for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

6.7 Deponering av $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{O}$

Ved å kombinere pulsesekvensen for Al_2O_3 (TMA + O_3) og $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ (LiTMSO + O_3 + H_2O) ble en uniform film deponert ved 225 °C. Vekst per syklus for denne prosessen er vist i Tabell 7. Denne prøven ble også undersøkt med TOF-ERDA, se AR2249 Vedlegg X. $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{O}$ ble bekreftet amorf, se Vedlegg III.

Tabell 5: Vekst per syklus for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{O}$ sammenlignet med Al_2O_3 og $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ i ångstrøm (Å).

Materiale	$\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{O}$	Al_2O_3	$\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	Sum (Al_2O_3 + $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$)
Vekst per syklus (Å)	2,71	1,3	1,5	2,8

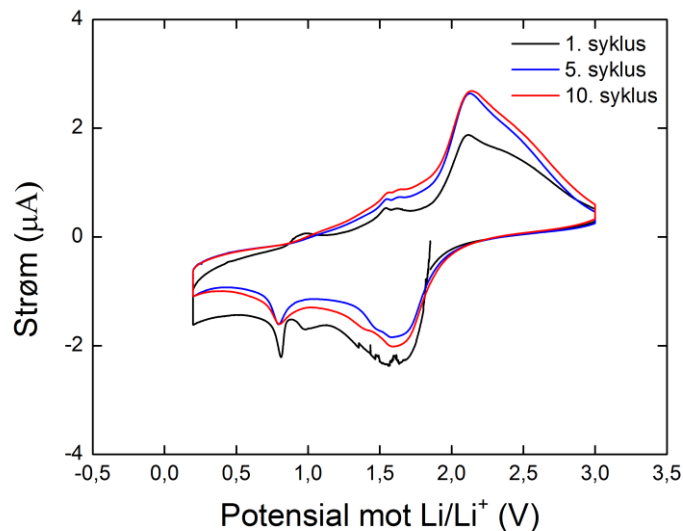
6.8 Elektrokjemisk testing av TiO_2 dekket med LiAlO_2

TiO_2 ble deponert med ALD på stålsubstrat for elektrokjemisk testing. Prosessen som ble brukt var basert på TiCl_4 og H_2O som forløpere med pulseparametere 0,5/1/0,5/1 s

TiCl₄/purger/H₂O/purger. Dette er en godt kjent prosess [65], som resulterte i en 78 nm tykk TiO₂-film når deponert ved 250 °C. Ved denne temperaturen forventes filmen å krystallisere i fasen anatasa [66]. For elektrokjemisk testing må substratet være ledende, men stålsubstratet var såpass ru at bestemmelse av filmtykkelse var problematisk. Tykkelsen ble derfor målt på film deponert på et silisiumsubstrat fra samme forsøk som stålsubstratene ble deponert.

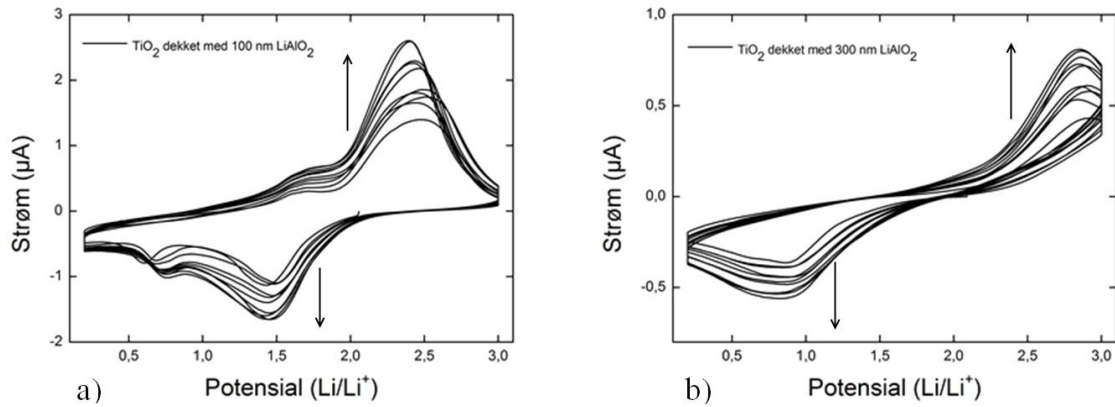
Stålsubstratet ble sammen med en separator, elektrolytt og anode (metallisk litium) presset i en knappecelle. Reaksjonsforløpet til dette batteriet ble undersøkt med syklisk voltametra, CV.

Syklus 1, 5 og 10 for TiO₂ – batteriet er vist i Figur 36. Startpotensialet til cellen var 1,9 V. Batteriet ble syklet mellom 0,25 og 3 V ved en skanhastighet på 0,1 mV/s. Ved utladning av batteriet, reduksjon i potensial, skjer en katodisk reaksjon ved 1,6 og 0,8 V. Under oppladning er det en anodisk reaksjon ved 0,9 V. Denne blir borte etter første syklus. To anodiske reaksjoner er også synlig ved 1,5 V og 2,2 V.



Figur 36: Syklisk voltammetrimåling av TiO₂ deponert på stålsubstrat, strøm (µA) mot potensial (V).

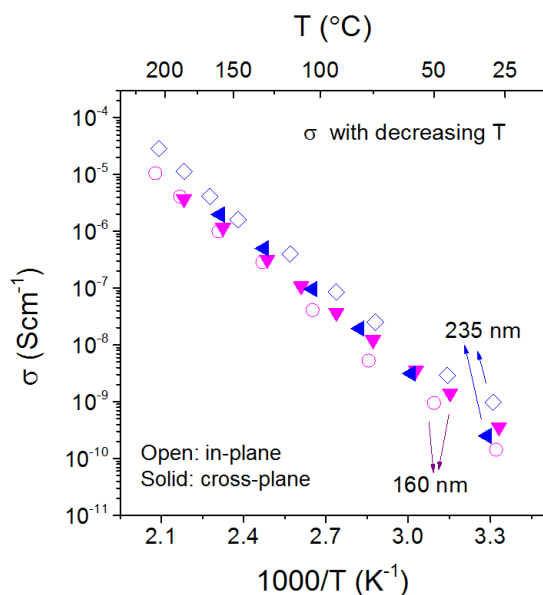
TiO₂ belagt med henholdsvis 100 og 300 nm LiAlO₂ ble syklet 10 sykluser, se Figur 37. Maksstrøm for anodisk og katodisk reaksjon i CV-kurvene øker og er høyest etter 10 sykluser. Sammenlignet med LiAlO₂-filmen kan den flytende elektrolytten antas å ha uendelig mye høyere ionisk ledningsevne slik at den begrensende faktor i dette tilfellet er LiAlO₂ materialet.



Figur 37: CV av TiO₂ dekket med 100 nm (a) og 300 nm (b) LiAlO₂. Ti sykluser er vist for begge figurene.

6.9 Impedansspektroskopi på LiAlO₂-filmer

Det siste året av arbeidet med denne oppgaven har også involvert filmdeponering for målinger med impedansspektroskopi. Yang Hu er ansvarlig for kompetanseutvikling innen impedansspektroskopi på nanotynne filmer på prosjektet NanoMILiB og har brukt noen av prøvene fra dette prosjektet som modellsystemer. Dette arbeidet er ikke tatt med i denne oppgaven da resultater har kommet hovedsakelig de siste ukene. Plot av ioneledningsevne som funksjon av temperatur for en prøve av LiAlO₂ deponert på safir-, kvarts- og titansubstrat er vist i Figur 38. Arbeidet har blitt presentert ved E-MRS-konferansen, våren 2014 [67] og et utdrag av dette tas med her for å komplettere historien om materialene som er laget i denne oppgaven. Forsøkene viser at filmene med 160 og 235 nm tykkelse av LiAlO₂ har en ionisk ledningsevne som tilsvarer 10⁻⁹ Scm⁻¹ ved romtemperatur.



Figur 38: Ledningsevne for 160 og 235 nm tykk LiAlO₂-film deponert med ALD. En sammenligning mellom måling gjort gjennom og i filmplanet er vist.

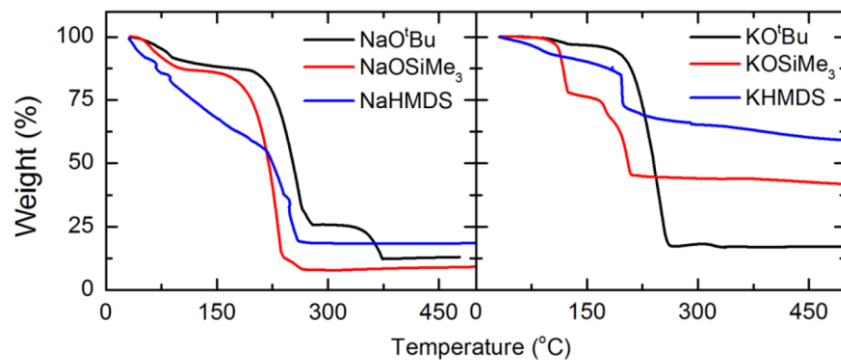
7. Diskusjon

Del I i denne masteroppgaven tok utgangspunkt i fem metallorganiske komplekser. Ved å undersøke deres fordampningsegenskaper ble LiTMSO funnet egnet som forløper for deponering av litiumholdige filmer. Veien mot ny litiumforløper og deponering av Li_2CO_3 , $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ og $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}$ er i dette kapittelet diskutert. Flere utfordringer med litium i ALD er også belyst.

7.1 Veien(e) til ny(e) forløpere

De fem forløperne det ble tatt utgangspunkt i kan deles inn i fire typer ligander; benzoat, acetat, silanoat og amid. Fra ALD-litteraturen er alle disse ligandene kjent for å kunne levere et metallion for så og forlate overflaten etter reaksjon med underlaget [24]. Kjemien til de enkelte gruppene vil likevel være svært avhengig av metallet som blir koblet til dem, både reaktivitet og damptrykk vil i stor grad bli påvirket av metallionet som er festet til liganden

TGA av tre kaliumholdige og tre natriumholdige metallorganiske komplekser er vist i Figur 39, metallene er koblet til tre forskjellige ligander. Fra disse resultatene er det ingen tvil om at liganden påvirker temperaturstabiliteten til kompleksene. Ved å sammenligne egenskapene til K/Na-OSiMe₃ med LiOSiMe₃, Figur 24, er det også klart at metallet har en innvirkning. LiOSiMe₃ ser ut til å være det mest temperturstabile molekylet av de tre.



Figur 39: TGA av forskjellige litiumholdig metalorganiske komplekser.[68]

I dette arbeidet ble både acetat- og benzoatforbindelsen ikke funnet egnet som forløper grunnet et for lavt damptrykk. Litium trifluoracetat hadde et for smalt fordampningsvindu før det dekomponerte til å være interessant nok til bruk i ALD.

Selv om ikke den amidbaserte forløperen ble videre undersøkt i dette arbeidet, er det sannsynlig at denne kan fungere. Hovedutfordringen er en ekstrem reaktivitet, antenningspunkt på $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, hvilket krever behandling i inert atmosfære i alle steg av deponeringen. Hvis denne forløperen må over romtemperatur for å fungere, kreves et annet forløpersystem enn det som ble brukt i dette arbeidet. Forløperen må da holdes i en ekstern oppvarmbar beholder.

Fordampningsegenskapene til forløperkandidatene, Tabell 1, ble undersøkt ved hjelp av TG og et vakuumpoppsett. Fordelen med disse to metodene er at de er raske og enkle, og spesielt TG gir en god oversikt over fordampningsegenskapene som funksjon av temperatur. Ulempen til TG er at kjemikaliet man undersøker ikke kan behandles inert hele veien. Avhengig av luftsensitiviteten, kan kjemikaliet degradere ved standardbetingelser og resultatet fra TG vil være misvisende. TGen brukt i denne oppgave hadde en kontinuerlig gassstrøm av $\text{N}_2(\text{g})$. Denne gassen hadde en renhet på 99,99 % (100 ppm) hvilket åpner for noen urenheter i gassen, f.eks. oksygen eller vann som vil reagere med kjemikalet man undersøker. Dette kan man til en viss grad kontrollere ved å bruke en renere gass, men usikkerheten vil alltid være for eksponering mot luft under innveiling av forbindelsen.

Vakuumpoppsettet som ble satt opp var veldig enkelt og fungerte som et enkelt alternativ til TG. Den store fordelen med dette oppsettet er at kjemikaliet kan behandles inert slik at usikkerheten rundt bireaksjoner elimineres. Ulempen er at sublimeringen kun registreres visuelt, og resultatet ikke kan kvantifiseres på samme måte som fra TG. Siden deponeringen av kjemikalet sees visuelt kreves en viss mengde forløper, hvilket er en ulempe dersom forløperen er spesielt dyr.

7.2 Deponeringstemperatur og vekst og elementsammensetning

ALD-prinsippet gir ideelt tre karakteristiske vekstområder med temperatur. Ved lav temperatur er veksten ukontrollert, se Figur 29. Dette området styres enten av forløperkondensering eller for lav aktiveringsenergi. Neste område er vekst uavhengig av deponeringstemperatur. Til slutt kommer et område ved høyere temperatur der veksten er ukontrollert grunnet dekomponering av forløper eller filmdesorpsjon. Vekstraten til litiumkarbonat ble undersøkt som funksjon av deponeringstemperatur i denne oppgaven, veksten viste seg å være svært temperaturavhengig, se Figur 27.

Vekstrate som funksjon av temperatur ble også undersøkt for litiumaluminat og litiumsilikat. Disse viste ikke samme temperaturavhengighet som ble funnet for litiumkarbonat. I samtlige prosesser har vann blitt brukt anionforløper. For deponering av filmer ved lav temperatur er høyt hydrogeninnhold en utfordring. Deponering av SiO_2 ved $150\text{ }^\circ\text{C}$ er et eksempel på dette med over 6 % hydrogeninnhold [69]. For litiumholdige filmer vil dette være en enda større utfordring. Sekvensiell pulsing av LiTMSO og vann vil resultere i litiumhydroksid forutsatt at temperaturen ikke er for høy. Alkalihydroksider er kjent for å være svært hygroskopiske og det er forventet at litiumhydroksid vil adsorbere vann. Særlig for deponeringer ved lav temperatur forventes derfor et økt hydrogeninnhold. Dette er bekreftet av TOF-ERDA for både litiumaluminat og litiumsilikat, Figur 28 og Figur 35.

Elementsammensetningen ble ikke undersøkt for filmene av litiumkarbonat. Derimot vil det være naturlig å forvente at også hydrogeninnholdet til litiumkarbonat er høyere ved lav temperatur, dette støttes opp av TOF-ERDA resultater for litiumaluminat og litiumsilikat. Antakeligvis skyldes den høye vekstraten ved lav temperatur litiumhydroksidkonsentrasjonen som vil adsorbere vann. Den reduserte vekstraten ved økende temperatur kan da forklares med reduksjon i litiumhydroksidkonsentrasjonen.

En lignende oppførsel med tanke på vekst til litiumkarbonat har blitt rapport av Østreng *et al.* [57]. I dette arbeidet ble det også utført noen beregninger som foreslo at forløperligandenes bevegelse på overflaten forandres som funksjon av temperatur. Økt bevegelse av overflatespesiene ble her foreslått å gi økt sterisk hindring.

For temperaturer over 300 °C viste alle prosessene med LiTMSO ukontrollert vekst grunnet dekomponering av LiTMSO. To binære prosesser ble kombinert for å deponere litiumaluminat. Derfor må temperaturstabiliteten til begge disse prosessene tas i betraktning med tanke på opphavet til den ukontrollerte veksten. TMA dekomponerer ved 450 °C, så også for deponering av litiumaluminat må dekomponering LiTMSO være grunnen til den ukontrollerte veksten over 300 °C med mindre katalytiske effekter oppstår.

Litiumaluminat- og litiumsilikatprosessene viser vekst uavhengig av deponeringstemperatur mellom 200 og 300 °C, se Figur 25 og Figur 34. Deponering av litiumsilikat ved 175 °C ga en langt tynnere film. Det kan tyde på at aktiveringsenergien for reaksjoner med overflaten er for lav ved 175 °C. Dette viser at LiTMSO er egnet som litiumforløper for tyntfilmdeponering mellom 200 og 300 °C. Forløperen kan også brukes til deponering ved 175 °C hvis behovet krever det.

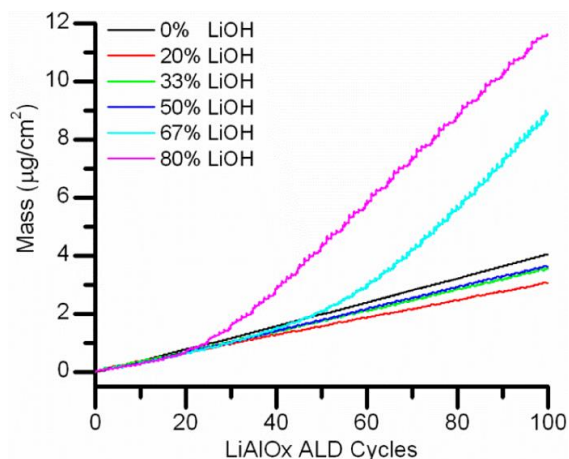
TOF-ERDA-undersøkelser for filmer deponert ved forskjellig temperatur viste store forskjeller i elementsammensetning. Dette er tilfellet både for $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, Figur 28, og $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, Figur 35.

Deponeringer utført ved lav temperatur har mer urenheter i form av karbon og hydrogen. For både $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ og $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ reduseres karbon- og hydrogeninnholdet ved økende temperatur. Litiuminnholdet øker ved økende temperatur, spesielt for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Disse resultatene samsvarer godt med at hydroksidkonsentrasjonen på overflaten går ned ved økende temperatur.

Dybdeprofil fra TOF-ERDA gir en indikasjon på at litiumioner beveger seg etter deponering, Figur 30 og Figur 33. Fra disse profilene er det klart at oksygeninnholdet er tilnærmet konstant som funksjon av filmtykkelse. Litiuminnholdet derimot ser ut til å ha en viss variasjon, særlig høye andeler litiumpulser. I Figur 30 er en sammenligning mellom 1:1, a), og 19:1, b), Li:Al-pulserate vist. Særlig for pulseraten 19:1 er mengden litium nær overflaten høyere sammenlignet med hva den er nær substratet. Bakgrunnen for et økende litiuminnhold nærmere substratet er vanskelig å anslå. En mulighet er at litium beveger seg mot substratet etter deponering. Dybdeprofil av en film med dobbelt tykkelse kan gi en klarhet i omfanget av overflatereaksjoner etter deponering. Det samme kan muligens også FT-IR analyse.

7.3 Effekten av høye pulseandeler av LiTMSO

Ved utvikling av prosesser for ternære materialer deponert med ALD er det vanlig å pulse de to binære prosessene med forskjellige forhold til hverandre. I Figur 29 er vekstrate for dette presentert, mens elementsammensetningen av utvalgte prøver er vist i Figur 31. Det mest overraskende resultatet med litiumaluminatsystemet var at selvhindrende vekst var mulig med hele 19:1 Li:Al-ratio. Elam *et al.* har undersøkt veksten til litiumaluminat med LiO^tBu som litiumforløper og vann som anionforløper etter TMA-pulsen. Sammenlignet med litiumaluminat deponert med LiTMSO er det flere forskjeller. Elam klarte ikke å deponere filmer av en viss tykkelse med høyere litiumandel enn Li:Al 1:1 ratio [61]. For veldig tynne filmer, ca. 20-50 ALD-sykluser, var veksten selvhindrende også for høye andeler pulset litium, Figur 40 (målt med QCM). Vekstraten de rapporterte var 1,5 Å per LiOH syklus, noe som er ca. 50 % høyere enn hva som ble funnet i dette arbeidet.

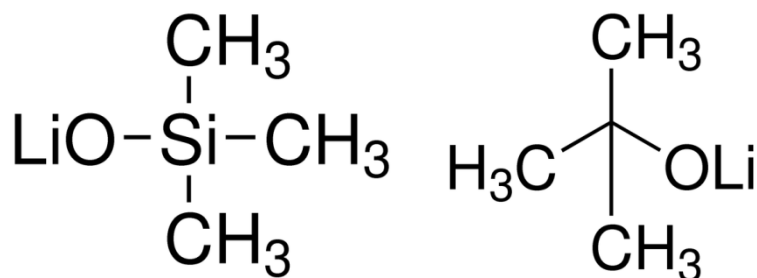


Figur 40 Vekst ved forskjellige pulsede andeler litiumhydroksid målt med QCM. Hentet fra Elam [61].

Aaltonen *et al.* publiserte i 2011 den første litiumaluminatartikkelen [62]. Prosessen de rapporterte er lik litiumaluminatprosessen brukt i dette arbeidet, eneste forskjellen er at de brukte LiO^tBu som litiumforløper. De rapporterte en vekstrate på $2,8 \text{ \AA}$ for en supersyklus, dette er ca. $0,8 \text{ \AA}$ høyere enn hva som ble funnet for LiTMSO -prosessen. Aaltonen og Elam sine prosesser er identiske bortsett fra at Elam brukte vann etter TMA mens Aaltonen brukte ozon. Vekstraten til begge disse prosessene er tilnærmet like.

Forutsatt at overflaten mettes for hver syklus og reaksjonen er selvhindrene er det få parametere som påvirker vekstraten. Størrelse på forløperne er den viktigste faktoren. Færre ligander behøves for å mette en overflate hvis liganden er veldig stort. Derfor har filmer fra metallforløpere høyere vekstrate sammenlignet med filmer deponert fra eksempelvis β -diketonat-forløpere. β -diketonat er en veldig mye større ligand [70-72].

En økende størrelse på forløperne vil redusere vekstraten siden færre forløpermolekyler får plass på overflaten i hver sekvens. Kun senteratomet skiller LiO^tBu og LiTMSO , henholdsvis karbon og silisium, Figur 41. Selv om det ikke er forventet at de har eksakt samme størrelse vil ikke størrelsesforskjellen kunne svare for 50 % lavere vekstrate for litiumaluminat deponert med LiTMSO .



Figur 41: Strukturtegnning av LiTMSO, venstre, og LiO^tBu, høyre.

Figur 29 viser tre vekstregimer som funksjon av pulset LiTMSO. Ved lave pulserater er veksten langt lavere enn hva den er for kun TMA og vann mens for høye pulserater er vekstraten høyere. Andelen pulset LiTMSO, som fra Figur 31 gir forskjellige litiuminnhold, endrer vekstraten. De to binære prosessene, TMA + O₃ og LiTMSO + H₂O, har en interessant kjemi mellom hverandre. Tilsvarende studie av pulseratens effekt på filmtykkelsen har blitt gjort for litiumaluminat fra LiO^tBu, Miikkulainen *et al.* [64]. Her var veksten tilnærmet uendret som funksjon av pulserate.

Utfordringen med litium-ALD er at det, sammenlignet med klassisk ALD, er vanskeligere å oppnå selvhindrende vekst. Litiumionet kan i utgangspunktet kun lage en kovalent binding. I klassisk ALD reagerer forløperen med overflaten, metallet i forløperen vil da være bundet både til en ligand og overflaten. For litium vil ikke en slik binding være mulig på samme måte. Miikkulainen *et al.* har foreslått en mekanisme for vekst av LiMn₂O₄ der overflatemetningen av LiO^tBu og Li(thd) styres av den underliggende filmen [47]. Tanken er her at mobile litiumioner går inn i filmen og reduserer Mn⁴⁺ til Mn³⁺. Når alt manganet har blitt redusert vil litiumioner slutte å absorberes inn i filmen og overflaten vil mettes. Overflatekjemien til LiO^tBu og Li(thd) blir med andre ord styrt av filmen. Et lignende eksempel er forklart av Miikkulainen *et al.* for LiAlO₂ deponert med TMA + O₃ + LiO^tBu + H₂O. Aaltonen *et al.* rapporterte at denne prosessen gir amorf film opp til 150 nm mens hos Miikkulainen krystalliserer disse filmene fra 200 nm og tykkere som deponert [64]. Det kan være slik at litiumdeponering

ikke bare avhenger av filmoverflaten, men også den underliggende filmen. Deponering av LiAlO_2 (fra LiO^tBu) og LiMn_2O_4 (fra LiO^tBu og $\text{Li}(\text{thd})$) ser ut til å ha en optimal sammensetning. Disse systemene styres av denne optimaliseringen, ikke av overflatemetning alene.

Både for LiAlO_2 og LiMn_2O_4 er litiumkonsentrasjonen tilnærmet uavhengig av andelen pulset litiumforløper. For deponering av $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ har litiuminnholdet i større grad vært mulig å kontrollere [73]. LiTMSO skiller seg helt klart fra dette siden litiuminnholdet i stor grad kan varieres. Filmene blir heller ikke krystallinske, hvilket skiller seg fra tidligere rapportert på $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ -systemet.

Overflatekjemien til LiO^tBu og LiTMSO må være forskjellige. Det er vanskelig å spekulere i hva disse forskjellene er uten og faktisk undersøke hva som skjer på overflaten. Et mulig eksperiment vil være å utføre *in situ* FT-IR. Ved å identifisere overflatespesiene kan det være mulig å avdekke hva som faktisk skjer på overflaten.

7.4 Litiumsilanolat som bimetallisk forløper

Hämäläinen *et al.* har rapportert deponering av litiumsilikat fra LiHMDS og ozon [55]. LiTMSO inneholder et silisiumatom på samme måte som LiHMDS . LiTMSO ble derfor undersøkt med forskjellige anionforløpere (O_3 og H_2O), resultatene fra dette er vist i Tabell 3. For tynne filmer resulterte både pulsekombinasjonene $\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$ og $\text{LiTMSO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ i uniforme filmer. Det ble forsøkt å deponere tykkere film deponert fra $\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$ (5000 sykluser i stedet for kun 1000) noe som resulterte i en melkevist film som ikke var uniform. Dette skyldes mest sannsynlig reservoareffekt.

Reservoareffekt er et begrep som brukes innen deponering av litiumholdige filmer og ved deponering av enkelte hybridmaterialer [47]. I litiumprosesser med vann dannes litiumhydroksid, særlig for deponeringer ved lav temperatur. Litiumhydroksid vil adsorbere vann og danner med det et slags vannlager i filmen, et reservoar. Antagelig er dette forklaringen på at tykke filmer ikke kan deponeres fra $\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$ prosessen. Elam fant at litiumholdige filmer med høyt litiuminnhold kun var stabile opptil en viss

tykkelse [61]. Med kun vann som oksidasjonsmiddel protoneres antakeligvis LiTMSO slik at filmen som deponeres er litiumhydroksid. Vanninnholdet vil etter hvert bli så høyt at under LiTMSO-pulsen vil LiTMSO kontinuerlig reagerer med vannet i filmen. Dette systemet vil med andre ord ha ukontrollert vekst.

Pulsesekvensen $\text{LiTMSO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ resulterte i at den ternære forbindelsen $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, bekreftet av TOF-ERDA (Figur 33). Hämäläinen et al. undersøkte samme forbindelse deponert fra LiHMDS og O_3 [55]. Til sammenligning var ikke O_3 tilstrekkelig som oksidant, bruk av kun O_3 ga ikke film, en vannpuls var også nødvendig. For deponering av $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ virker det som om LiTMSO trenger en OH-overflate å reagere på. Til sammenligning reagerte LiTMSO på en oksidert overflate ved deponering av $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$. Det var ikke mulig å oppnå selvhindrende vekst for LiAlO_2 med vann som oksidant etter TMA.

Hämäläinen *et al.* rapporterte en endring i silisiuminnholdet for deponering gjort ved forskjellige temperaturer. For $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ deponert fra LiTMSO endres silisiuminnholdet i noe mindre grad. Ved økende temperatur reduseres hydrogeninnholdet betraktelig, ved 300 °C er innholdet svært lavt. Litiuminnholdet øker med økende temperatur. Stabiliteten til litiumhydroksid må bli kraftig redusert mellom 225 og 300 °C. Med tanke på litiumholdige prosesser kan det med andre ord være en ide å deponere ved høy temperatur, forutsatt at prosessen fortsatt er selvhindrende. Deponering av en tykkere $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -film ble forsøkt ved 225 °C, hvilket ga en lite uniform film. Det høye hydrogeninnholdet for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ ved 225 °C vil, med tanke på reservoareffekten, være en utfordring. Deponering av tykkere $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ -filmer vil derfor være naturlig å gjøre ved høyere temperatur. Dette er helt klart en hypotese som bør undersøkes.

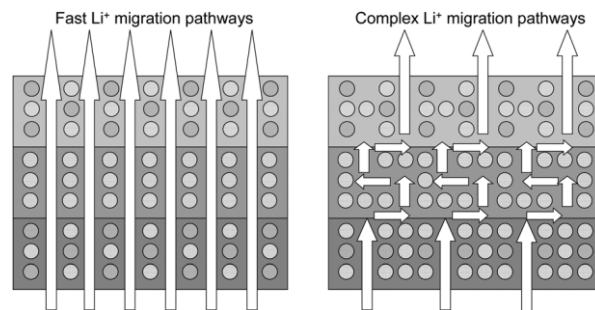
Stabilitet til litiumholdige prøver er et aktuelt tema. Dybdeprofilen til $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$, Figur 33, viser klart en høyere andel litium, karbon og hydrogen på og i nærheten av overflaten. Dette må komme av litiumioner som reagerer med luft etter deponering. Hvis dette var en pågående prosess under deponering skulle hydrogen- og karboninnholdet vært høyere

gjennom hele filmen. Fra dybdeprofilen ser det ut til at litiumioner nærmere enn 50 nm fra overflaten er i stand til å diffundere og delta i reaksjoner etter deponering. Overflaten består mest sannsynlig av litiumhydroksid fra reaksjon med vann og litiumkarbonat fra reaksjon med CO_2 . Særlig en økt karbonkonsentrasjon har blitt rapportert for litiumholdige materialer [47, 64, 73, 74].

7.5 Krystallinitet

I motsetning til andre rapporterte litiumholdige systemer med ALD er samtlige systemer, sett bort i fra litiumkarbonat, amorf. Tidligere rapporterte systemer med Li(thd) og LiO^tBu har resultert i delvis krystallinske faser. Både amorf, polykrystallinske og epitaksielle keramiske elektrolytter har tidligere blitt undersøkt [43, 75]. Litiumsilikat, litiumaluminat og litiumaluminiumsilikat var i dette arbeidet alle amorf som deponert.

For faststoff batteriapplikasjoner er et veldig relevant spørsmål om hvilken form elektrolytten skal være i. Som kjent er det fleste elektrodematerialer krystallinske, noe som gir god levetid for sekundære batterier. Beta-alumina-strukturen, som i dag brukes i faststoffsystemer, er krystallinskt med en høy rapportert ionisk ledningsevne [76]. Man kan man tenke seg et batterisystem der alle komponentene, elektrodene og elektrolytten, er deponert epitaksielt oppå hverandre. Dette vil gi en veldig lav energibarriere i interfasen mellom komponentene [75].



Figur 42: Prinsippkisse av epitaksielt (venstre) og ikke epitaksielt (høyre) batteri [75].

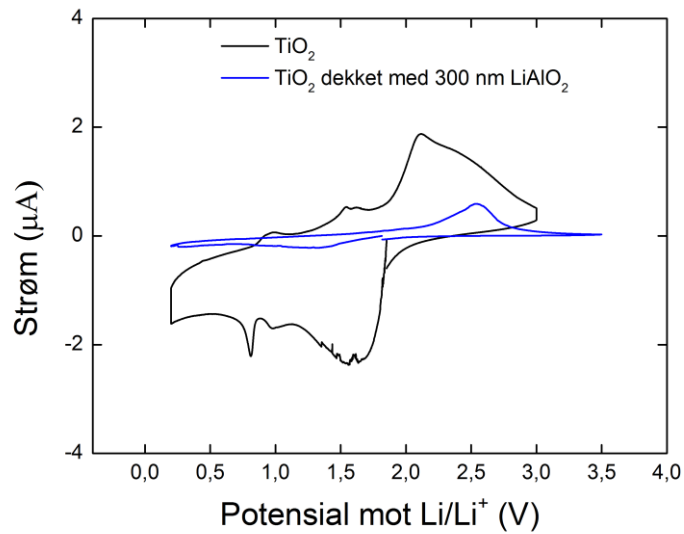
Det er også rapporter som indikerer at amorf elektrolytter er å foretrekke. LIPON er her et eksempel [43]. Amorf elektrolytter vil ikke ha definerte kanaler på samme måte som

krystallinske materialer. Man trenger da ikke å ta hensyn til problemer med orientering og kanalerstyrt ioneledning. Amorfe elektrolytter kan ikke varmes for høyt. Hvis faststoffbatteriet krever varmebehandling for å krystallisere elektrodene kan dette krystallisere elektrolytten Samtidig vil også en varmebehandling for å lage en krystallinsk elektrolytt kunne skade elektrodene. Det er med andre ord flere hensyn å ta.

7.6 TiO₂ dekket med LiAlO₂

TiO₂, TiO₂ belagt med 100 nm LiAlO₂ og TiO₂ belagt med 300 nm LiAlO₂ ble karakterisert med syklisk voltametra (CV). Målet med dette eksperimentet var å undersøke stabiliteten til LiAlO₂ under sykling. TiO₂ belagt med 300 nm LiAlO₂ og uten belegg er sammenlignet i Figur 43. Ved å belegge TiO₂ med LiAlO₂ reduseres mengden interkalert litium i TiO₂ betraktelig. Siden LiAlO₂ er en dårligere ioneleder, sammenlignet med den flytende elektrolytten (LiPF₆) som er brukt, vil litiumdiffusjonen til TiO₂ være langt mindre.

Batteriet ble syklet i et stort potensialvindu, 0,25 til 3 V. For TiO₂ uten belegg skjer en katodisk reaksjon når potensialet nærmer seg 0,25 V. Mest sannsynlig er dette dekomponering av elektrolytt på TiO₂ - elektroden. Dekking av TiO₂ med LiAlO₂ ser ut til å redusere dette problemet. LiAlO₂ stabiliserer elektroden ved lave potensial mot litium (Li/Li⁺). Videre studier av LiAlO₂ som barrierelag kan med andre ord være av interesse.



Figur 43: CV av TiO_2 og TiO_2 dekket med 300 nm LiAlO_2 -film.

Reaksjonstoppene for TiO_2 belagt med henholdsvis 100 og 300 nm LiAlO_2 , Figur 37, viser en forskyvning av redokstoppene. For den tykkeste filmen er den anodiske reaksjonen drevet mot høyere potensial, mens den katodiske er drevet mot lavere potensial. Dette betyr at kinetikken reduseres ved økt beleggtykkelse, litiumdiffusjon krever mer energi.

8. Konklusjon

Fra arbeidet i del I har en ny forløper for deponering av litiumholdige materialer med atomlagsdeponering (ALD) blitt identifisert – Litium trimetylsilanolat (LiTMSO). Litiumacetat, litiumtrifluoracetat og litiumbenzoat ble også undersøkt for bruk som litiumforløpere men ble ikke funnet egnet da de ikke fordampet i ett trinn.

LiTMSO er egnet for deponering av tynne filmer med Li i temperaturvinduet 175 til 300 °C. Over denne temperaturen dekomponerer LiTMSO.

Arbeidet med deponering av tynne filmer fra LiTMSO ble initiert med deponering av litiumkarbonat. Selvhindrende vekst ble bekreftet i temperaturvinduet 175 – 300 °C. Det ble funnet at vekstraten endret seg, relativt sett, mye som funksjon av temperatur fra 0,55 til 0,25 Å/sykel over det nevnte temperaturintervallet.

Pulsesekvensen $a \cdot (\text{TMA} + \text{O}_3) + b \cdot (\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O})$ resulterte i $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ der litiuminnholdet kunne varieres betraktelig ved å variere andelen pulset a og b . Den kjemiske sammensetningen av filmene ble målt med TOF-ERDA. Variasjonen i Li innhold var stor, fra $\text{Li}_{0,45}\text{AlO}_2$ til $\text{Li}_{2,2}\text{AlO}_{3,65}$ (deponert ved 225 °C), noe som ikke har vært mulig for $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ deponert med ALD tidligere. LiTMSO tillater svært høye andeler litumpulser, en slik prosesstabilitet har ikke tidligere blitt rapportert for de hittil kjente litiumforløperne.

LiTMSO er også blitt bekreftet som en to-metallforløper. Fra pulsesekvensen $\text{LiTMSO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ble $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ deponert, bekreftet av TOF-ERDA, i temperaturvinduet 200 – 300 °C. Det ble funnet at litiuminnholdet øker mens hydrogen- og karboninnholdet reduseres ved økende temperatur. Ved 300 °C ble støkiometrien $\text{Li}_2\text{SiO}_{3,7}$ deponert. Vekstraten til dette systemet var stabilt rundt 1,55 Å/sykel i hele temperaturintervallet.

Ved å kombinere pulsesekvensene for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ med Al_2O_3 ($\text{TMA} + \text{H}_2\text{O}$) ble også $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}$ deponert med en vekstrate på 2,7 Å/sykel ved 225 °C.

Dybdeprofilanalyse med TOF-ERDA viste også at dette er en velegnet metode for analysering av litiumholdige filmer. Flere av profilene viste en økt konsentrasjon av litium, karbon og hydrogen mot overflaten til materialet. Filmene er ikke stabile i luft og reagerer med fuktighet og CO₂ fra luften over tid.

Samtlige filmer var amorfe som deponert og LiAlO₂ krystalliserte ved 600 °C, men for få reflekser var synlige i diffraktogrammet til at fullstendig fasebestemmelse var mulig.

Ionisk ledningsevne og aktiveringsenergi ble målt med impedansspektroskopi for LiAlO₂-film med tykkelse 160 og 235 nm. Ved romtemperatur ble den ioniske ledningsevnen målt i størrelsesorden 10⁻⁹ Scm⁻¹.

Denne oppgaven har tilført ny viten til forskningsfronten innen ALD. Bekreftelsen av LiTMSO som egnet forløper har og vil bringe mer viten til deponering av litiumholdige filmer med ALD.

9. Videre arbeid

Arbeidet i del I har omhandlet systematisk søk etter nye forløpere for deponering av tynne filmer med Li med ALD. I slike arbeid vil det alltid være forsøk man ikke har fått tid eller har hatt ressurser til og utført. Denne seksjonen tar for seg forslag til videre arbeid, både spesifikt og mer generelt.

Strukturen av litium trimetylsilanolat (LiTMSO) er ikke kjent. Det ble forsøkt å bestemme denne strukturen, men det lot seg ikke realisere i denne oppgaven. Videre undersøkelser av spesielt $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Si}_z\text{O}$ – systemet vil være svært interessant. Dette er et materiale som er rapportert med høy ionisk ledningsevne ($\sim 6 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega\text{cm}$ ved romtemperatur). Filmene deponert i denne oppgaven har kun til en viss grad blitt karakterisert med hensyn på materialeegenskaper. Videre krystalliseringsstudier, infrarødspektroskopi og ikke minst impedansspektroskopi vil være av interesse.

Deponering av litiumholdige materialer med ALD har bragt et nytt aspekt til forskere som arbeider med denne teknikken. Litium er monovalent, hvilket betyr at den klassiske forståelsen av selvhindrende vekst i ALD blir rokket ved. Selvhindrende vekst i litium-ALD kan i dag ikke forklares. For å utvikle forståelsen av litium-ALD videre er dette et sentralt tema. Det er derfor behov for å utføre ytterligere *in situ* studier for å undersøke overflateintermediatene og sideproduktene. Mulige teknikker vil være røntgen fotoelektron-spektroskopi, infrarødspektroskopi og *in situ* studier med synkrotronstråle for å identifisere overflateintermediatene. Massespektroskopi vil også kunne brukes til identifikasjon og kvantifisering av sideproduktene.

En viktig motivasjon for deponering av litiumholdige filmer er realiseringen av tynnfilm-batteri deponert på substrater med høy overflate per arealenheter. Per dags dato har samtlige komponenter, anode, katode og elektrolytt, blitt rapportert deponert med ALD. Realiseringen av 3D-batteriet vil være et stort steg for ALD-samfunnet og vil gjøre teknikken enda mer attraktiv for det kommersielle markedet.

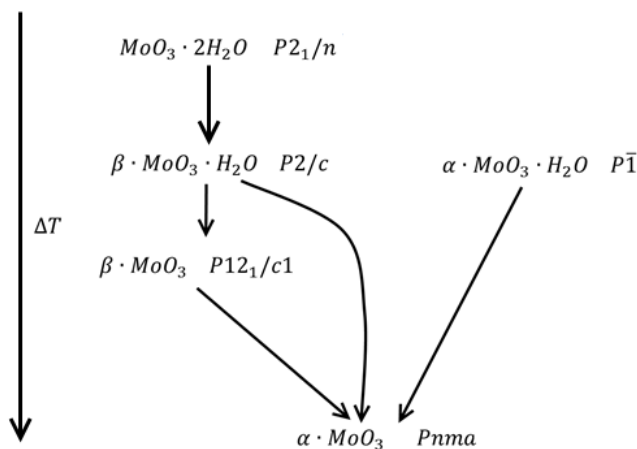
Del II

***In situ* batteristudier med synkrotron i MoO₃- systemet**

10. Tidligere arbeid

Molybden trioksid, MoO_3 , ble først karakterisert på 1940-tallet [77]. I dag brukes MoO_3 hovedsakelig til produksjon av metallisk molybden, Mo. Innen forskning er MoO_3 av interesse innen blant annet elektrokjemi, katalyse og smart-glass [78, 79].

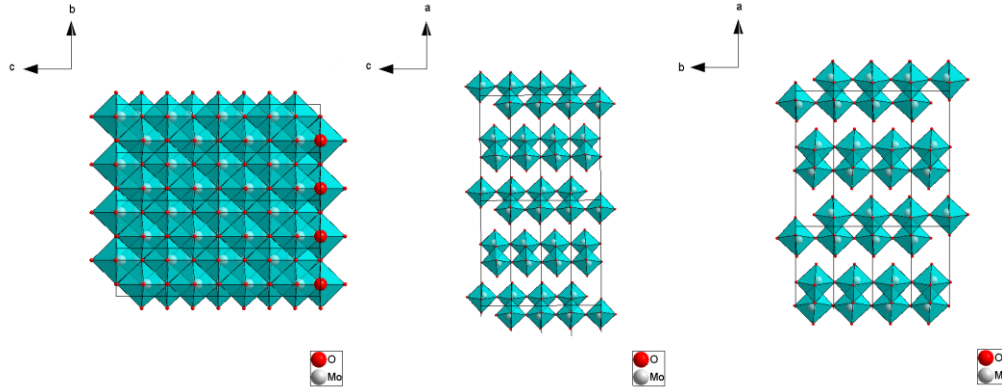
Günter *et al.* publiserte på 1970-tallet flere artikler der $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -faser ($x = 1$ eller 2) ble studert [80-82]. Topotaktisk dehydrering av $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (romgruppe $P2_1/n$) resulterte i to faser, α - og β - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (romgruppe $P\bar{1}$ og $P2/c$) [80, 81]. Dehydrering av α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gir ortorombisk α - MoO_3 (romgruppe $Pnma$), mens ved dehydrering av β - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dannes den metastabile monokline β - MoO_3 -fasen (romgruppe $P12_1/c1$) [83]. Ved videre oppvarming av β - MoO_3 dannes den stabile ortorombiske α -fasen. Et beskrivende diagram er vist i Figur 44.



Figur 44: Flyttdiagram for de topotaktiske reaksjonene i $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -systemet. Temperaturen øker nedover.

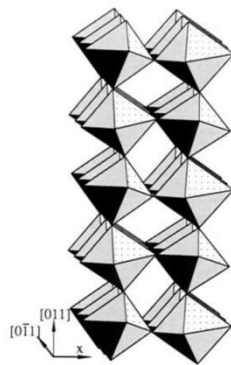
Krystallstrukturen av α - MoO_3 er illustrert i Figur 45, med angivelse av retning for gittervektorene **a**, **b** og **c**. Hjørnekoblede oktaedre, molybdenatomet i oktaedersenterne og oksygenatomer rundt (6 stk.), danner lag i **b**-, **c**-planet. Lagene er svakere bundet i **a**-

retningen. For batteriapplikasjoner betyr dette at litiumtransport er lett i **b**-, **c**-planet mens i **a**-retningen er dette veldig vanskelig.



Figur 45: Strukturtegning av α - MoO_3 sett i henholdsvis **a-, **b**- og **c**-retning (fra venstre til høyre).**

β - MoO_3 har samme struktur som ReO_3 , og er illustrert i Figur 46 [84]. Oktaedrene deler hjørner i **a**-, **b**-, og **c**-retningene i β - MoO_3 (α -strukturen er koblet kun i **b**-, **c**-retningene). β -strukturen er mer åpen sammenlignet med α -strukturen på den måten at den har kanaler der litium kan transporteres i tre ortogonale retninger, dvs. har 3D-ioneledningsevne.



Figur 46: β - MoO_3 -strukturen vist med oktaedre koblet i hjørnene [84].

MoO_3 som katodemateriale ble først undersøkt i 1971 av Campanella *et al.* [85]. Ved interkalering av litium reduseres Mo(VI) til Mo(IV) . Dette betyr at 2 litiumatomer interkaleres per molybdenatom [86]. Den teoretiske kapasitet blir da på hele 372 mAh/g.

Til sammenligning har et materiale som LiCoO_2 en teoretisk kapasitet på kun på 272 mAh/g (ca. 140 mAh/g er reversibel kapasitet). Strukturen til $\alpha\text{-MoO}_3$ er på samme måte som LiCoO_2 lagdelt.

Elektrokjemiske egenskaper til både α - og $\beta\text{-MoO}_3$ -fasen har blitt undersøkt [78, 85-91]. α -fasen er den mest studerte. β -fasens 3d-kanaler vil være fordelaktig siden man ikke trenger å ta hensyn til orienteringen av materialet. Den ioniske ledningsevnen vil være hindret i a-retning for $\alpha\text{-MoO}_3$. Syntesen til β -fasen er mer utfordrende noe som kan ha vært en medvirkende faktor til at α -fasen har blitt mest studert. β -fasen er i tillegg termodynamisk ustabil relativt til $\alpha\text{-MoO}_3$.

Syntese av $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0, 1$ eller 2) gir typisk partikler med avlang fasong. Günter *et al.* rapporterte nåleformede krystaller for hydratene [81]. Flere studier har vist at MoO_3 produsert fra gassfase har plateformet morfologi [92, 93], mens nanopartikler fra hydrotermal syntese har beltefasong [6, 94].

Problemet med MoO_3 som elektrodemateriale er et relativt stort kapasitetstap ved gjentatt sykling. Særlig for bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ er levetiden kort. β -fasen er rapportert å ha en noe bedre levetid, men også denne fasen blir elektrokjemisk inaktiv etter 15-20 sykler [89]. Nanobelter av α -fasen har vist høyere kapasitet og lengre levetid. Niterte nanobelter av α -fasen er i dag den type MoO_3 som har høyest kapasitet og lengst levetid, over 250 mAh/g i over 300 sykluser [6].

10.1 Molybdenholdige tynne filmer

Tynne filmer av både α - og β -fasen er tidligere deponert med blant annet ALD, CVD, elektroplatering og termisk fordampning [95-99]. Flere forskjellige forløpere har blitt brukt for deponering av molybdenfilmer med ALD, se Tabell 6.

Tabell 6: Oversikt over forløpere for deponering av molybdenholdige filmer med ALD.

Forløper	Deponert materiale	Referanse
MoCl_5	Mo	[100]
$\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NMe}_2)_2$	Mo_xN	[101]
$\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2(\text{NEt}_2)_2$	Mo_xN	[52]
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	MoO_3	[96]

Ved elektrokjemisk karakterisering kan man undersøke reduksjons, kinetikk og batteriets levetid. Mange aspekter ved batteriet kan undersøkes. Strukturelle forandringer eller endring av bindingslengder derimot får man ikke fra elektrokjemisk karakterisering alene. Derfor har og er kombinasjonen av elektrokjemisk karakterisering med *in situ* studier ved eksempelvis røntgendiffraksjon, røntgenabsorpsjon, ramanspektroskopi, mikroskopiteknikker eller infrarød spektroskopi av stor interesse [102, 103].

Rao *et al.* var en av de første til å bruke *in situ* teknikker. De brukte røntgendiffraksjon til å undersøke TiS_2 -elektroden ved interkalering av litium [104]. Dahn *et al.* har også jobbet med dette materialet, og deres studier er viktige for utviklingen av *in situ* batteritestning tidlig på 1980-tallet [105, 106]. Konvensjonell røntgenstråling ble brukt i denne tidlige perioden. Synkrotronstråling er i dag regnet som den mest egnede røntgenkilden for slike eksperimenter [107, 108].

Fra synkrotronstråling får man en langt høyere intensitet, sammenlignet med et tradisjonelt røntgenrør, og man har større frihet i forhold til å velge bølgelengde for strålen. Det er også mulig å kombinere diffraksjon med for eksempel røntgenabsorpsjon da strålen har et bredt energispekter. Ved å kombinere diffraksjon og absorpsjon kan man få både strukturinformasjon og informasjon om oksidasjonstrinn.

10.2 Definisjon av del II

Del II av denne oppgaven omhandler planlegging og gjennomføring av *in situ* batteristudier med synkrotronstråling. *In situ* karakteriseringen har som visjon å identifisere degraderingsmekanismer i nitrerte nanobelter av MoO₃. Dette arbeidet representerer første ledd i et slikt omfattende og krevende arbeid.

Første mål med deloppgaven er å produsere tynne filmer av den stabile α -MoO₃-fasen og av den metastabile β -MoO₃-fasen, begge deponert med ALD. Tynnfilmene er tenkt å kunne utgjøre modellmateriale for videre syntese og karakterisering av bulk MoO₃ og nanobelte av MoO₃. Elektrokjemisk karakterisering av disse tre formene for materialene, det vil si i form av tynnfilm, bulk og nano, kan gi ny innsikt til de elektrokjemiske egenskapene til MoO₃.

In situ studier av batterier har ikke blitt utført ved forskningsgruppen NAFUMA før. En viktig del av arbeidet blir derfor celledesign og eksperimentelt oppsett slik at karakteriseringene kan gjennomføres reproduserbart, og i henhold til internasjonal state-of-the-art.

11. Eksperimentelt

Utstyr, kjemikaler, metoder og teknikker brukt til gjennomføringen av det eksperimentelle arbeidet i del II er beskrevet nedenfor. Grunnet omfanget av antall kjemikaler er en oversikt over disse gitt som vedlegg. Gjennomføringen av det eksperimentelle arbeidet er presentert under resultater, seksjon 0.

11.1 Deponering av tynnfilm MoO₃ med atomlagsdeponering (ALD)

En kommersiell ASM Microchemistry F-120 SAT reaktor ble brukt til deponering av tynne filmer. Som bære- og pulsegass ble N₂(g) brukt. N₂(g) ble generert av en nitrogengenerator, Schmidelin-Sirroco 5 (renhet 99,999 % med hensyn på N₂+Ar). Filmer ble deponert på Si(001)- og stålsubstrat (kjøpt fra MTI Corp.).

11.2 Syntese av bulk MoO₃·xH₂O (x = 1 eller 2) og nanobelter

Tre forskjellige synteseruter ble testet med mål om å lage MoO₃·2H₂O:

- 1) Freedman publiserte i 1959 en syntese med HNO₃ og Na₂MoO₃·2H₂O [82].
- 2) Syntese der Na₂MoO₃·2H₂O løses i utblandet HClO₄.
- 3) Na₂MoO₃·2H₂O-løsning helles igjennom en zeolitt der kationer kan byttes ut (cation exchange resin) [84, 109].

Nanobelter av MoO₃ ble syntetisert ved hydrotermal syntese. Etter blandingen av kjemikaler i autoklav, se Vedlegg IX for kjemikalielist, ble den satt i en Termaks TS8056 ovn og varmebehandlet ved 180 °C. Flere holdetider ved denne temperaturen ble undersøkt. Løsningen ble sentrifugert ved 15000 rpm i en Beckman Coulter Allegra™ X-22R Centrifuge sentrifuge og så frysetørket i en Vacuum service Alpha 1-2 LD plus freeze dryer. Kjemikalieliste er gitt i Vedlegg IX.

11.3 Syntese av elektrodetape for elektrokjemisk karakterisering

En AT 261 DeltaRange vekt fra Mettler Toledo ble brukt til utveiling. En oversikt over kjemikaliene er vist i Vedlegg IX. Det utveide materialet ble homogenisert med en Vdi 12 turborører fra VWR. Blanding ble spredt ut en på 10 µm tykk BF kobberfolie, mottatt fra Circuit Foil Luxembourg, med en doktorblader (Micrometer Adjustable Film Applicator – 150 mm) kjøpt fra MTI. Dette ble så tørket på en Heidolph MR3001 R varmeplate i avtrekksskap. Katodetapen ble til slutt tørket ved 120 °C i 24 timer i en Büchi Glass oven B-585.

11.4 Elektrokjemisk karakterisering

2016- (fra Hohsen) og 2032-knappecelle (kjøpt fra MTI) ble brukt som batterihus for testing av elektrokjemiske egenskaper. Montering av batterier ble utført i en Mbraun Labmaster glovebox med argonatmosfære (99,999 % Ar, AGA). Elektrokjemisk karakterisering ble utført på en 16-kanals MPG-2 kjøpt i fra Bio-Logic. Kapasitetsberegninger ble utført ved hjelp av Bio-Logics software.

Batteri ble bygget ved lagvis å legge katoden, LiPF₆ eller LiClO₄ løst i 1:1 volumforhold dimetylkarbonat (DMC) og etylkarbonat (EC) som elektrolytt og metallisk litium som anode (diskformet med diameter 1,4 cm). For aktive materiale i form av pulver ble en tape laget og denne ble brukt som katoden. For det aktive materialet i form av tynnfilm ble materialet deponert på stål- eller titansubstrat og plasert i batteriet på samme måte som for katodetapen. En glassfiberseparator ble lagt mellom anoden og katoden for å holde på elektrolytten samt hindre kortslutning mellom de to elektrodene (anoden og katoden).

11.5 Faseidentifikasjon, *in situ* krystalliseringsstudier og tykkelsesbestemmelse

Et PANalytical Empyrean-tynnfilm røntgeninstrument utsyr med kobberstråling, göbelspeil for parallell stråle og en 0,27° parallell platekollimator ble brukt for tykkelses- og tetthetsbestemmelse ved teknikken XRR, røntgenreflektometri. En Anton Paar DHS

1100 brukt for oppvarming av tynnfilmprøver. En PixCel 2x2 detektor ble brukt til datainnsamling under oppvarmingsstudiene.

For faseidentifikasjon av pulverprøver samt faseidentifikasjon av tynne filmer ble et Bruker AXA D8 pulverdiffraktometer med refleksjonsgeometri og kobberstråling brukt. Dataene ble analysert i diffracplus-software EVA og DIFFRAC.EVA. Et Bruker A25 pulverdiffraktometer med molybdenstråling ble brukt for faseidentifisering samt *in situ* oppvarmingsstudier av α -MoO₃·H₂O, varmet med en Anton Paar HTK 1200N.

Pulverprøver, (bulk α -MoO₃ og nanobelter av MoO₃) ble også målt med synkrotronstråling ved den sveitsisk-norske strålelinjen SNBL BM01, ESRF, Grenoble, Frankrike. Prøvene ble målt i transmisjonsgeometri med en SNB Analyzer Stage med 6 analysatorskrystaller. Pulveret ble holdt i et 0,5 mm glasskapilær, festet til en prøvespinner.

11.6 *In situ* batterikarakterisering ved BM01, SNBL, Grenoble

In situ 2016 transmisjonsceller ble kjøpt fra MTI Corp.. En prøverevolver, Figur 74, ble i 2013 konstruert av ansatte ved strålelinjen i Grenoble, SNBL B-stasjon, med plass til 12 batteriprøver. En hjemmelaget batteriholder ble brukt til å holde batteriene i prøverevolveren og som kontakt mellom cellen og probostaten. Batteriholderen ble konstruert i samarbeid med instrumentverkstedet ved Kjemisk institutt, Universitetet i Oslo. Elektrokjemisk karakterisering ble utført med en 8-kanals BatSMALL kjøpt fra Astrol Electronic AG, Sveits. Diffraksjonsdata ble tatt opp med en Dexela 2923 CMOS X-ray detektor ved bølgelengden 0,506 Å. Røntgenabsorpsjon ble målt med to ionekammere i energivinduet fra 19 keV til 21 keV. IT-avdelingen ved ESRF og stipendiat Jonas Sottman, UiO, har laget en brukerinterface slik at prøverevolver, probostat og måleprogram kunne kommunisere.

12. Resultater

Hovedmålet i del II var å gjennomføre *in situ* batterikarakterisering med synkrotronstråling. Resultater fra *in situ* eksperimentene samt arbeidet som ledet opp til de er presentert i denne seksjonen.

12.1 Tynnfilmdeponering av amorf MoO₃. Krystallisering til α - og β -MoO₃

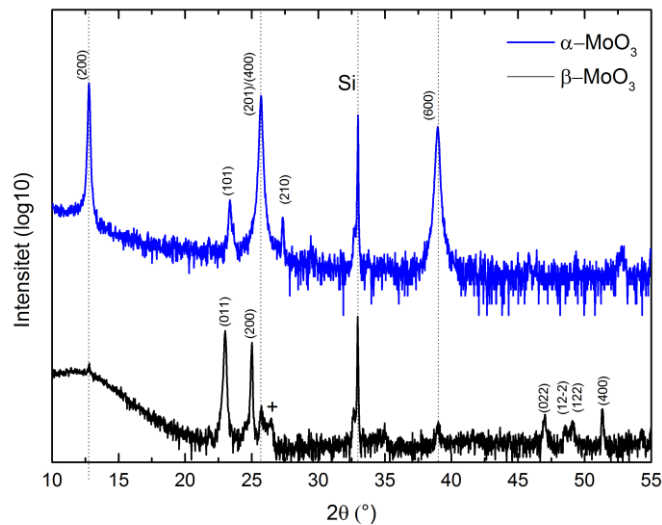
Prosessen for deponering av MoO₃ fra Mo(CO)₆ med ALD ble utviklet av Diskus *et al.* [96]. Diskus arbeid ble utført i samme forskningsgruppe som denne oppgaven. Det ble derfor tatt utgangspunkt i Diskus arbeid for deponering av MoO₃. En pulsesekvens bestående av 2 sekunder Mo(CO)₆-puls etterfulgt av 2 sekunder kombinert H₂O- og O₃-puls ble brukt for deponering av MoO₃ tynnfilm ved 180 °C. 1000 sykluser resulterte i en filmtykkelse på ~100 nm.

Tykkelse er til en viss grad mulig å bestemme ved spektroskopisk ellipsometri. Men siden Mo-atomet absorberer kraftig er datatilpassingen utfordrende. Ellipsometri ble derfor kun brukt får å få en første indikasjon av prøvens tykkelse. For en mer nøyaktig bestemmelse ble målinger med XRR utført, se Vedlegg VII. Diffraksjon og XRR ble målt på filmer deponert på Si(001)-substrat.

MoO₃ er amorf som deponert. Filmer ble derfor varmet opp til forskjellige temperaturer og med forskjellige oppvarmingshastigheter med mål om å krystallisere α - og β -MoO₃. Med utgangspunkt i tidligere arbeid (Diskus [97]) ble filmer varmet opp til 300, 400 og 500 °C. Tre forskjellige oppvarmingshastigheter, 1, 20 og 50 °C/s, ble undersøkt samt to holdetider, 10 s og 10 min, ved de angitte tre respektive makstemperaturene.

En rapid thermal processing (RTP) ovn ble brukt for disse oppvarmingseksperimentene. Faseren α -MoO₃ (romgruppe *Pnma*) ble oppnådd for alle filmer varmet til 500 °C, og for

de fleste filmer varmet til 400 °C. Et diffraktogram av α -MoO₃ fra oppvarming til 500 °C ved 20 °C/s og med en holdetid på 10 minutter er vist i Figur 47. Diffraktogram av den mest faserene β -filmen (romgruppe P12₁/c1) er også vist her, varmet til 300 °C ved en oppvarmingshastighet på 50 °C/s, holdetid 10 minutter. Diffraktogrammet til β -fasen viser tegn til (200)- og (600)-refleksen fra α -fasen. Med andre ord er ikke denne prosedyren velegnet for å krystallisere faseren β -MoO₃.



Figur 47: Diffraktogram av α - og β -MoO₃ tynnfiler behandlet med RTP til henholdsvis 500 (α) og 300 °C (β). Refleksene er indeksert i romgruppen *Pnma* for α -fasen og P12₁/c1 for β -fasen. CuK α ₁-stråling ble brukt.

Begge de fremstilte fasene viser diffraksjonsdata i god overenstemmelse med litteraturen, og de fasene kan dermed identifiseres uten vanskeligheter. Millerindekser er i Figur 47 angitt for α -fasen samt for de fleste av refleksene til β -fasen. Prikkete linjer angir refleksjoner som er synlige i begge diffraktogrammer. Dette gjelder α -MoO₃ (200), (201) og (600). α -fasen har en preferert orientering. (101)- og (201)-refleksene er synlige, men langt mindre intense enn (n00)-refleksene. Det er ingen tvil om at planene med en normalvektor parallelt med substratets normalvektorer er preferert.

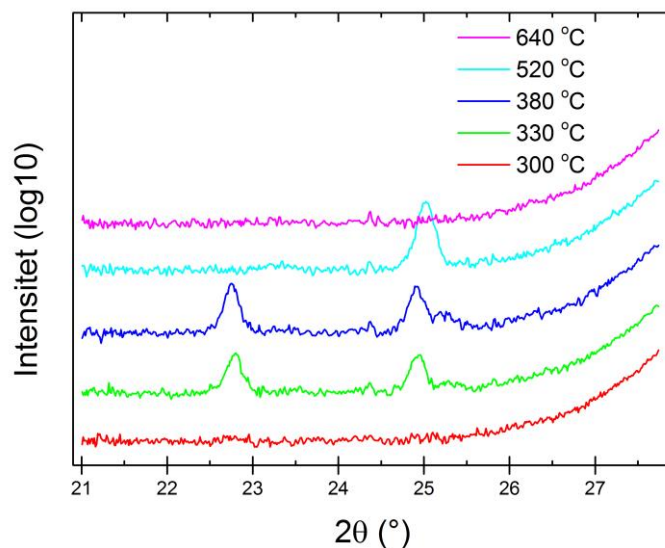
Refleksene markert (011) og (200) stemmer godt med β -MoO₃-fasen. Fire reflekser er synlige mellom 45 og 55° 2 θ , henholdsvis (022), (12-2), (122) og (400). Særlig er det faktum at høyere orden til de mest intense (011) og (200)-refleksene til β -fasen observeres i form av (022) og (400) ved høyere 2 θ en god bekreftelse. Diffraktogrammet for β -fasen stemmer godt rapporterte data av McCarron *et al.* [84]. Ved ~26° i diffraktogrammet til β -fasen er det en refleks merket +. Opphavet til denne refleksen er usikkert. Det kan være (210)-refleksen fra α -fasen, men da noe forskjøvet.

In situ oppvarming av en amorf MoO₃ tynnfilm ble undersøkt med røntgendiffraksjon fra romtemperatur opp til 640 °C. En 2D-detektor ble brukt til å måle det spredte signalet fra prøven. 2D-detektoren dekker et område på 7°. Dette gjør det mulig å fokusere på et 2 θ -område der man gjør målinger med god tidsoppløsning. Hvis samme område skulle blitt undersøkt med en punktdetektor ville tidsoppløsningen vært langt dårligere. Punktdetektoren må flyttes og en måling gjøres eksempelvis for hver 0,2°, dette innebærer 35 målinger for å dekke 7°.

Følgende målesekvens ble brukt, med starttemperatur 200 °C:

- 10 s røntgenopptak
- Øke temperatur med 10 °C

Denne sekvensen ble repetert til temperaturen var 650 °C. Et utvalg diffraktogrammer fra sekvensen er vist i Figur 48.



Figur 48: Oppvarming av MoO₃ tynnfilm fra 200 °C til 650 °C. CuKα₁-stråling ble brukt.

Området mellom 21 og 28° ble valgt fordi både α - og β -fasen har karakteristiske reflekser i dette området. Krystalliseringen starter i temperaturområdet 300 og 330 °C, Figur 48. Ved 330 °C er to reflekser kommet til syne, henholdsvis ved 22,8 og 25 °. Refleksene ved 25° har en liten skulder til høyre for hovedrefleksene. Denne øker i intensitet ved økende temperatur. Ved 520 °C er refleksene ved 25° noe flyttet til høyere vinkler, mens skulderen ved 25 ° og refleksene ved 22,8° har forsvunnet.

Det observeres ingen klare faseoverganger i Figur 48. Faseutviklingen som funksjon av temperatur kan tyde på at prøven ble varmet for raskt til at β -fasen lot seg krystallisere. Selv om refleksene ved 330 °C stemmer overens med β -fasens (011) og (200), indikerer mangelen på en tydelig faseovergang at oppvarmingen var for rask. På den andre siden er det klart at refleksene ved 22,8° forsvinner ved 520 °C. Grunnen til at toppen forsvinner kan komme av økt orientering ved høyere temperatur, da geometrien som ble brukt er sårbar for orienterte filmer. Den passer også overens med (011)-refleksene til β -fasen.

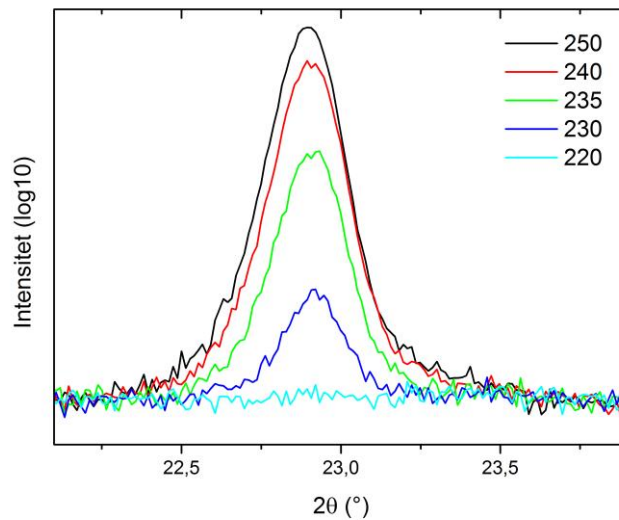
Ved 640 °C fremstår filmen som amorf, noe som mest sannsynlig skyldes dekomponering/smeltning av filmen. Visuelt hadde prøven degradert etter oppvarmingen.

Prøven er altså ikke stabil ved 650 °C. For bulk α -MoO₃ er smeltepunktet blitt rapportert til 795 °C [110]. Smeltepunktet til tynnfilm MoO₃ er lavere enn for bulk.

Med mistanke om at prøven i forrige eksperiment ble varmet for raskt ble et nytt eksperiment med lavere oppvarmingshastighet utført. Starttemperatur var 220 °C og følgende målesekvens ble brukt:

- Diffraksjonsopptak
- 1 time temperaturhold
- Diffraksjonsopptak
- Temperaturøkning med 5 °C

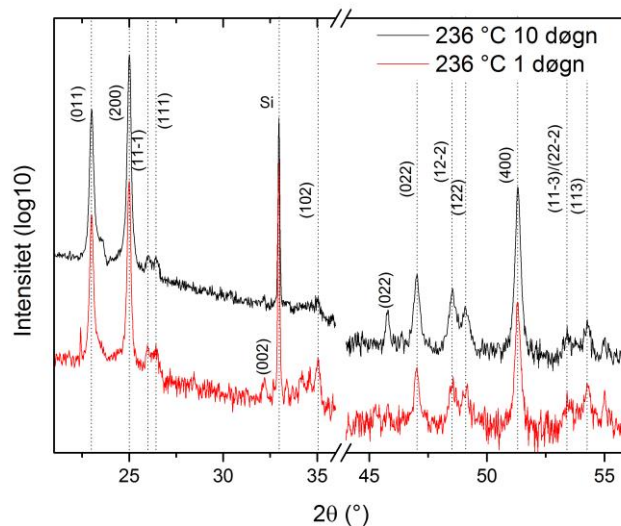
Denne sekvensen ble repetert opp til 250 °C (hvor prøven ble holdt 1 time). Utviklingen av (011) for β -fasen er vist i Figur 49. Fra dette eksperimentet er det klart at krystalliseringen av β -fasen skjer ved en lav temperatur. Allerede ved 230 °C er reaksjonen i gang.



Figur 49: Utvikling av (011)-refleksen til β - MoO_3 mellom 220 °C og 250 °C. Samtlige opptak er gjort etter at prøven var holdt på den respektive temperaturen i 1 time. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

Basert på tilegnet erfaring om temperaturstabiliteten til β - MoO_3 ble to prøver lagt i en rørovn ved 236 °C. Det ble sørget for at ovnen hadde stabilisert seg først. Diffraktogram av to prøver, varmebehandlet i henholdsvis 1 og 10 døgn, er vist i Figur 50. Refleksene som er synlige i begge diffraktogrammene er indeksert og markert med stiptet linje. (002)-refleksene er kun synlige for prøven varmebehandlet i 1 døgn. (022)-refleksene er kun synlige for prøven varmebehandlet i 10 døgn.

Begge disse diffraktogrammene levner ingen tvil om tilstedeværelse av β - MoO_3 i samsvar med litteraturen [84]. Filmene er ikke helt faserene. Skulderen på (011)-refleksene kan komme fra α -fasen. Grunnet den lange varmebehandlingen er allikevel disse resultatene svært overbevisende.



Figur 50: Diffraktogram av β -MoO₃ varmebehandlet ved 236 °C i henholdsvis 1 og 10 døgn. Området mellom 35 og 45° er fjernet fordi ingen reflekser var synlige i dette område. CuK α ₁-stråling ble brukt.

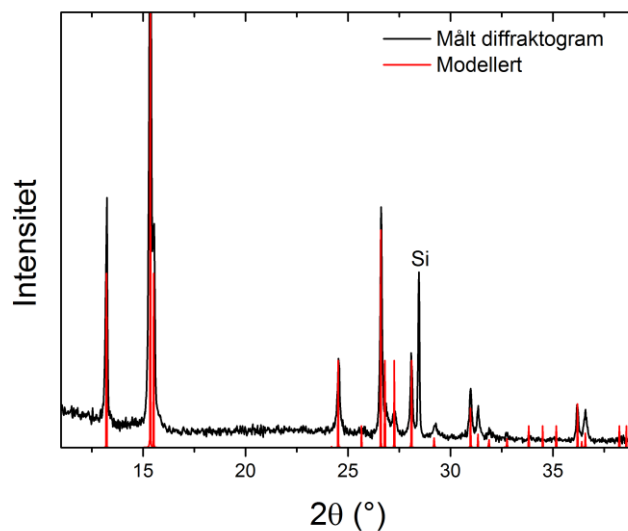
12.2 Syntese av bulk MoO₃·xH₂O (x = 1 eller 2) og krystallisering

To utfellingsreaksjoner ble undersøkt med mål om å produsere MoO₃·2H₂O. Løsemiddelet til de to utfellingsreaksjonene var henholdsvis HClO₄ og HNO₃. I tillegg ble en flashkolonnesyntese med ionebytter utført. Som tidligere nevnt er det nødvendig å syntetisere den monokline MoO₃·2H₂O-fasen. Påfølgende varmebehandling av denne fasen skal så gi β -MoO₃. Tre synteser ble gjennomført:

- 1) Freedman publiserte i 1959 en syntese med HNO₃ og Na₂MoO₃·2H₂O [82].
- 2) Syntese der Na₂MoO₃·2H₂O løses i utblandet HClO₄.
- 3) Na₂MoO₃·2H₂O-løsning helles igjennom en zeolitt der kation byttes ut (cation exchange resin) [84, 109].

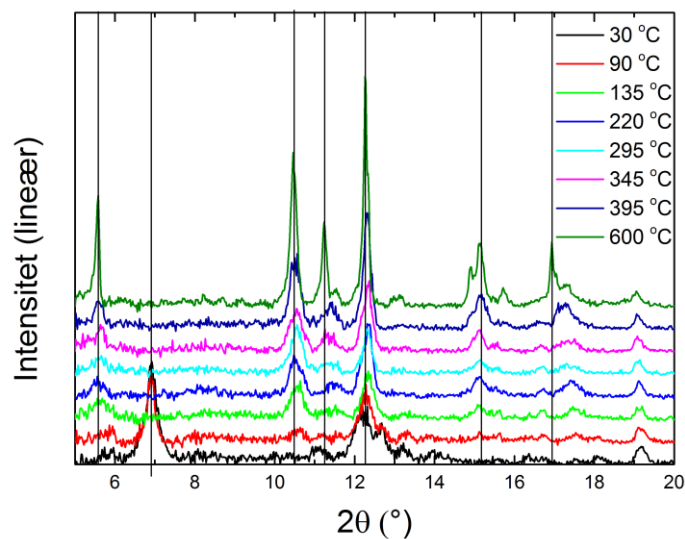
Freedmans syntese ble fulgt med små modifikasjoner. 50 g Na₂MoO₃·2H₂O ble løst i 100 ml ionebyttet vann (H₂O). Denne løsningen ble så tilsatt en 300 ml 5 N HNO₃-løsning.

Løsningen ble satt i romtemperatur, dekket med hullede aluminiumsfolie, for utfelling. Fra syntesen med HClO_4 som løsningsmiddel skjedde utfellingen etter ca. 1 mnd. En hvit skorpe ble dannet på overflaten av løsningen. I bunnen av begerglasset ble en kombinasjon av et hvitt pulver og transparente krystaller, på størrelse med sukkerbiter, dannet. Diffraktogram av skorpen fra denne syntesen er vist i Figur 51. Diffraktogrammet stemmer godt over ens med den tidligere rapporterte $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ -fasen (rødt) [81].



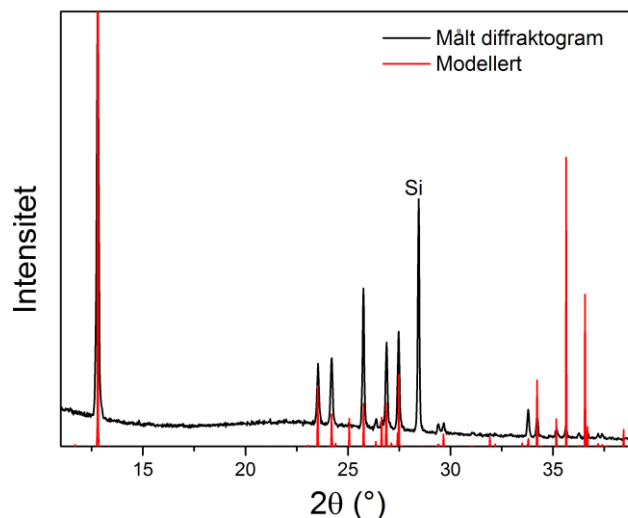
Figur 51: Diffraktogram av $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ fra utfellingsreaksjon (svart) og modellert fra publisert arbeid (rødt) [81]. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

Den topotaktiske overgangen for $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ til $\alpha\text{-MoO}_3$ -fasen ble undersøkt ved *in situ* røntgenoppvarming, se Figur 52. Faseovergangen skjer mellom 90 °C og 135 °C. Intensiteten til alle refleksene øker ved økende temperatur. Dette kommer av økt krystallisering og forbedret langtrekkende orden. Ved å produsere $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ kan bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ krystalliseres ved veldig lav temperatur.



Figur 52: *In situ* oppvarmingsstudie av α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

En utfellingssyntese med HNO_3 løsemiddel i stedet for HClO_4 ble også undersøkt. 50 ml av en 0,6 M $\text{Na}_2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -løsning ble dryppvis tilsatt 50 ml 6M HClO_4 -løsning. Løsningen ble så, på samme måte som beskrevet for den forrige syntese, satt til side for utfelling. HClO_4 som løsemiddel resulterte i et gult bunnfall etter ca. 5 uker. Diffraksjonsdata viser at dette er den kjente $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [80], se Figur 53.



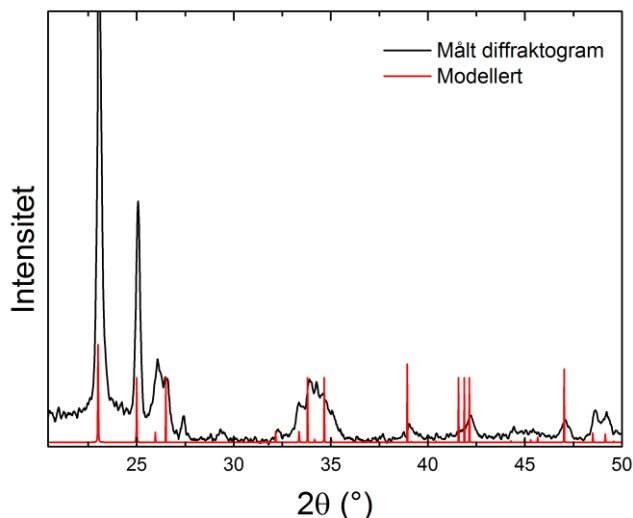
Figur 53: Diffraktogram av egenprodusert samt modeller $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [83]. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

Utfellingsreaksjonen for dannelse av dihydratet har et tidsaspekt på over en måned. En ionebyttesyntese, i flashkolonne, først rapportert av McCarron [84]. Denne syntesen kan ferdigstilles i løpet av et par dager.

24 g $\text{Na}_2\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ble løst i 100 ml ionebyttet vann. Denne løsningen ble helt igjennom en flashkolonne pakket med en Amberlite ionebytter. En kombinasjon av bomull og sand ble lagt nederst i kolonnen slik at ionebytteren holdt seg på plass. Løsningen ble helt gjennom ionebytteren 10 ganger. Mellom hver gang ble ionebytteren vasket med 1 M HCl, helt gjennom en gang, etterfulgt av gjentatte gjennomskyllinger med vann. Gjennomskyllingen med vann ble gjort til løsningen som kom ut hadde en pH på 7 (sjekket med ioneblad). Sluttproduktet var en transparent løsning et svakt blåskjær. 2 ml MoO_3 -løsning ble tilsatt 20 ml 1 % HNO_3 og satt til tørking. Løsningen ble holdt på 50 °C, en vannstrålepumpe ble brukt for å redusere trykket. Dette resulterte i et gul-grønt amorft pulver, se Vedlegg XII.

Det amorfe pulveret ble varmet for krystallisering. Varmerbehandlingen ble utført i en rørovn i en kontinuerlig strøm av O_2 -gass. Diffraktogram av prøve varmet i 1 time på 300

°C er vist i Figur 54. Det er en god overenstemmelse mellom arbeidet utført her og McCarrons publiserte β -struktur [84].

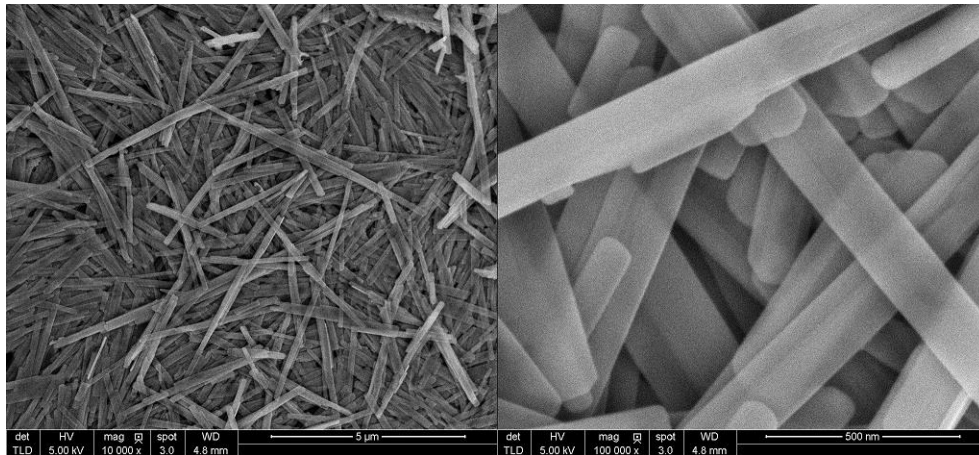


Figur 54: Diffraktogram av β - MoO_3 etter 1 time i $\text{O}_{2(g)}$ -strøm ved 300 °C sammenlignet med publisert β - MoO_3 -diffraktogram [84]. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.

12.3 Syntese og nitrering av MoO_3 nanobelter

Det ble tatt utgangspunkt i syntesen publisert av Nesper *et al.* [6]. 2 gram metallisk molybden ble, litt etter litt, tilsatt et begerglass med 20 ml 30 wt % hydrogen peroksid, H_2O_2 . Reaksjonen var veldig eksoterm. Begerglasset ble derfor satt i et isbad og løsningen rørt med en magnetrører. Den resulterende gule løsningen ble helt i en autoklav sammen med 10 ml ionebyttet vann. Autoklaven ble lukket og satt i en ovn på 180 °C i en gitt tidsperiode (tre holdetider ble testet; 5 timer, 12 timer og 21 timer). Den resulterende løsningen, melkeaktig hvit, ble sentrifugert på 15000 rpm 4 ganger i 5 minutter. Mellom hver sentrifugering ble vannet helt av, nytt ble tilsatt og løsningen ble ristet for å blande vannet med det utfelte produktet. Det resulterende pulveret ble så frysetørket.

SEM-bilder av de produserte nanobelte er vist i Figur 55. Bildene er i god overenstemmelse med tidligere rapporter [6]. Beltene ser veldig orienterte ut fra bildet. Dette ble bekreftet av diffraksjonsopptak gjort i refleksjonsgeometri, se Vedlegg VIII.



Figur 55: SEM bilde av MoO₃ nanobelte med målestokk på 5 µm (forstørret 10 000 ganger), til venstre, og 500 nm (forstørret 100 000 ganger), til høyre. Begge bildene er tatt med 5 kV spenning. Bildene er tatt av Pushpaka Samarasingha.

Nanobelte ble nitrerte ved å legge de i en kontinuerlig strøm av NH₃-gass på 300 °C i en time. De skiftet farge fra grå-hvit til svart.

12.4 Syntese av katodetape for elektrokjemisk karakterisering

Elektrokjemisk karakterisering av pulver bindes pulveret i en polymer, kalt elektrodetape. Elektrodetape består av det aktive materialet (pulveret), et bindingsprodukt (polymer) samt et pulver som øker den elektriske ledningsevnen i tapen (porøst karbon/p-karbon). Tapen deponeres på et ledende substrat, mest vanlig er kobber (anode) eller aluminium (katode), for å sikre god kontakt mellom tapen og battericellen.

To metoder ble brukt for syntetisering er elektrodetape. I metode 1 ble det tatt utgangspunkt i erfaring på forskningsgruppen for tapesyntese. Denne metoden bruker aceton som løsemiddel og HFP-PVDF som bindemedium. Metode 2 ble utviklet gjennom arbeidet med oppgaven med bakgrunn elektrodesyntese blant annet rapportert av Nesper *et al.* [6].

12.4.1 Metode 1

Aktivt materiale, HFP-PVDF og p-karbon ble veid ut i en 80:10:10 masseratio. Alt ble blandet sammen i et begerglass. Aceton ble tilsatt for å løse binderen, HFP-PVDF. Slurrien ble satt til røring i 24 timer med en rørepinne, beholderen dekket med lokk. Etter 24 timer ble lokket fjernet slik at aceton fordampet. Da løsningen hadde en tyktflytende konsistent ble den helt ut på en glassflate. Siden løsemiddelet, aceton, er svært flyktig, tørket tapen i løpet av noen få timer. Den tørkede tapen ble så stemplet ut med et stempleverktøy og brukt som katode i battericelle.

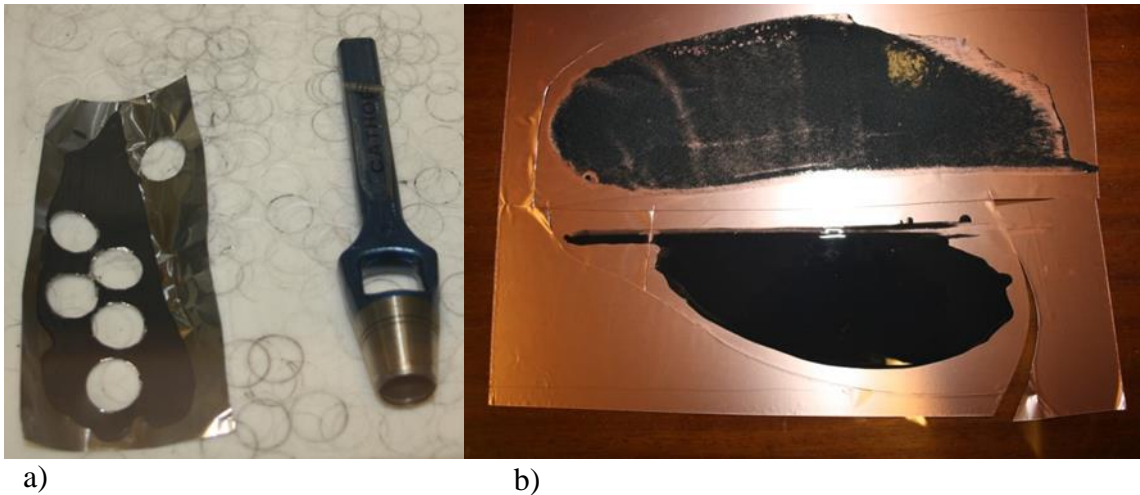


Figur 56

12.4.2 Metode 2

En løsning bestående av NMC (løsemiddel) og bindemedium (PVDF) ble blandet i en 19:1 masseratio, binderløsning. En 80:10:10 masseratio (som metode 1) ble brukt som sammensetning i tapen. P-karbon og det aktive materialet ble veid ut og mortet for homogenisering. Binderløsningen samt noe ekstra løsemiddel ble så blandet sammen med det mortede materialet. Løsningen ble blandet med en turborører (VWR), satt til 15000 rpm, i 5 minutter. På samme måte som i metode 1 ble det forsøkt å oppnå en tyktflytende konsistens. Etter blanding med turborører ble blandingen rørt med rørepinne, ved 20-30 rpm, i ca. en time. Dette for å la luft fanget i løsningen slippe ut.

Tapen ble jevnt fordelt på kobber- eller aluminiumsfolie, en doktorblade satt til 200 μm ble brukt for å få en jevn fordeling. Folien ble vasket med etanol før slurrien ble fordelt på den. Ved å legge folien på en glassplate fuktet med holdt den seg på plass. Tapen ble lagt på en varmeplate, satt til 80 $^{\circ}\text{C}$, for tørking. Et stempelverktøy ble brukt til å lage sirkulære katoder av tapen, se Figur 56. Katodene ble så tørket i en vakuumovn, 120 $^{\circ}\text{C}$ i 24 timer, for å fjerne rester av løsemiddel og eventuell fuktighet.



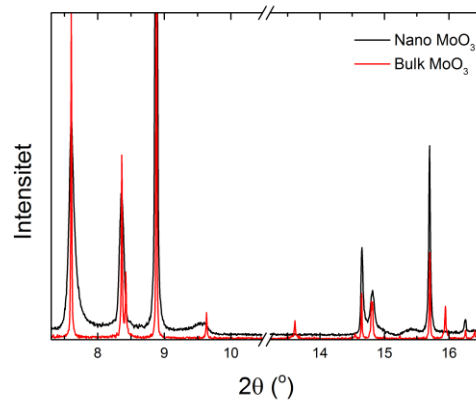
Figur 57: Katodetape med stimplingsverktøy er vist i a). I b) er ikke det aktive materialet og p-karbon mortet (over), mens det er mortet under.

12.5 Rietfeltilpassning av bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ og MoO_3 nanobelter

Røntgenopptak fra SNBL BM01, Grenoble, Frankrike, ble raffinert med rietveltmetoden. Ved å tilpasse data fra materialene er det mulig å få ut langt mer informasjon enn kun faseidentifikasjon og grove estimater av gitterparametere. All datatilpassning av pakkefeil/strukturmodellering på nanobelter av MoO_3 ble tenkt ut og gjennomført av Wojciech Slawinski.

Kurvetilpassning av bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ ble utført i både TOPAS, FullProf og Jana uten store problemer. Tilpassningen gjort i Jana er vist sammen med opptaket for bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ i Vedlegg VI. Tilpassningene er gjort i romgruppen *Pmcn*.

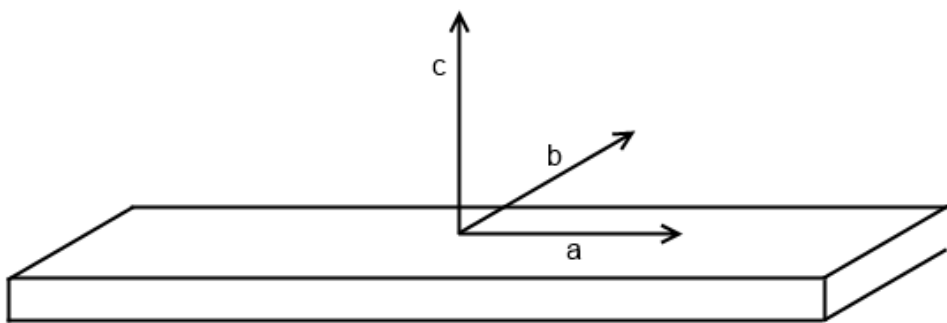
Tilpasning av MoO_3 nanobelte viste seg å være langt mer utfordrende sammenlignet med bulk $\alpha\text{-MoO}_3$. Fra Nespers publikasjon [6] samt SEM-bilder tatt i forbindelse med denne oppgaven (se over) var det klart at nanobelte hadde en veldig distinkt morfologi. Ved å sammenligne med diffraktogrammet for bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ er det flere forskjeller, Figur 58. Refleksjonen ved $13,6^\circ$ er borte, mens refleksjonen ved $9,6^\circ$ er forberedt. Ikke alle refleksene er lenger symmetriske, som refleksjonen ved $7,6$. Mellom $7,5$ og 10° ser bakgrunnen ut til å ligge noe høyere sammenlignet med resten av diffraktogrammet, dette er også rart.



Figur 58: Sammenligning av diffraktogram for bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ og nanobelte av MoO_3 .

Partikkelstørrelse er den mest opplagte grunnen til at diffraktogrammene for bulk og nanobelte er så forskjellige. Det ble derfor prøvd å gjøre tilpasning med hensyn på anisotrop forberedning (dette ble utført i Jana). For nanopartikler er det en kjent sak at refleksene blir bredere. Siden nanobelte av MoO_3 er mye kortere i to retninger ble det derfor antatt at forbredningen hovedsakelig kom fra disse to korteste retningene,

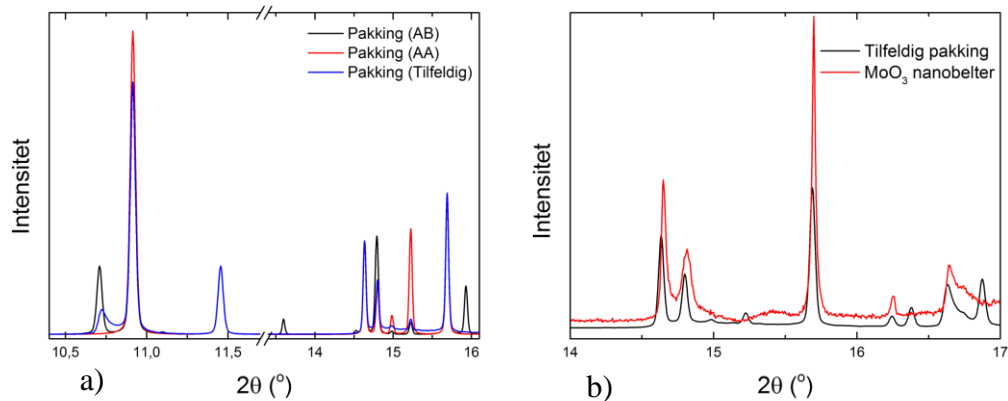
Figur 59. Belte er korte i a-, og b-retningene og lange i c-retningen.



Figur 59: Prinsippskisse av nanobelter med a-, b- og c- spesifisert.

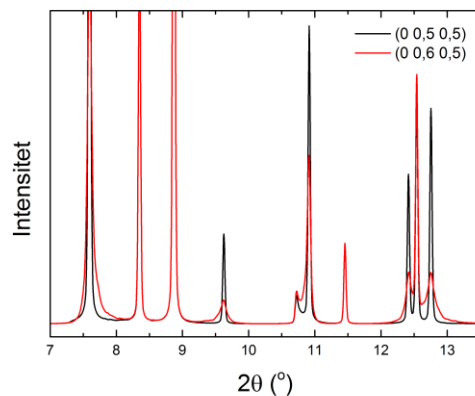
Dessverre ga ikke modellen med anisotrop forbredning en god tilpasning. Derfor ble en annen tilnærming til problemet gjort.

Bulk α - MoO_3 pakker ABAB lag, Figur 45, der B-laget er speilet og flyttet (0 0,5 0,5) i forhold til A-laget. Programvaren Jana har ikke mulighet til å modellere pakk av lag, Diskus ble derfor brukt til dette. Diffraktogram av AB- og AA-pakking ble modellert, Figur 60, a). Det ble også laget et diffraktogram der A- og B-lagene kom i helt tilfeldig rekkefølge. Ved å endre pakkingen endres diffraktogrammet radikalt, Figur 60, a). For AA-pakking forsvinner flere av reflekser synlig for AB-pakking, eksempelvis ved 10,7 og 13,6 °. Tilfeldig stabling gir en kombinasjon av de to ytterpunktene (AA- og AB-pakking). Det modellerte diffraktogrammet for tilfeldig pakking beskriver nanobeltebedre. Reflekser synlig for bulk men ikke for nanobelter kan nå forklares.



Figur 60: Sammenligning av modellert diffraktogram med AB, AA og tilfeldig stabling av lag, a). Opptak av MoO₃ nanobelter og modellering fra tilfeldig pakking er vist i b).

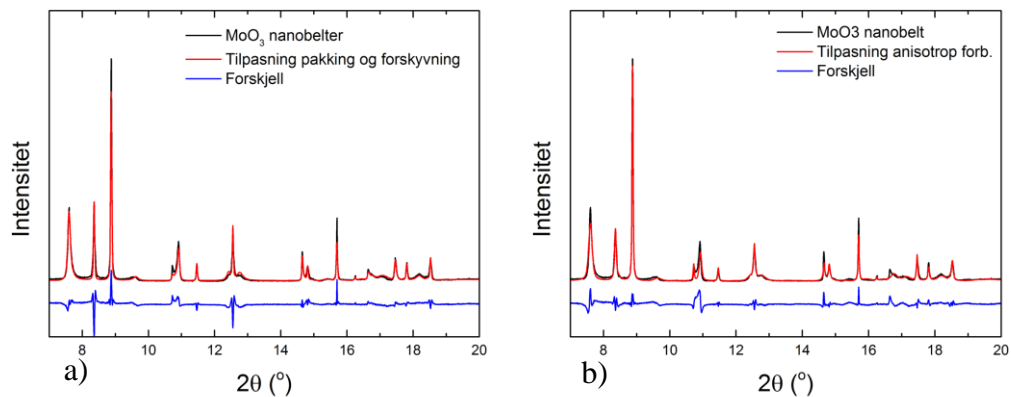
De asymmetriske refleksene ble ikke løst med tilfeldig pakking. Forskjellige forskyvninger av A- og B-laget i forhold til hverandre ble derfor undersøkt. Ved å flytte A-laget fra (0 0,5 0,5) til (0 0,6 0,5) ble eksempelvis refleksene ved 7,6° asymmetriske, Figur 61. refleksene ved 9,6° ble bredere.



Figur 61: Modellerte diffraktogrammer for (0 0,5 0,5)- og (0 0,6 0,5)-forskyvning.

Ved å bruke den tilfeldige pakkingen av A- og B-lagene samt å bruke (0 0,6 0,5) i stedet for (0 0,5 0,5)-forskyvningen var det mulig å tilpasse nanobelteene langt bedre enn med

modell for anisotrop forbredning, en sammenligning er vist i Figur 62. Bakgrunnen stemmer nå mye bedre og fasongen på refleksene er bedre. Ved å bruke tilfeldig pakking av lag samt en forskyvning var det mulig å tilpasse diffraktogrammet til nanobelte av MoO_3 .



Figur 62: Sammenligning mellom tilpasset og eksperimentelle data med pakke- og forskyvningsmodell, a), anisotrop forbredning, b).

Det må nevnes at tilpasningen med hensyn på pakking og forskyvning av lag ikke har tatt høyde for partikkelstørrelse. Ved å legge anisotrop forbredning til modellen for forskyvning og pakking vil antakeligvis modellen bli enda bedre. På det nåværende tidspunkt er ikke dette mulig grunnet mangel på programvare. Celleparametre for bulk og nanobelte av MoO_3 fra tilpasningen er vist i Tabell 7.

Tabell 7: Celleparametre for bulk og nanobelte av MoO_3 . Romgruppen er nå, som tidligere nevnt, $Pm\bar{c}n$.

Prøve	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Bulk α - MoO_3	3,696152	3,959595	13,84626
MoO_3 nanobelte	3,696092(42)	3,961212(48)	13,85329(19)

Bulk α -MoO ₃	3,6964	3,9628	13,855
[111]			

12.6 Elektrokjemisk karakterisering av MoO₃

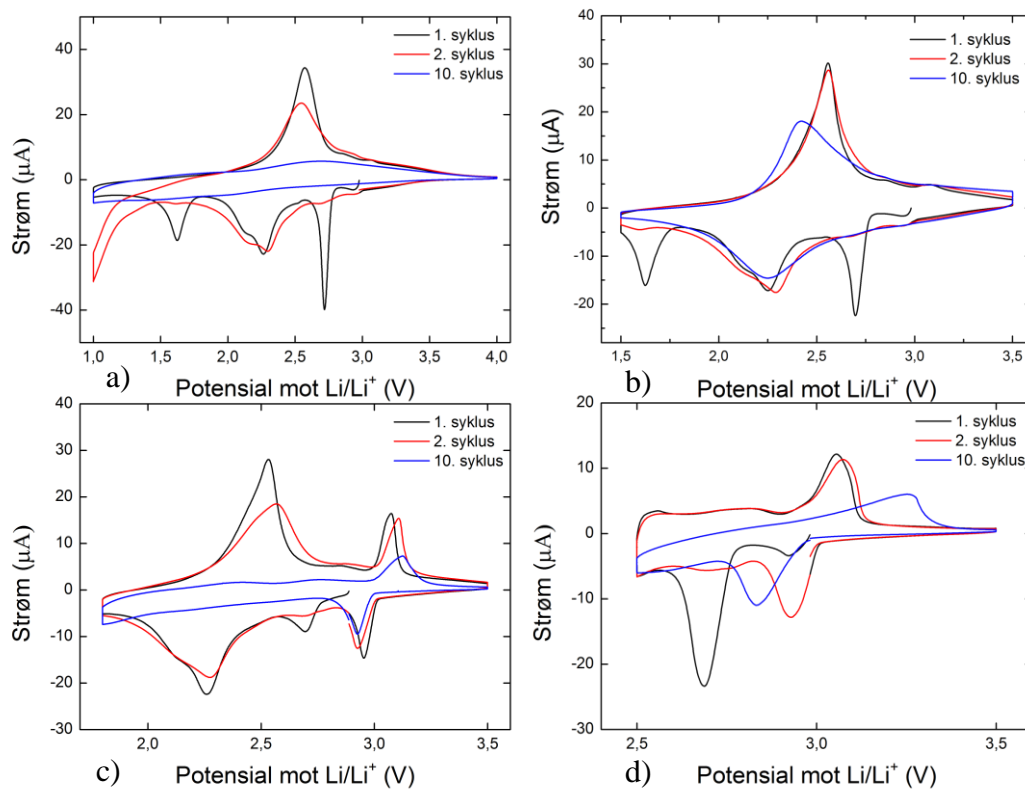
Både 2016 og 2032 knappeceller ble brukt for elektrokjemisk karakterisering. I starten av dette prosjektet ble i hovedsak 2032-celler brukt. Etter hvert ble disse cellene byttet til fordel for 2016-cellene. Det ble stadig funnet sprekker i 2032-cellenes forsegling. Forseglingen er viktig, og 2016-cellene ble på grunn av deres bedre pakninger foretrukket. Celler med kaptonvindu ble brukt til *in situ* studier. *In situ*-cellene var av størrelsen 2016. For å få mer erfaring med pressing og konstruering av disse, var også dette et argument for denne overgangen til 2016-celler.

12.6.1 Elektrokjemisk karakterisering av α - og β -MoO₃ tynnfilm

Prøver deponert på stålsubstrat ble varmebehandlet i henhold til tidligere krystalliseringsstudier. Stålsubstrat med krystallisert film ble så brukt som katode i knappebatterier. De elektrokjemiske egenskapene til α - og β -MoO₃ ble undersøkt med syklisk voltametra, CV. Alle prøvene ble målt med en skannrate på 0,1 mV/s. Dette for å undersøke redoksreaksjonene til det aktive materialet, MoO₃. Filmtykkelsen var ca. 100 nm for samtlige prøver.

Nesper *et al.* undersøkte nitrerte nanobelter av MoO₃ i forskjellige potensialvinduer [6]. En lignende undersøkelse ble i denne oppgaven gjort for tynne filmer av α -MoO₃, Figur 63. For potensialvinduet 1-4 V, a), er tre katodiske og en anodisk reaksjon synlig for den første syklusen. Sammenligningen mellom syklus 1, 2 og 10 viser at batteriet her degraderer svært raskt. Etter ti sykluser er det aktive materialet elektrokjemisk dødt. Degraderingen er ikke like rask i potensialvinduet 1,5-3,5 V, b). Også her er tre katodiske

og en anodisk reaksjon synlig for den første syklusen. I både a) og b) er kun den ene katodiske reaksjonen reversibel. For andre syklus er reaksjonene ved 1,5 og 2,7 V borte.

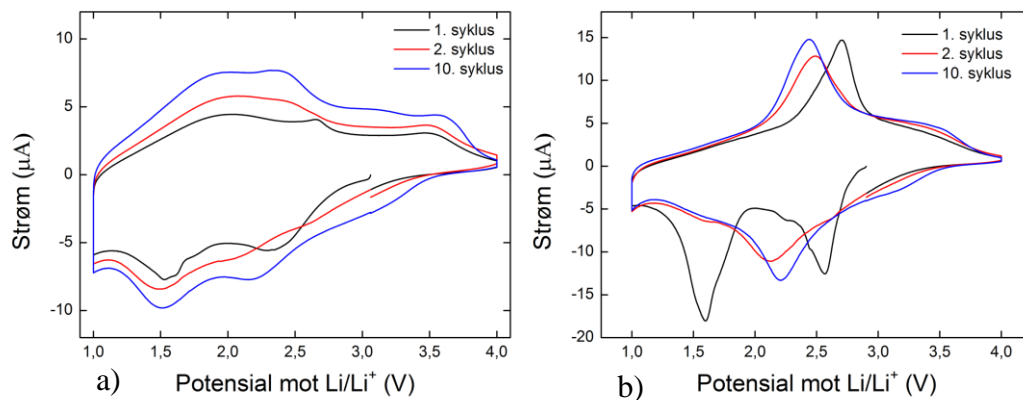


Figur 63: CV-kurver av syklus 1, 2 og 10 av α - MoO_3 . Fire potensialvinduer ble undersøkt, dette er henholdsvis; a) 1 – 4 V, b) 1,5 – 3,5 V, c) 1,8 – 3,5 V, d) 2,5 – 3,5 V.

Figur 63 c) viser α - MoO_3 sykklet i potensialvinduet 1,8 – 3,5 V. Den første syklusen viser tre katodiske og to anodiske reaksjoner. Andre syklus har to katodiske og to anodiske reaksjoner, mens etter ti sykluser er kun en reversibel reaksjon synlig, ved 3 V. Sykling i potensialvinduet 2,5 – 3,5 V er vist i Figur 63 d). Samtlige sykluser viser en katodisk og en anodisk reaksjon. Fra CV-kurvene, i Figur 63, er det klart at redokskjemien til det aktive materialet endres mye mellom hver syklus. Spenningen for den katodiske reaksjonen endres med ca. 0,3 V fra første til andre syklus.

Tynne filmer av β - MoO_3 ble undersøkt med CV i potensialvinduet, Figur 64. β - MoO_3 varmet i 1 time har lave og brede topper. Dette er mest sannsynlig fordi filmen fortsatt er,

hovedsakelig, amorf. Fu *et al.* rapporterte en lignende oppførsel fra CV for amorf $\text{LiFe}(\text{WO}_4)_2$ [112]. Når filmen er amorf vil litiumionene befinne seg i mange forskjellige posisjoner. Alle disse posisjonene vil kreve forskjellige potensialer for å de-/interkalere litiumioner noe som vil gi veldig brede topper. Antall ladninger som reversibelt går inn og ut av systemet øker som funksjon av antall sykluser. Dette kan skyldes at filmen krystalliserer, eller at mengden aktivt materiale som kan delta i den elektrokjemiske reaksjonen øker.

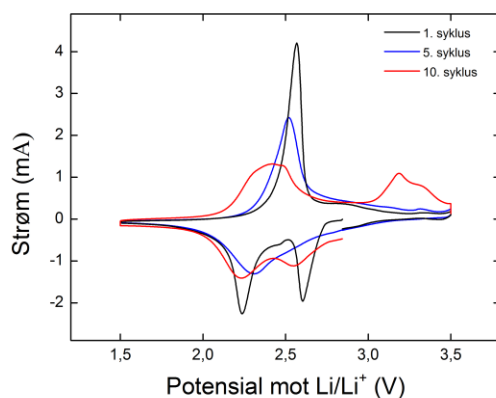


Figur 64: $\beta\text{-MoO}_3$ syklet i potensialvinduet 1 – 4 V. Prøvene ble varmet ved 250 °C i henholdsvis 1 time, a), og 24 timer, b).

$\beta\text{-MoO}_3$ varmebehandlet i 24 timer har to katodiske og en anodisk reaksjon for den første syklusen, Figur 63. Den katodiske reaksjonen ved 2,6 V er borte for den andre syklusen. Ved å sammenligne første og andre syklus er det klart at den katodiske reaksjonen ved 1,6 V forsvinner mens en reaksjon dukker opp ved 2,3 V. Om det er en sammenheng mellom disse toppene er uvisst. Den anodiske reaksjonen, ved 2,5 – 2,8 V, og den katodiske toppen, ved 2,2 – 2,3 V, flyttes mot hverandre og blir mer intense fra andre til tiende syklus. For $\beta\text{-MoO}_3$ varmebehandlet i 24 timer ser det ut til at strukturen blir mer krystallinske ved gjentatt sykling.

12.6.2 Elektrokjemisk karakterisering av bulk α -MoO₃

De elektrokjemiske egenskapene til bulk α -MoO₃ er kjent fra tidligere arbeid [85, 91]. Bulk α -MoO₃ var derfor et godt utgangspunkt for å sammenligne våre resultater med litteraturen, spesielt med tanke på kvalitet på vår katodetape. Syklisk voltametria for α -MoO₃ er vist i Figur 65, henholdsvis første, femte og tiende syklus.

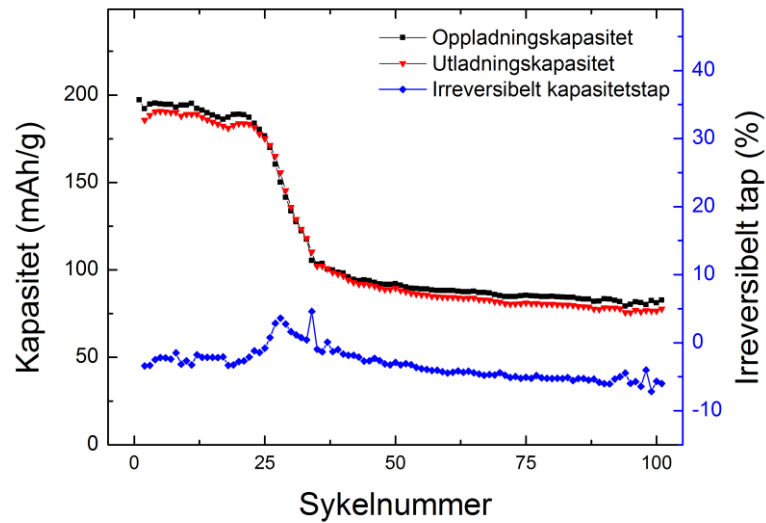


Figur 65: Syklisk voltametria av bulk α -MoO₃ for syklus 1, 5 og 10.

Sammenlignet med Nesper *et al.* er denne CV-kurven lik det de rapporterte [91]. For syklus 1 skjer to katodiske reaksjoner, først ved 2,6 V og så ved 2,25 V. På vei opp i spenning, oppladning, er kun en reaksjon synlig, en anodisk reaksjon ved 2,55 V. Den første syklusen viser at minst en irreversibel reaksjon forekommer. For syklus 5 er det klart at kun en anodisk og en katodisk reaksjon forekommer. For syklus 10 har en reaksjon ved 2,55 og 3,25 V dukket opp. Fra de 10 første syklusene er det klart at flere irreversible prosesser forekommer. Toppene blir også bredere, noe som betyr at reaksjonene skjer over et større spenningsintervall. Dette kan indikere at systemet er utsatt for økte kinetiske hindringer.

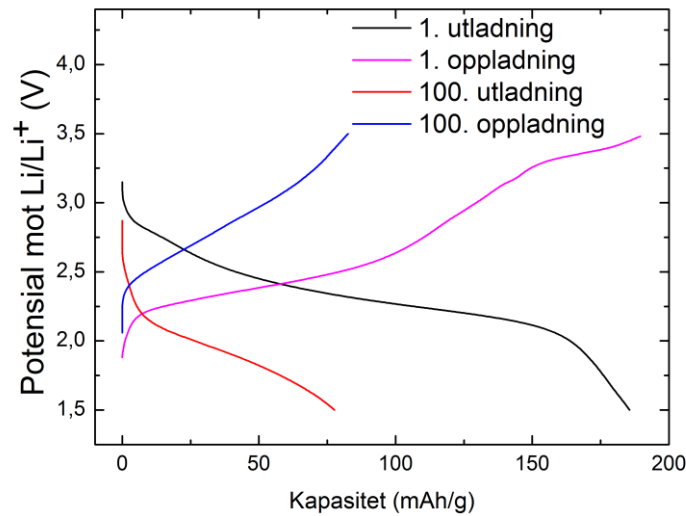
Etter 10 sykluser med CV ble batteriets sykluslevetid undersøkt. En konstant strøm på 1C ble satt og batteriet ble syklet 100 sykluser. Utviklingen av kapasiteten som funksjon av antall sykluser er vist i Figur 66. Siden batteriet allerede hadde blitt syklet 10 sykluser må dette legges på med tanke på sykellevetiden til batteriet. Den spesifikke kapasiteten for

MoO₃ er høy, ca. 180 mAh/g, frem til litt over 20 sykluser. Her er et område der kapasiteten halveres i løpet av få sykluser. Etter degraderingen stabiliseres batteriet ved ca. 80 mAh/g. For MoO₃ skjer med andre ord en kraftig degradering av det aktive materialet og tap av kapasitet.



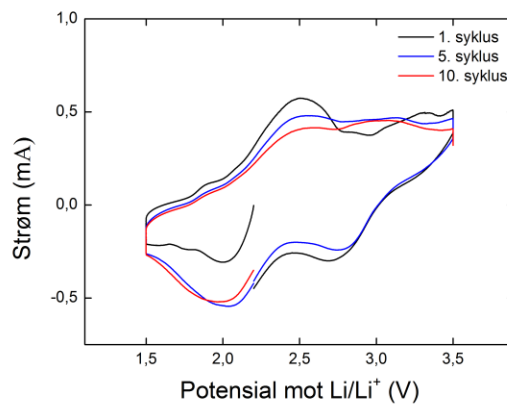
Figur 66: Kapasitet (mAh/g) og irreversibelt tap (%) som funksjon av antall sykluser.

Potensial mot kapasitet er plottet for syklus 1 og 100 fra Figur 66 er vist i Figur 67. Dette plottet viser for hvilke potensial mesteparten av ladningene går inn/ut av materialet. Ofte er platåene mer definerte enn her, men som man også ser av figuren smøres disse ut etter hvert som batteriet lades.



Figur 67: Potensial (V) som funksjon av kapasitet (mAh/g) for syklus 1 og 100.

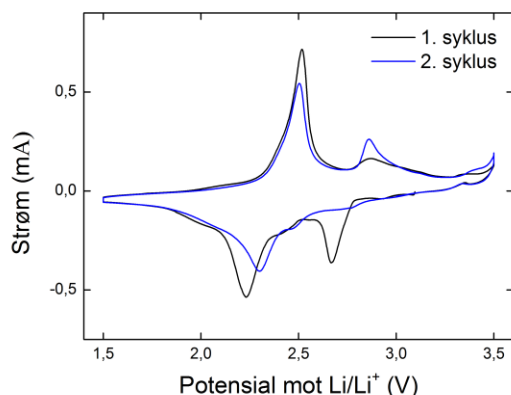
Etter 10 sykluser med CV og 100 sykluser ved 1 C ble batteriet igjen undersøkt med 10 sykluser CV, Figur 68. Toppene er veldig utsmørte med lav strøm selv ved maksimumpunktene. Det er klart at dette ikke er et optimalt batterimateriale.



Figur 68: CV av α -MoO₃ etter 115 opp-/utladninger her for syklus 1, 5 og 10.

12.6.3 Elektrokjemisk karakterisering av MoO₃ nanobelter

Nanobelter av MoO₃ har tidligere blitt rapportert med høy kapasitet [94]. Nanobelter laget i denne oppgaven ble derfor karakterisert elektrokjemisk for å kunne sammenligne våre resultater med publisert arbeid.. Batteriet ble først syklet 2 sykluser ved 0,1 mV/s, CV, presentert i Figur 69. Startspenningen til batteriet var på ~3,1 V, batteriet ble først ladet ut. To katodiske reaksjoner er ved synlige for syklus 1 ved 2,65 og 2,25 V. Under oppladning er det en reaksjon ved 2,5 V etterfulgt av en mindre reaksjon ved 2,9 V.

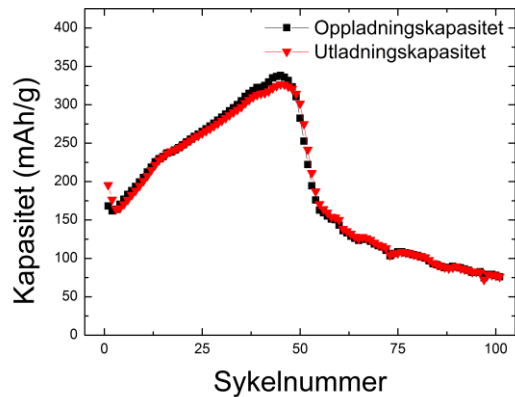


Figur 69: Syklus 1 og 2 fra av MoO₃ nanobelter, CV målt ved 0,1 mV/s.

For andre syklus går færre ladninger inn og ut av materialet sammenlignet med første syklus, Figur 69. Samtlige reaksjoner er svakere, sett bort fra den anodiske reaksjonen ved 2,9 V. Den katodiske reaksjonen ved 2,6 V fra første syklus er ikke reversibel, den er borte i den andre syklusen.

Sykluslevetiden til batteriet ble undersøkt ved galvanostatisk sykling. Batteriet ble ladet opp/ut ved 1 C i 100 sykluser, Figur 70. For batterier er det vanlig at de første syklusene har en høyere kapasitet sammenlignet med de påfølgende sykluser. Dette er forbundet med dannelsen av SEI, solid electrolyte interface [33], noe som sees som kapasitetstap

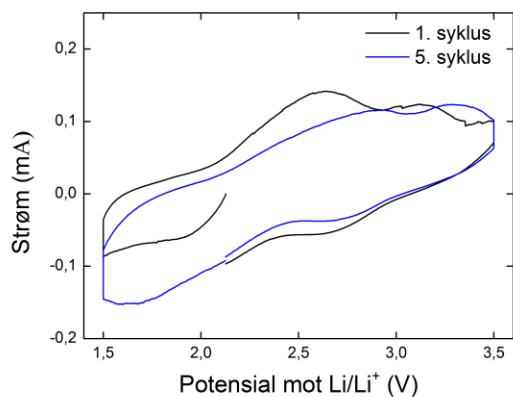
for de to første syklusene. Siden dette batteriet allerede var syklet to sykluser med CV ser denne SEI-formasjonen ut til å strekke seg over ca. 4 sykluser.



Figur 70: Kapasitet (mAh/g) som funksjon av sykelnummer for MoO₃ nanobelter.

Det mest interessante resultatet fra undersøkelsen av sykellivet til nanobeltebatteriet er den veldige økningen i kapasitet. Fra syklus 4 til syklus 45 dobles kapasiteten. Her er kapasiteten svært nære den teoretiske kapasiteten på 372 mAh/g. Dette må bety at det her reversibelt sykles nesten to elektroner per molybdenatom. Problemet er at etter ca. 50 sykluser kollapser systemet totalt. Fra Figur 70 er det klart at noe skjer med batteriet som gjør at det i større og større grad kan reversibelt de- og interkalere mer og mer litiumioner. Så, etter ca. 50 sykluser, skjer noe i cellen som gjør at det dør.

Etter 100 sykluser ble batteriet igjen undersøkt med CV, første og femte syklus er vist i Figur 71. Samtlige reaksjoner skjer over et veldig bredt potensialvindu.



Figur 71: Første og femte syklus etter 100 batterisykluser ved 1 C.

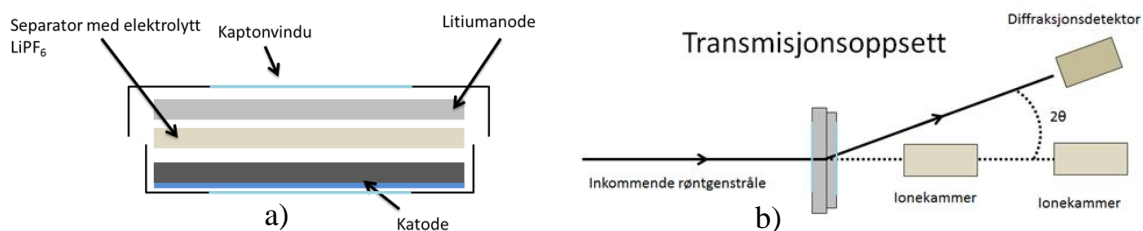
12.7 *In situ* batterikarakterisering ved SNBL BM01, Grenoble, Frankrike

Nanobelter av MoO_3 , både amoniakkbehandlede og ubehandlede, viser eksepsjonell høy kapasitet for et begrenset antall sykluser. *In situ* røntgen- og absorpsjonseksperimenter ble derfor utført med mål om å undersøke degraderingsmekanismene til batteriet. Kjennskap til hva som ødelegger batterimaterialet er helt essensielt hvis man skal ha håp om å gjøre noe med det.

In situ batteriekspirimeter har ikke blitt gjort på forskningsgruppen NAFUMA. Mange praktiske utfordringer måtte løses som celletype, prøveholder, cellekonstruksjon, transportutfordringer og behovet for portabel galvanostat. *In situ* eksperimentet krever også et annet nivå når det kommer til eksperimentplanlegging. Kombinasjonen av flere teknikker gjør at flere hensyn må tas. Kostnaden til slike eksperimenter er også veldig høy. Derfor er det enda viktigere å gjennomføre eksperimentet så optimalt som mulig.

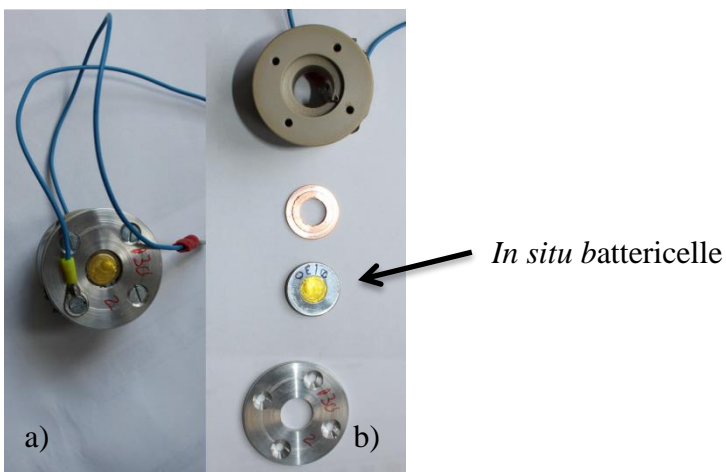
12.7.1 Eksperimentelt oppsett

For å gjøre *in situ* eksperimentene kunne ikke standard knappebattericeller brukes. En *in situ* battericelle må gjøre alle de oppgavene en vanlig battericelle gjør, i tillegg må det være mulig å gjøre målinger på batteriet under sykling. For røntgeneksperimenter er det vanlig å bruke kaptonvinduer på battericellen, Figur 72. Røntgenstrålen kan da interagere med prøven og data samles. All absorpsjon vil komme fra de andre komponentene i cellen nemlig kontakter, katodetape, elektrolytt, separator og anode, ikke cellen i seg selv.



Figur 72: Skisse av *in situ* celle er vist i a). Strålegangen med ionekammer og diffraksjonsdetektor er vist i b).

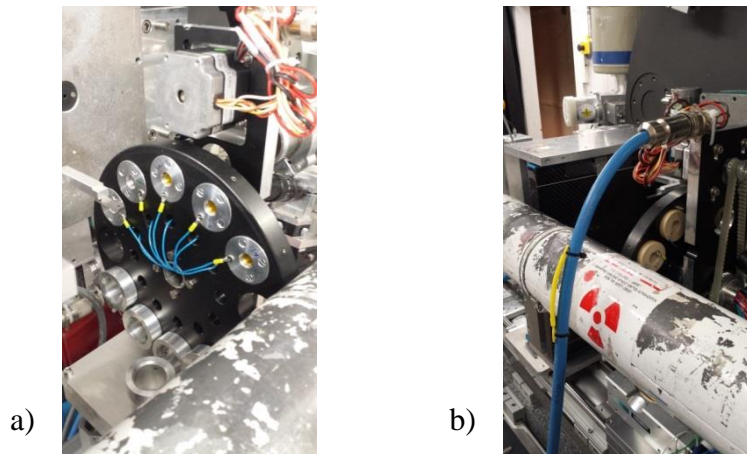
Battericellene som ble kjøpt inn krevde en holder slik at cellene kunne monteres ved strålelinjen. I samarbeid med instrumentverkstedet ved kjemisk institutt ble derfor en holder konstruert, Figur 73. Holderen ble konstruert slik at den lett kunne kobles til BatSMALL probostaten, se blå ledningene Figur 69.



Figur 73: Celleholder satt sammen, a), og demontert, b).

Holderne ble plassert i prøverevolveren og linjert med overflaten på plateholderen, Figur 74. Ved å linjere holderne med platen kunne en prøve opplinjeres, med tanke på detektoravstand, og denne opplinjeringen ble så brukt for de resterende prøvene i holderen. Det var med andre ord ikke nødvendig å linjere opp mer enn en prøve i revolveren.

To teknikker kan brukes for den elektrokjemiske syklingen, CV eller GV. Fordelen med CV er at man da har full kontroll på hvor lang tid en syklus tar, man trenger ikke å gjøre noen antagelser. Ulempen er at reaksjonene relativt sett blir en mindre tidsmessig del av målingen. For GV må man anta massen. Grunnet usikkerheten ved masseutveining i syntesestegene av tapen er det vanskelig å beregne den eksakte strømmen som trengs for å lade batteriet i løpet av en bestemt tidsperiode. Fordelen til GV er at reaksjonene relativt sett er en mye større del av målingen. Spenningen endres raskt frem til reaksjonene starter, og så vil reaksjonshastigheten være direkte avhengig av mengden strøm som sendes inn. Valget falt derfor på GV siden dette ville gi mer tid til å måle selve reaksjonene.



Figur 74: Prøveevolver med prøveholdere med battericeller. Beamen kommer mot fotografitt i bilde a). Den svarte platen i bilde b) er 2D-detektoren.

Det ble satt som mål at en opp-/utladning skulle bli utført ved C/10. Ingen av batteriene ble ladet raskere enn dette, noen batterier ble ladet noe saktere. Tre batterier ble målt simultant, målesekvensen var som følger:

- Diffraksjonsdata
- XANES
- EXAFS

Diffraksjon ble først målt for samtlige prøver, så XANES av alle prøvene og til slutt EXAFS av alle prøvene. Denne sekvensen ble repetert kontinuerlig. En sekvens tok ca. 15 minutter. En fullstendig måling av batteriene var med andre ord gjort etter 45 minutter. Det ble lagt inn en times hold mellom utladning og oppladningen for å sikre at batteriet ble målt også i ytterpunktene.

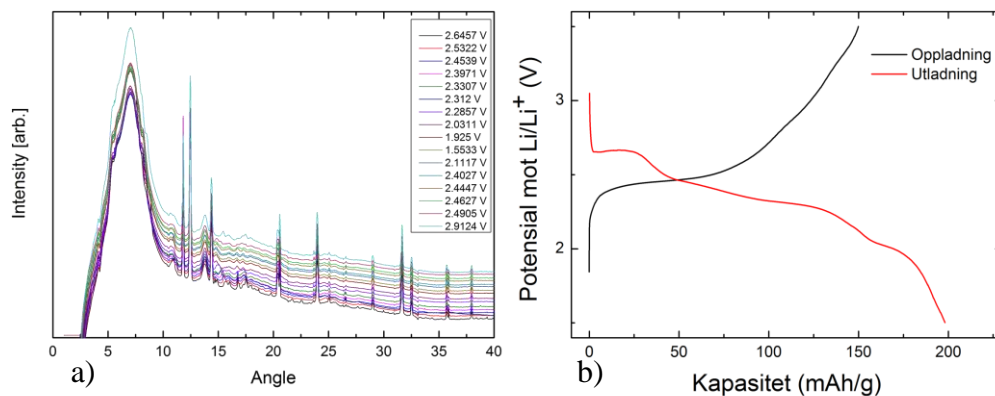
12.7.2 *In situ* røntgenkarakterisering av bulk α -MoO₃

Bulk α -MoO₃ ble undersøkt med *in situ* røntgenkarakterisering. Batteriet ble syklet med konstant strøm på C/10. XANES-, EXAFS- og diffraksjonsopptak ble utført sekvensielt.

For *in situ* diffraksjonsmålinger av battericeller er det en utfordring at samtlige komponenter (aluminiumkontakt, litumanode og casing) i cellen sprer røntgenstrålen.

Figur 75 a) viser diffraktogrammet av battericellen. Det aktive materialet sprer lite sammenlignet med de andre komponentene. En veldig bred refleks er synlig helt opp til ca. 10° . Denne refleksjonen skjærer for flere av α - MoO_3 -refleksene. De karakteristiske refleksene til aluminium er også veldig intense.

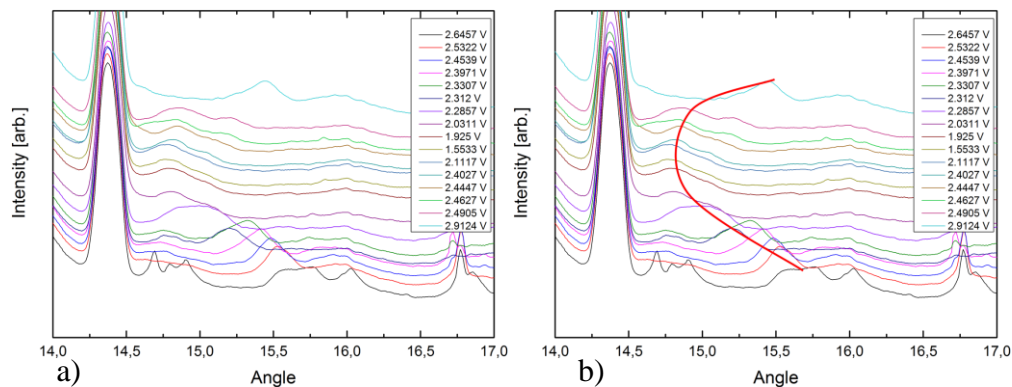
Fra den galvanostatiske syklingen er det tre platåer ved utladning og et platå ved oppladning, Figur 75 b). Platået ved 2,6 V, under utladning, er forbundet med irreversibel interkalering av litiumioner. Dette platået er derfor ikke synlig ved oppladning. Rundt 2,4 V er platået for den reversible de-/interkaleringen av litium. Under utladning er også et platå rett under 2 V synlig, dette er forbundet med dannelsen av SEI. Utladningskapasiteten er 200 mAh/g mens oppladningskapasiteten er 150 mAh/g.



Figur 75: Diffraktogrammer av første syklus for bulk α - MoO_3 .

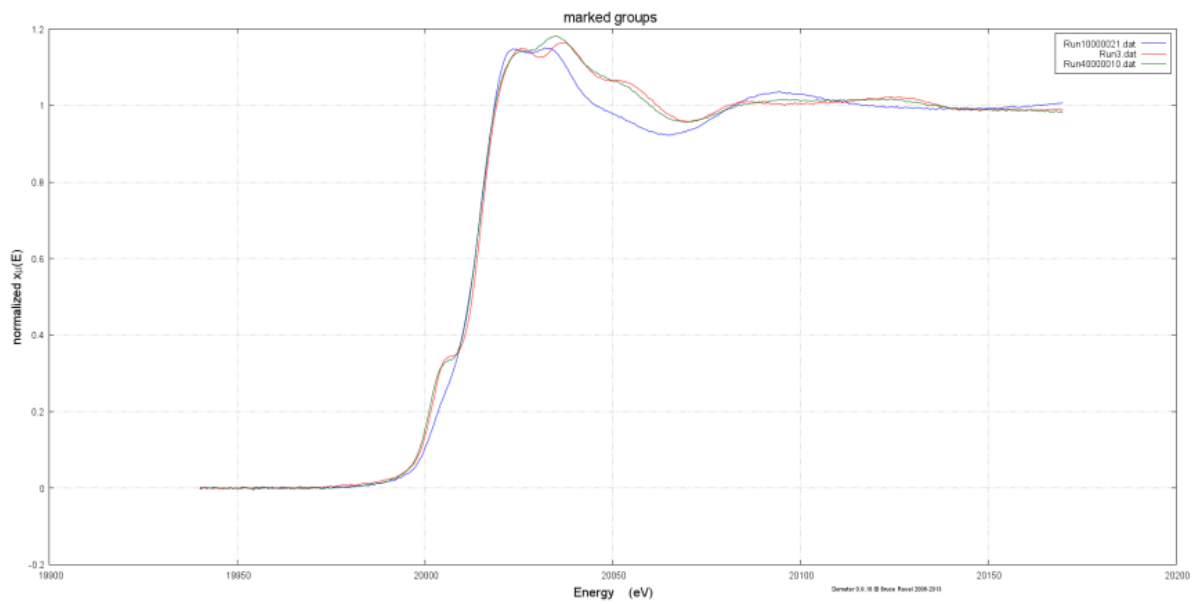
Battericellen ble undersøkt med diffraksjon ved en rekke spenninger for den første syklusen, Figur 76 a) og b). (002)-refleksjonen starter på litt over $15,5^\circ$ for så å bevege seg mot lavere vinkel ved utladning, dette er markert med den røde streken i Figur 76 b). Under utladning vil litiumionene interkaleres inn i α - MoO_3 -strukturen. Litiumionene tar plass og dette vil øke avstanden mellom planene i α - MoO_3 -strukturen. Ved oppladning tas litiumionene ut igjen, planavstanden minker noe som observeres ved at refleksjonen beveger seg mot høyere vinkel.

Diffraktogrammet merket svart, den nederste linjen i Figur 76, er et opptak av batteriet før syklingen ble startet. Tre reflekser er synlig mellom 14,5 og 15° og tre reflekser er synlig mellom 15,5 og 16° som alle hører til α - MoO_3 -fasen. Refleksene mellom 14,5 og 15° samt refleksene ved 16° forsvinner umiddelbart etter at syklingen har startet. Dette er i direkte sammenheng med at langstrakt orden, krystalliniteten, degraderes. Kun (002)-refleksene overlever den første syklusen.



Figur 76: Diffraktogrammer av første syklus for α - MoO_3 -batteriet. Den røde streken, b), viser hvordan posisjonen til (002)-refleksene endres ved de-/interkalering av litium.

Absorpsjonsspekter av bulk α - MoO_3 før syklings (rød), helt utladet (blå) og oppladet igjen (grønn) er vist i Figur 77. Absorpsjonskanten forandres ved syklings. MoO_3 er kjent for å ha en karakteristisk forkant på absorpsjonskanten. For MoO_2 er ikke denne kanten lenger synlig. Kvalitativt er det derfor klart at denne forandringen, ved ca. 20 000 eV, viser reduksjon og oksidasjon mellom Mo^{6+} og Mo^{4+} .



Figur 77: Røntgenabsorpsjonsspekter av bulk α - MoO_3 før sykling (rød), helt utladet (blå) og oppladet igjen (grønn).

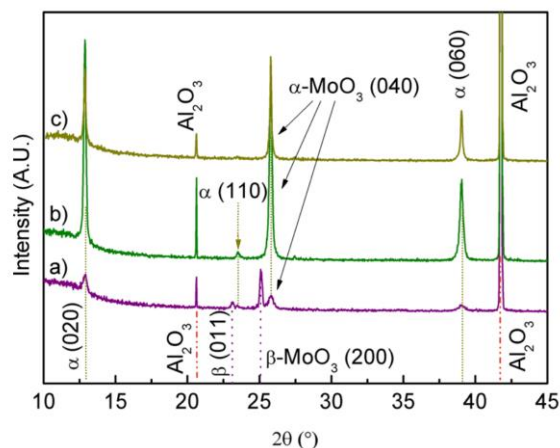
13. Diskusjon

Hovedmålet med eksperimentene i del II av denne masteroppgaven var å undersøke nanobelter av MoO_3 med *in situ* røntgenabsorpsjon og – diffraksjon. Det ble tatt utgangspunkt i krystallisering av alpha- og beta-tynnfilm. Videre skulle bulk alpha- og beta- MoO_3 identifiseres for til slutt å produsere nanobelter. Et viktig poeng var å undersøke de elektrokjemiske egenskapene til de forskjellige systemene (tynnfilm, bulk og nanobelter).

13.1 Syntese og krystallisering av $\beta\text{-MoO}_3$ tynnfilm og bulk

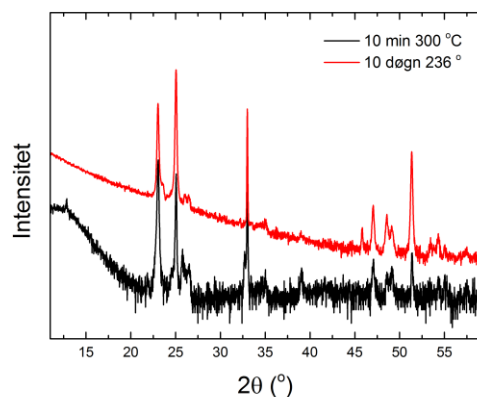
For å få en bedre forståelse av krystallsystemet til MoO_3 ble dette prosjektet startet med mål om å produsere β -fasen. Amorfe tynnfilm av MoO_3 , deponert med ALD, var utgangspunktet for krystalliseringsstudiet. Videre er de elektrokjemiske egenskapene til disse tynnfilmene interessante.

Amorft MoO_3 har tidligere blitt rapportert deponert med ALD [96]. I samme arbeid ble tynnfilmen varmet og α - og β -fasen identifisert. Her ble ikke fasen $\beta\text{-MoO}_3$ krystallisert, Figur 78: Diffraktogram av α - og $\beta\text{-MoO}_3$ fra Diskus arbeid [97]. Dette ble derfor satt som et mål i denne oppgaven. Amorfe tynnfilm ble varmet i RTP til forskjellige temperaturer og ved forskjellige oppvarmingshastigheter. Oppvarming til 300 °C resulterte i en blanding av alpha- og beta-fasen. Denne temperaturen var med andre ord så høy at α -fasen hadde begynt å krystallisere. Oppvarming til 500 °C ga α -fasen, i godt samsvar med tidligere rapporter [96, 97], Figur 78.



Figur 78: Diffraktogram av α - og β -MoO₃ fra Diskus arbeid [97].

Ved å utføre flere *in situ* krystalliseringsstudier ble det klart at den amorfe MoO₃ tynnfilmene startet å krystallisere ved ca. 220 °C, Figur 49. Fra dette ble det besluttet å plassere filmen i en forhåndstemperert rørovn målt til 236 °C. Prøver ble varmebehandlet over forskjellige tidsrom; 1 døgn og 10 døgn. En sammenligning mellom utgangspunktet for krystallisering av β -MoO₃, som var 300 °C i RTP, og hva som endte som den mest faseren β -MoO₃ er vist i Figur 79. Det var ikke mulig å krystallisere faseren β -MoO₃ i RTP, α -refleks ved bl.a. 12,5 °, og en bred amorf refleks er synlig opp til 20 °C. Ved lengre varmebehandling og ved lavere temperatur var det mulig å krystallisere en tilnærmet faseren β -MoO₃. Refleksene ved høyere vinkel er også tydeligere for prøven som var varmebehandlet i 10 døgn.



Figur 79: Sammenligning mellom varmebehandlet tynnfilm av MoO_3 . Opptaket

For å syntetisere bulk $\beta\text{-MoO}_3$ ble flere synteser undersøkt basert på tidligere publikasjoner. Freedmans syntese var den første som ble undersøkt, den ga $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$. Det er umulig å produsere $\beta\text{-MoO}_3$ fra denne fasen da den ved lav temperatur, ca. $90\text{ }^\circ\text{C}$, dehydrerer og danner $\alpha\text{-MoO}_3$. $\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ er det eneste materialet som kan krystalliseres til $\beta\text{-MoO}_3$. Både utfellingsreaksjon fra $\text{Na}_2\text{MoO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ og HClO_4 og ionebyttesyntese ga dihydratet. Ved å varme det amorf pulveret fra ionebyttesyntesen lot det seg gjøre å danne bulk $\beta\text{-MoO}_3$, Figur 54: Diffraktogram av $\beta\text{-MoO}_3$ etter 1 time i $\text{O}_{2(\text{g})}$ -strøm ved $300\text{ }^\circ\text{C}$ sammenlignet med publisert $\beta\text{-MoO}_3$ -diffraktogram [84].

13.2 Elektrodetape for elektrokjemisk karakterisering av pulver

Kontroll over katodetape er essensielt når man undersøker elektrokjemiske egenskaper til materialer. Tapens oppgave er enkel; den skal være en god elektronisk leder, den skal holde det aktive materialet på plass, slik at det ikke går ut i elektrolytten, og den skal sørge for god kontakt til elektroden.

Det ble tatt utgangspunkt i en tapesyntese basert på aceton som løsemiddel og HFP-PVDF som bindemiddel. Denne syntesen viste seg ikke å være ideell for MoO_3 -systemet. Tapen ble ikke deponert på en elektrisk ledende folie. For tape av MoO_3 nanobelter var

dette en stor ulempe, siden nanobelteene festet seg til det den tørket på. Bulk α -MoO₃ dannet en slags «pannekake» som kunne håndteres etter tørking, noe som var umulig for nanobelteene. Et av målene i oppgaven var også å reprodusere elektrokjemisk testing av MoO₃ rapportert av Nesper *et al.*. I Nespers arbeid ble NMP brukt som løsemiddel og PVDF brukt som bindemiddel. Av disse grunnene ble det besluttet å bytte tapesyntese.

Bytte av slurrsyntese ga bedre og mer reproducerbare resultater. Her er noen viktige endringer fra metode 1 til metode 2 (beskrevet i resultater):

- Bruk av NMP og PVDF.
- Turborører for homogenisering.
- Bruk av metallfolie (Cu, Al) som slurrien deponeres på.
- Doktorblade for reproducerbar tykkelse
- Tørking av tape i vakuumovn

Tørking av katodetape er helt essensielt for et godt resultat. Hvis fuktighet er til stede vil uønskede reaksjoner skje i battericellen. Vann som reagerer med elektrolytten, LiPF₆, vil danne HF. En annen utfordring er cellepotensialet til vann. Hvis vann er tilstede i en elektrokjemisk celle vil det elektrolysere og danner H₂(g) og O₂(g). Hvis cellepotensialet er innenfor stabilitetsvinduet til vann, er ikke dette et problem [113]. For cellene laget i dette arbeidet er ikke dette tilfellet. Tørkeprosessen er derfor viktig for å minimere mengden vann i systemet. Eventuelle rester av NMP vil også fordampe.

13.3 Elektrokjemisk karakterisering – hjemmelab

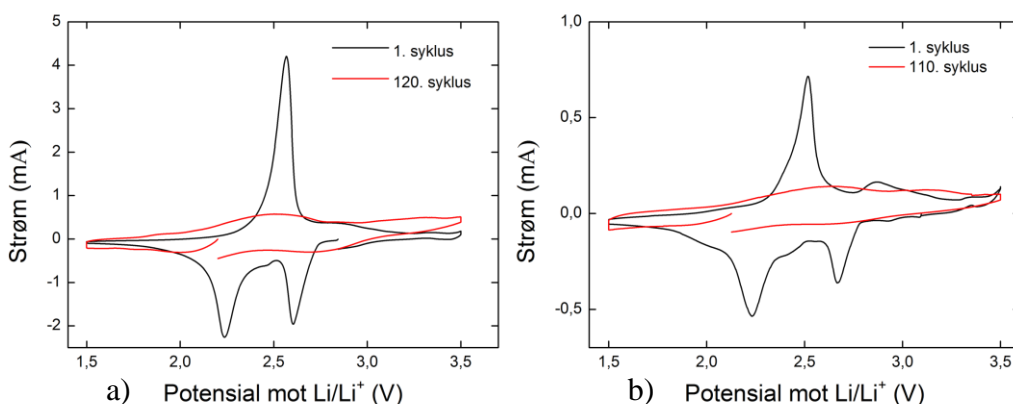
Elektrokjemisk karakterisering ble utført på bulk α -MoO₃, tynnfilm α - og β -MoO₃ samt nanobelteer av MoO₃. Alle materialene ble undersøkt med syklisk voltammetri. Dette ble gjort med mål om å undersøke sammenlignende redoksreaksjonene som foregår i de ulike systemene. Syklingslevetiden ble også undersøkt, men kun for bulk α -MoO₃ og nanobelteer.

Samtlige bulk α - og nanobelteprøver viser et reversibelt redokspar. En katodisk reaksjon ved ca. 2,3 V og en anodisk reaksjon ved 2,5 V. Samtlige celler har også en irreversibel

katodisk reaksjon ved 2,7 V for den første utladningen. Tynnfilmene har i tillegg en irreversibel katodisk reaksjon ved 1,6 V. Den katodiske reaksjonen ved 2,7 V er blitt rapportert å komme fra litiumioner som irreversibelt går inn i MoO_3 . Mengden reversibelt litium som interkaleres er $0,1 < x < 1,5$ per molybdenatom, Li_xMoO_3 [91, 114].

Tynnfilmene samt bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ ble syklet 10 sykluser med CV, mens nanobeltene kun ble syklet to. En sammenligning mellom utviklingen til CV er derfor vanskelig for nanobeltene, men mellom tynnfilm og bulk er dette mulig. Felles for begge er at redokstoppene blir bredere ved økende antall sykluser, sett bort i fra beta-tynnfilm. Dette har tidligere blitt rapportert som degradering av krystallstrukturen, en overgang fra krystallinsk til amorf. Denne forbredningen av refleksene ser ut til å foregå i større grad for bulk enn for tynnfilm.

Fra galvanostatisk sykling, Figur 66, er det også klart at en strukturell forandring skjer ved gjentatt sykling. For første utladning er det mulig å se platå ved 3,2 og 2,3 V. Dette er de samme reaksjonene som nevnt fra CV-undersøkelsene ved samme potensial, Figur 65. Etter 100 sykluser er kapasiteten redusert betraktelig og platåene er i all hovedsak borte. Batteriet ble, etter 100 sykluser ved 1 C, undersøkt med CV. Ved å sammenligne CV for syklus 1 og 120 er det klart at det aktive materialet har degradert kraftig, Figur 80 a). Mengden aktivt materiale er kraftig redusert, en passivering har skjedd, og toppene er blitt veldig brede. Tidligere har det blitt antatt av den ikke elektrokjemisk aktive fasen Li_2MoO_4 dannes og er med andre ord hovedgrunnen til degraderingen av det aktive materialet [91, 114].



Figur 80: Syklus 1 og 120. for bulk α -MoO₃, a), og syklus 1 og 110 for nanobelter.

Med tanke på degradering er det også klart at bulk α -MoO₃ har en kraftig reduksjon i kapasitet mellom syklus 25 og 30, Figur 66. Her halveres kapasiteten i løpet av få sykluser. I størrelsesorden er dette ikke ulikt den kraftige degraderingen av nanobelte etter ca. 50 sykluser, Figur 70. Degraderingsmekanismene til bulk og nanobelte kan ha samme opphav.

Sammenlignet med tynnfilm degraderes bulk α -MoO₃ raskere. Dette kommer mest sannsynlig av at partikler mye enklere deles opp, sammenlignet med filmen. For bulk oppstår en katodisk reaksjon ved 2,55 V og en anodisk reaksjon ved 3,2 V, dette skjer ikke for tynnfilmen. Opphavet til dette redoksparet er uvisst, det har heller ikke latt seg gjøre å finne noe tilsvarende i litteraturen.

En sammenligning mellom CV for syklus 1 og 110 er vist for nanobelte i Figur 80 b). I likhet med bulk degraderes også nanobelte, og CV etter over 100 fullførte sykluser er mye av det aktive materialet ikke lenger elektrokjemisk aktivt.

For tynne filmer ble forskjellige potensialvinduer undersøkt, Figur 64. Vinduet mellom 1,5 og 3,5 V er det vinduet som helt klart gir sykling med minst irreversibelt tap. Det er også interessant at ved å sykle mellom 1,8 og 3,5 V blir redoksparet rundt 3 V langt mer markant. β -MoO₃ ble syklet mellom 1 og 4 V, Figur 64, og var langt mer stabil i dette potensialvindu sammenlignet med α -MoO₃ syklet i samme vindu.

Varigheten av krystalliseringen til β -fasen var helt klart viktig for å få en så krystallinsk film som mulig (se over). Forskjellen i filmkrystallinitet kommer også veldig klart frem i syklingen av β - MoO_3 . Filmen varmebehandlet i 1 døgn fikk veldigveldig mye smalere redokstopper. Dette har en direkte sammenheng med at posisjonene litium interkaleres inni MoO_3 -strukturen er langt mer definert. Litium vil da de-/interkaleres over et langt mindre potensialvindu sammenlignet med en struktur som har mindre definerte posisjoner.

Eksperimentene på hjemmelabben ble i tillegg til å bekrefte kvaliteten på elektrodetapen, også brukt til å bygge erfaring med tanke på cellekonstruksjon og den faktiske elektrokjemiske testingen som skulle bli utført i Grenoble. Arbeidet med nanobelte bekreftet at også vi var i stand til å produsere nanobelte, lage elektrodetape, konstruere celle og reprodusere data tidligere produsert. Dette var viktig med tanke på *in situ* eksperimentene som skulle gjennomføres.

13.4 *In situ* batteri synkrotronkarakterisering

Ved å kombinere elektrokjemisk karakterisering med *in situ* diffraksjons- og absorpsjonsstudier er det mulig å hente ut langt mer informasjon sammenlignet å gjøre de hver for seg. Alternativet vil være å åpne opp batteriet etter sykling for så å gjøre disse målingene. Da er det ikke lenger mulig å hente ut informasjon om hva som faktisk foregår i batteriet under bruk, og det er her den store fordelen med *in situ* studier er.

En stor utfordring med *in situ* studier er det eksperimentelle oppsettet. I dette arbeidet ble en *in situ* battericelle brukt. I tillegg til å gjøre alle oppgavene en battericelle gjør, blant annet god kontakt og forsegling av cellen, må *in situ* cellen være konstruert på en måte som tillater at røntgenstråler kan gå igjennom batteriet med minimal påvirkning fra cellen. Den innkjøpte cellen brukt i dette arbeidet viste seg og ikke å være optimal.

Kaptontape ble brukt som vindu før røntgenstrålen. I den kommersielle cellen var kaptontapen belagt med en tynn film. Det er ikke kjent hva denne filmen er, mest

sannsynlig en transparent leder, men det er klart at den er opphavet til den veldig brede refleksjonen opp til ca. 10 °, Figur 75. Flere forsøk ble gjort med mål om å konstruere egne celler. Disse hadde ikke denne brede refleksjonen, men kontakten mellom batterihuset og elektrodene var dessverre for dårlig til at disse kunne brukes.

In situ cellene må være stabile. Kaptonfolien som brukes som vindu er ikke like stabil mot det kjemiske miljøet inne i cellen sammenlignet med et komplett stålhus. Et viktig aspekt er derfor hvor lenge en slik celle er representativ for systemet. Cellene brukt i dette arbeidet ble konstruert rett før avreise. Tog ble brukt som transportmiddel for å minimere stress på cellen med tanke på trykkforandringer (f.eks ved en flyreise). Nøytralspenningen ble målt før avreise og ved ankomst. Spenningen var ikke forandret og det ble derfor konkludert med at cellene fortsatt var stabile.

Kaptonfolien og hvordan denne er festet er akilleshælen til *in situ* cellene. En mulighet er å bytte ut kaptonfolien med aluminium eller kobberfolie. Sammenlignet med kapton vil disse metallfoliene være langt mer stabile. Ulempen er at metallfoliene, særlig av kobber, vil absorbere mye av røntgenstrålen. Ved en høyintensitetsstrålelinje kan allikevel dette være et fullgodt alternativ.

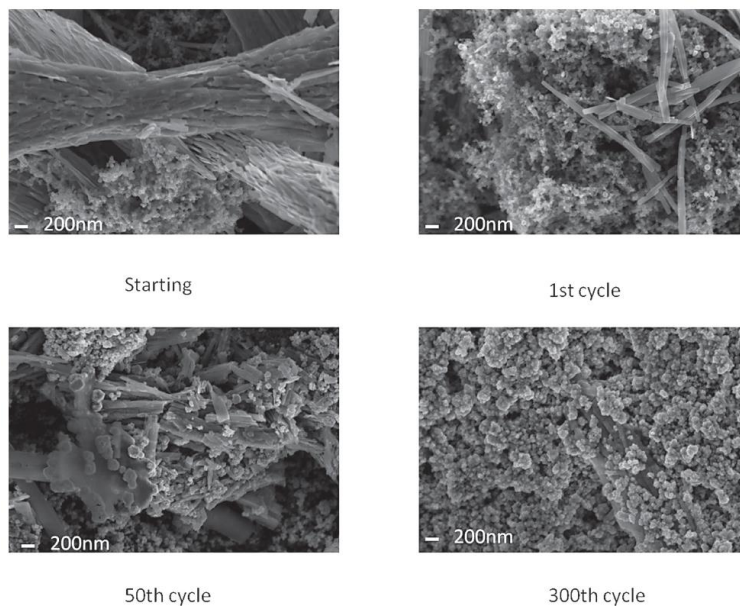
For å oppsummere resultatene av de utført *in situ* eksperimentene så var de vellykkede. Vi klarte å gjennomføre eksperimentene, noe som i seg selv er lovende for videre arbeid på dette området. Slike eksperimenter krever erfaring, og det er ingen tvil om at videreutviklingen av *in situ* cellen er en sentral del for videre eksperimenter innenfor dette feltet.

13.5 Degradering av MoO₃

Fra diffraksjonsdataene viste samtlige målinger at materialet blir amorft. Dette gjaldt både bulk α -MoO₃ samt nitrerte og unitrerte nanobelter. I løpet av første syklus var samtlige av de svakere refleksene borte og intensiteten til de mest intense refleksene var kraftig redusert. Etter 10 sykluser var det ingen tegn til langstrakt orden.

Forbredningen av refleksene i CV, eksempelvis i Figur 65, viste at den langstrakte ordenen i form av krystallinitet i materialet ble borte ved økt antall sykluser. Dette er i samsvar med resultatene fra *in situ* studiene. Det overraskende fra *in situ* studiene er at tape av langstrakt orden skjedde mye raskere enn hva man kunne få inntrykk av fra CV. *In situ* undersøkelsene viste også at det amorfe $\text{Li}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_3$ som dannes viser utmerket kapasitet opptil et visst antall sykluser. Noe må med andre ord skje i batteriet som resulterer i den kraftige degraderingen.

Tidligere har det blitt rapportert, fra *post mortem* analyse, at noe deponeres på MoO_3 under sykling. Ved påfølgende sykling, se Figur 81, deponeres mer og mer materiale på overflaten av det aktive materialet (MoO_3). Nesper *et al.* beskrev det deponerte materialet som en polymer bestående av dekomponert elektrolytt og SEI, kjemisk analyse ble utført med EDX (energioppløst røntgenspektroskopi, SEM). Før sykling befinner nanobelte seg i agglomerater. Beltene løser seg fra å være i agglomerater og de nye tilgjengelige overflatene står derfor for den økte kapasiteten. Når polymerlaget når en viss tykkelse er litiumionene ikke lenger i stand til å bevege seg inn og ut av materialet. Dette er grunnen til kapasitetstapet [6].



Figur 81: SEM-bilder av nitrerte nanobelter av MoO₃. Bildene er av startmaterialet, nanobelter etter 1 syklus, 50 sykluser og 300 sykluser [6].

Ved å sammenligne kapasitetsutviklingen til bulk, nanobelter og nitrerte nanobelter av MoO₃ er det klart at alle disse tre systemene opplever et kraftig kapasitetstap etter x antall sykluser. Bulk α -MoO₃ har den korteste sykluslevetiden mens nitrerte nanobelter har lengst. Resultatene fra *in situ* karakteriseringen viste at alle disse, (bulk, nanobelter og nitrerte nanobelter), strukturen blir veldig raskt amorf. Kapasitetstapet de første syklusene kan, i tillegg til SEI-formasjon, skyldes at materialene går fra å være krystallinsk til amorf. Ved påfølgende sykling deponeres materiale på det aktive materialet, i henhold til Nespers rapporter, og gir den økte kapasiteten.

Arbeidet med elektrokjemisk karakterisering i denne oppgaven kan ikke komme med noe svar i forhold til degraderingsmekanismer. Allikevel er det å merke seg at tynnfilmene ikke ser ut til å ha samme grad av degradering sammenlignet med bulk og nanobelter. Fra *in situ* karakteriseringen er det klart at langtrekkende orden forsvinner. Den amorfe fasen viser gode syklingsevner. Dette er ikke mekanismen for degradering. Passiveringen av det aktive materialet, beskrevet av Nesper *et al.* [6], er fortsatt den beste forklaringen.

14. Konklusjon

I del II av denne oppgaven har molybdentrioksid blitt syntetisert og karakterisert. MoO_3 har to kjente faser, α og β . I dette arbeidet er begge faser blitt syntetisert og studert, som tynne filmer og som bulk pulver. Videre har nanobelter og nitrerte nanobelter blitt syntetisert. Samtlige faser (unntatt bulk β - MoO_3), inklusive prøver med sterkt ulike morfologier, har blitt elektrokjemisk karakterisert. Videre har bulk α - MoO_3 , nanobelter og nitrerte nanobelter blitt studert *in situ* med synkrotronstråling.

Amorfe tynne filmer ble deponert med ALD. Flere studier ble så utført for å finne krystalliseringstemperaturen til den meta-stabile β - MoO_3 fasen. $236\text{ }^\circ\text{C}$ ble funnet som en egnet temperatur denne krystalliseringen (β).

To synteseruter for produksjon av bulk β - MoO_3 fase ble benyttet. Ved å varme opp $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dekomponeres denne topokjemisk under krystallisering av β - MoO_3 .

Nanobelter av MoO_3 ble syntetisert og karakterisert med diffraksjon og elektrokjemi. Modellering av pulverdiffraktogrammene vist at pakkingen av de todimensjonale MoO_3 -lagene i nanobeltene var tilfeldig, mens de har et ordnet mønster i krystallinsk α - MoO_3 . Den tilfeldige pakkingen ga utslag i diffraktogrammet som asymmetriske reflekser, forbredning av reflekser og totalt fravær av enkelte reflekser.

In situ røntgenabsorpsjon og – diffraksjonstudier ble utført ved SNBL BM01, Grenoble, Frankrike. Hovedmålet var å identifisere degraderingsmekanismer i nitrerte nanobelter av MoO_3 . Dette lot seg ikke gjøre innen rammen av tilgjengelig stråletid. Allikevel viste undersøkelsene at det aktive batterimaterialet veldig raskt blir amorf, og allerede i løpet av en syklus var nesten samtlige reflekser i diffraktogrammet borte.

15. Videre arbeid

Krystallinitet og elektrokjemiske egenskaper har blitt undersøkt i molybdentrioksidsystemet, MoO_3 . Det overordnede målet med dette arbeidet var å identifisere degraderingsmekanismer til nitrerte nanobelter av MoO_3 med *in situ* synkrotronkarakterisering. Selv om eksperimentet ble gjennomført med suksess, lot det seg ikke gjøre å identifisere noen entydige degraderingsmekanismer innen rammen i masteroppgaven.

Krystalliseringsstudier av tynn filmer viste seg meget vellykket. En videreføring av dette synes aktuelt, spesielt for å studere kinetikken til krystalliseringen av $\beta\text{-MoO}_3$. På samme vis kan mekanisme for omdanning til $\beta\text{-MoO}_3$ være vel verdt å studere.

Spørsmålet om degraderingsmekanismene i MoO_3 er fremdeles åpent. Dette er definitivt viktig å avklare siden MoO_3 viser høy kapasitet sammenlignet med dagens «state-of-the-art» batterimaterialer. Forskningsgruppen har mye velegnet avansert karakteriseringsutstyr og god tilgang til synkrotronstråling ved ESRF, Grenoble. Utfordringen ligger i både det eksperimentelle, hvorledes kunne ha en skarp metode som vil kunne gi en mest mulig entydig svar. Opplagt vil in-situ studier være viktig. Men samtidig må man kunne studere reaksjonene på partiklene med god romlig oppløsning. Her kan tynnfilm-prøver være gode modell-systemer og man unngår problemene med mer udefinerte nanopartikler i bulk-batterier.

Noe må opplagt skje i batteriet som gjør at systemet kollapser elektrokjemisk. Dette lot seg ikke identifisere med røntgenabsorpsjon og – diffraksjon på nåværende stadium. Imidlertid bør man nå høste av erfaring og innsikt og konstruere ennå mer skarp eksperimenter med egnede modellmaterialer. Kanskje kan røntgen fotoelektron-spektroskopi brukes til å undersøke overflatereaksjoner. Uansett bør post-mortem analyser utføres i stor grad. Dette kan gi nye svar.

16. Etterord

Arbeidet i denne masteroppgaven har vært todelt. Del I har et fokus på atomlagsdeponering av litiumholdige filmer, mens del II har innebær utvikling av utstyr og gjennomføring av *in situ* synkrotronkarakterisering av batteriet. Disse to delene har begge hatt som mål å utvikle dagens batteriteknologi, og kanskje kan resultater fra begge delene nettopp muliggjøre dette.

De elektrokjemiske egenskapene til LiAlO_2 -belagt TiO_2 viste seg å stabilisere elektroden ved lave potensialer mot Li/Li^+ . Polarisasjonen i batteriet økte også, hvilket er negativt. Dog kan dette kanskje løses ved bruk av langt tynnere filmer.

Det ble forsøkt å identifisere degraderingsmekanismene til MoO_3 -elektroder i litiumbatterier, emn disse lot seg dessverre ikke identifisere. Litium-ALD er kanskje en mulighet for stabilisering av nettopp disse elektrodene. Hvis MoO_3 belegges med tynne belegg av ionisk ledende materialer, vil dette kunne muliggjøre økt stabilitet til elektrodene.

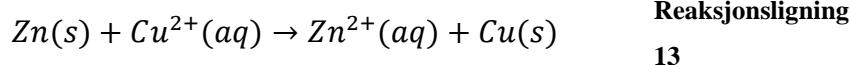
Belegning av MoO_3 -elektroder har vært diskutert i under arbeidet med denne oppgaven, men det har ikke blitt realisert. Kanskje er nettopp dette en mulig løsning på degraderingen i MoO_3 -baserte batterier.

Fremtiden vil forhåpentligvis åpne for svar.

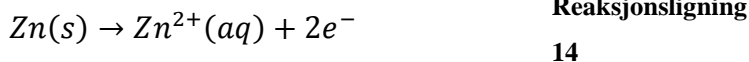
Vedlegg I

Redoksreaksjon og Daniellcellen

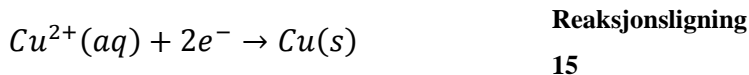
Redoksreaksjon er et sentralt begrep innen elektrokjemi. Redoks er en forkortelse av ordene reduksjon og oksidasjon. En typisk redoksreaksjon er vist i Reaksjonsligning 13:



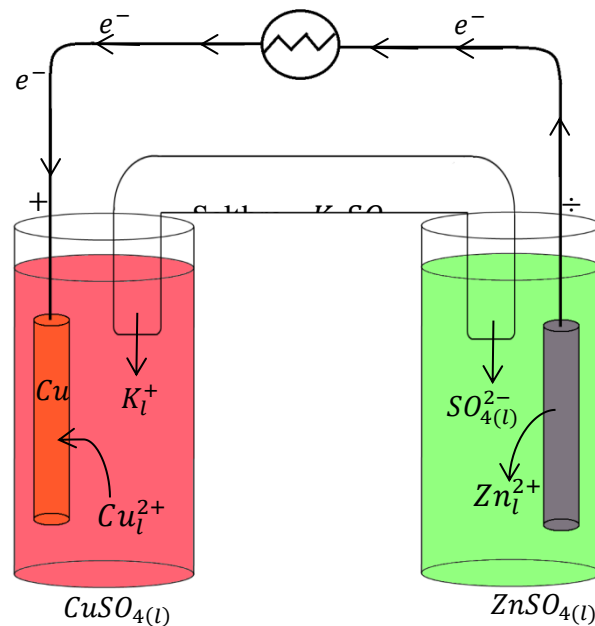
Her oksideres sink, mens kobber reduserer. Denne reaksjonen kan skrives som to halvreaksjoner. I Reaksjonsligning 14 gir sinkatomet fra seg to elektroner og blir selv oksidert. En oksidasjonsreaksjon er definert som en anodisk reaksjon.



I Reaksjonsligning 15 reagerer toverdlig kobber (Cu^{2+}) med to elektroner, kobberionet reduseres til metallisk kobber. En reduksjonsreaksjon er definert som en katodisk reaksjon.



Reaksjonsligning 13 viser redoksligningen fra en Daniellcelle, en galvanisk celle. En skisse av denne er vist i Figur 82. Daniellcellen har en sink- og kobberelektrode i et bad av henholdsvis sinksulfat og kobbersulfat. Hvert av disse badene med hver sin elektrode kalles en halvcelle. Ved å koble elektrodene sammen i en krets og forbinde de to badene med en saltbro skjer redoksreaksjonen beskrevet i Reaksjonsligning 13.

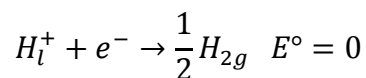


Figur 82: Skisse av Daniellcellen.

Fra oksidasjonen av sink går overskuddselektronene i kretsen over til kobberelektroden der kobber reduseres. Tilsvarende sørger saltbroen for å ladingkompensere de to løsningene. I kobberløsningen blir det et underskudd av kationer, Cu^{2+} , som kompenseres med kalisiumioner, K^+ , og tilsvarende for sinkløsningen. Ved å forbinde disse to halvcellene skjer altså en redoksreaksjon, men hva er det som driver reaksjonen?

16.1.1 Reduksjonspotensiale

Hvis spenningen mellom de to elektrodene i Daniellcellen måles, vil denne spenningen være 1,1 V. Denne spenningen kommer fra forskjellen i reduksjonspotensialet til de to halvreaksjonene til sink og kobber. Reduksjonspotensialet beskriver tendens et oksidert atom har til å ta til seg elektroner og bli redusert. Reduksjonspotensialet måles i volt, V. Alle reduksjonspotensialer er definert fra et nullpunkt, kalt standard reduksjonspotensiale til hydrogen:



Reaksjonsligning
16

Alle reduksjonspotensialer er definert ut i fra nettopp denne reaksjonen. For reduksjon av kobber, Reaksjonsligning 15, er dette potensialet 0,34 V. Reaksjonsligning 14 viser oksidasjonen av sink. Denne oksidasjonen har et potensial på -0,76 V (hvis reaksjonen reverseres, altså reduksjon av sink, vil dette potensialet være +0,76 V). I denne sammenhengen skal det også nevnes at andre standard reduksjonspotensial kan defineres, eksempelvis er reduksjonen av litium definert som nullpunkt for litiumbatterier. Reduksjonspotensialet for de to halvreaksjoenen kan brukes til å regne ut det totale cellepotensialet:

$$E^\circ_{\text{celle}} = E^\circ_{\text{red}} - E^\circ_{\text{oks}}$$

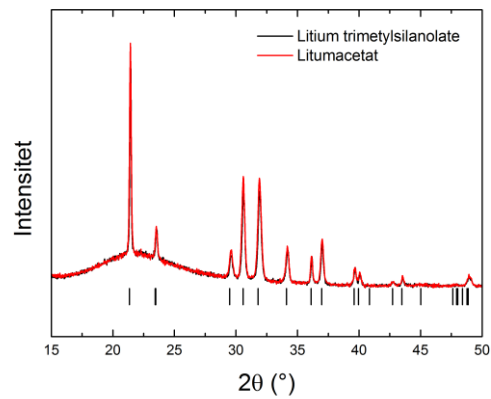
Reaksjonsligning
17

Cellepotensialet til Daniellcellen blir:

$$E^\circ_{\text{celle}} = 0,34 \text{ V} - (-0,76 \text{ V}) = 1,1 \text{ V}$$

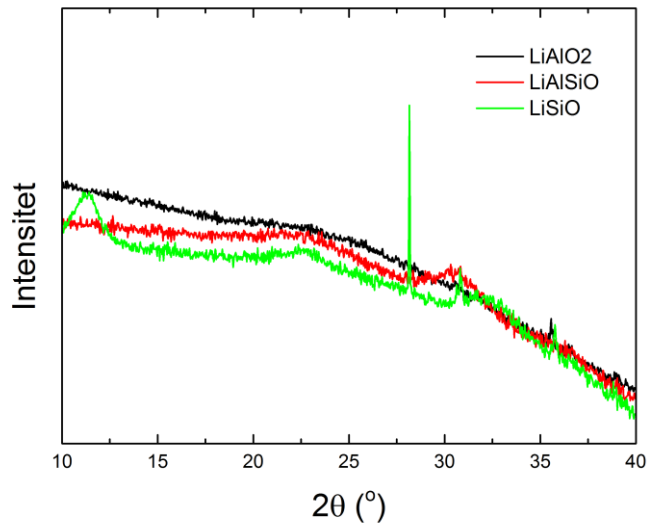
Reaksjonsligning
18

Vedlegg II Diffraktogram av litiumforløpere



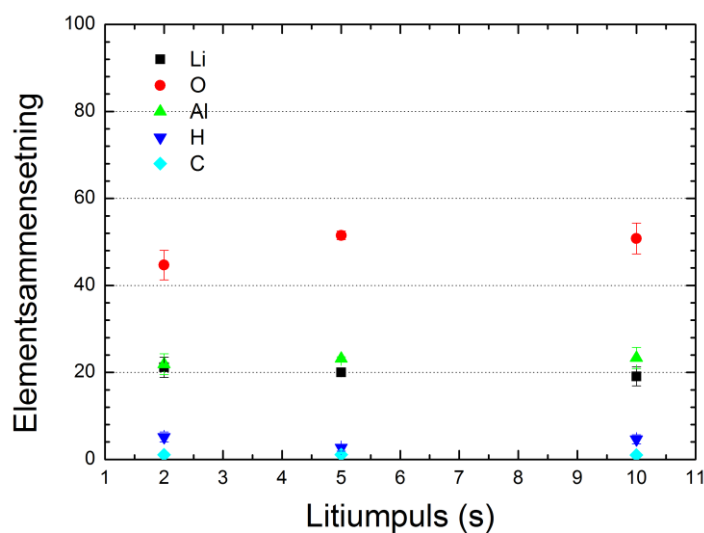
Figur 83: Diffraktogram av litumacetat og litium trimetylsilanolat etter oppvarming i TGA. Målingen er gjort med $\text{CuK}\alpha_1$. Strekene marker publisert Li_2CO_3 [59].

Vedlegg III Diffraktogram av som deponerte filmer



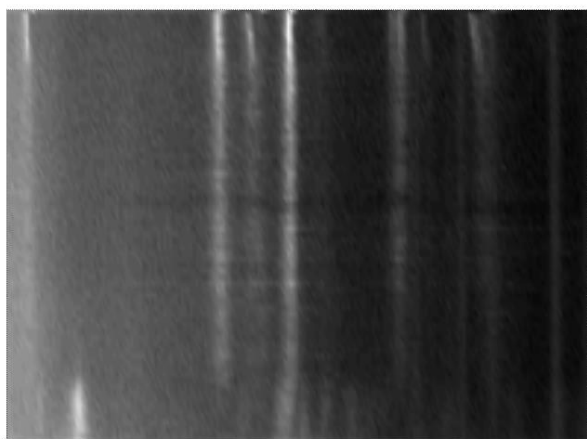
Figur 84: Diffraktogram av som-deponerte filmer. De skarpe toppene kommer fra instrumentet.

Vedlegg IV Metning av LiAlO_2



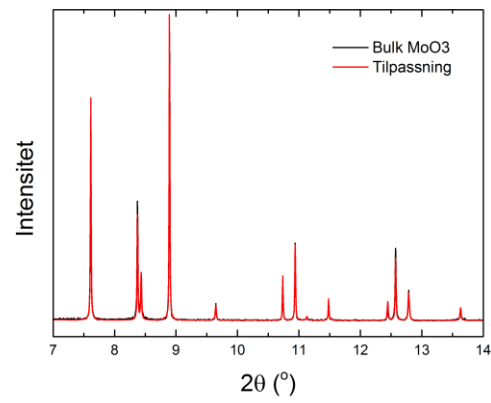
Figur 85: Pulsemetning for LiAlO_2 .

Vedlegg V – Oppvarmingsstudie av $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$



Figur 86: Oppvarming av $\alpha\text{-MoO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ fra romtemp til 600 °C ($\text{MoK}\alpha_1$).

Vedlegg VI Rietvelttilpasning av bulk α -MoO₃



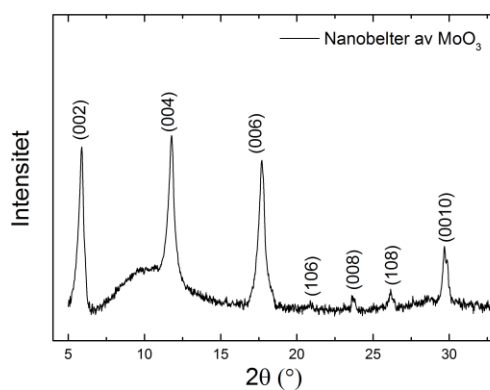
Figur 87: Diffraktogram av bulk MoO₃ og rietvelt tilpasning.

Vedlegg VII XRR data MoO₃ fra 1000 sykluser

Tabell 8: Tilpasset XRR data for MoO₃ deponert fra 1000 sykluser.

Lag	Materiale	Tetthet (g/cm ³)	Tykkelse (nm)
3	MoO ₃	3,342	4,345
2	MoO ₃	4,0918	97,8442
1	SiO ₂	2,2727	0,255
0	Substrat (Si)	2.328	600000

Vedlegg VIII Diffraktogram av nanobelter tatt i refleksjonsgeometri



Figur 88: Diffraktogram av nanobelter tatt i refleksjonsgeometri. CuK α_1 stråling ble brukt.

Vedlegg IX Kjemikalielister

Tabell 9: Kjemikalier brukt for syntese av nanobelter av molybdenoksid.

Navn	Strukturformel	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Hydrogenperoksid (33 %)	H_2O_2		VWR	7722-84	-
Metallisk molybden	Mo	99,9 %	Sigma-Aldrich	7439-98-7	MKBC8437
Ammoniakk	NH_3		AGA		

Tabell 10: Kjemikalier som ble brukt for syntese av $MoO_3 \cdot 2H_2O$.

Navn	Strukturformel	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Natriummolybdat	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	99,5 %	Merck's Reagenzien	10102-40-6	
Amberlite IR120 Na+ form			Sigma-Aldrich	68441-33-8	MKBH8091V

Tabell 11: Kjemikalier som ble brukt for syntese av katodetape.

Navn	Strukturformel	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Molybden(VI)oksid)	MoO_3	99,9 %	Merck's Reagenzien	1313-27-5	
1-metyl-2-pyrrolidinone (NMP)	C_5H_9NO	99,5 %	Sigma-Aldrich	872-50-4	STBB6222
Karbon					
Poly(vinylidene florid-co-heksafluoropropylen (HFP-PVDF))	$(-CH_2CF_2-)_x[-CF_2CF(CF_3)-]_y$	-	Sigma-Aldrich	9011-17-0	MKBF7956V
Poly(tetrafluoroetylen) (PVDF)	$(CF_2CF_2)_n$	-	Sigma-Aldrich	9002-84-0	MKBF2371V

Tabell 12: Kjemikalier som ble brukt for batteripressing.

Navn	Strukturformel	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Litium heksaflorfosfat	$LiPF_6$	99,9 %	Sigma-Aldrich	21324-40-3	MKBH3901V
Metallisk litium	Li	99,9 %	Sigma-Aldrich	7439-93-2	SHBB1154V*
Dimetylkarbonat	$(CH_3O)_2CO$	99 %	Merck	210-478-4	
Etylenkarbonat	$C_3H_4O_3$	99 %	Sigma-Aldrich	96-49-1	SHBB0563V

Tabell 13: Kjemikalier for referanseprøver for absorpsjonmålinger.

Navn	Strukturformel	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Molybden(VI)oksid)	MoO_3	99,9 %	Merck's Reagenzien	1313-27-5	
Molybden(IV)oksid	MoO_2	99 %	Sigma-Aldrich	18868-43-3	MKBD6007V

Vedlegg X Sammensetning fra TOF-ERDA

Tabell 14: Elementsammensetning i at %.

Prøvenavn	Li	error	O	error	Al	error	H	error	C	error	N	error	F	error	Cl	error	Na	error	Si	error
AR2110	26,7	1,5	44,5	1,5	12,2	1,2	12	2	3,9	0,6	0,19	0,06	0,3	0,15	0,052	-	-	-	-	-
AR2113	20	1	51,5	1	23,2	0,4	2,7	0,8	1,1	0,2	0,14	0,02	1,34	0,15	-	-	-	-	-	-
AR2112	13	0,7	55,9	1	28,3	0,5	1,9	0,1	0,43	0,13	0,074	0,01	0,39	0,1	0,104	-	-	-	-	-
AR2146	21,17	2,35	44,68	3,41	21,9	2,39	5,16	1,16	1,09	0,53	0,41	0,33	4,65	1,1	0,75	0,44	0,19	0,22	-	-
AR2145	19,1	2,18	50,8	3,56	23,33	2,41	4,6	1,07	1	0,5	0,11	0,17	0,66	0,4	0,19	0,22	0,2	0,23	-	-
AR2149	18,79	2,14	47,65	3,4	19,04	2,15	8,76	1,46	2,04	0,7	0,46	0,33	2,7	0,81	0,43	0,3	0,13	0,18	-	-
AR2150	22,31	2,26	51,16	3,43	21,26	2,21	3,29	0,87	0,72	0,41	0,1	0,15	0,97	0,47	0,05	0,11	0,14	0,18	-	-
AR2148	29,98	1,95	48,74	2,49	-	-	6,69	0,92	3,69	0,69	0,11	0,12	2,09	0,52	-	-	0,09	0,1	8,59	4
AR2240	21,82	0,9	50,67	1	-	-	13,14	1,05	2,62	0,4	<0,15	0	<0,23	0	-	-	0,24	0,1	10,56	4
AR2241	26,08	0,8	49,89	0,4	-	-	9,02	1,3	2,4	0,2	<0,08	0	0,27	0,1	-	-	1,62	0,12	11,71	4
AR2242	29,35	0,4	52,57	0,5	-	-	1,53	1,2	0,26	0,08	<0,06	0	0,95	0,1	-	-	5,3	0,3	14,07	4
AR2244	20,58	0,8	48,23	1	-	-	13,8	1,5	4,05	0,4	<0,19	0	0,19	0,1	-	-	0,71	0,1	12,12	4
AR2249	24,28	0,5	50,59	0,6	-	-	3,18	0,8	1,54	0,1	0,61	0,08	1,66	0,1	-	-	1,24	0,2	16,46	4

Vedlegg XI Deponerte filmer med LiTMSO

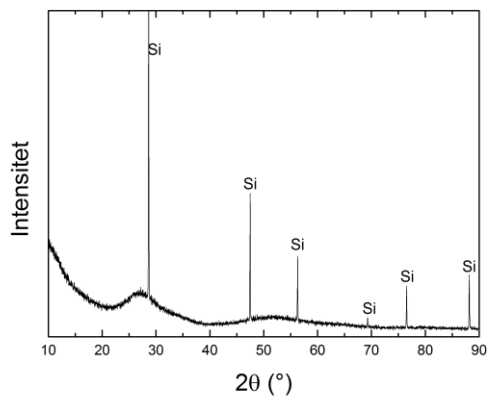
Tabell 15: Oversikt over deponeringer gjort med LiTMSO som litiumforløper.

Prøvenavn	Dato	Dep. Temp. (°C)	Li pulse time (s)	Li/(Li+Al)	Supersyklus	Tykkelse (nm)	Bryt. ind. @ 632nm	Pulsekombinasjon	Substrate
AR2057	132901	225	5		800	34	1,54	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2058	130130	250	5		800	25,3	1,56	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2059	130130	275	5		800	18,8	1,539	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2060	130130	300	5		800	22,3	1,596	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2061	130131	325	5		800	18,73	1,55	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2062	130131	350	5		800	51,7	1,671	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2063	130201	335	5		800	39,1	1,676	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2064	130204	175	5		800	57	1,5767	LiTMSO + H ₂ O + CO ₂	Si(100)
AR2087	130227	225	5	0,5	300	63,12	1,58444	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100)
AR2088	130227	225	5	0,666667	100	36,2	1,58466	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100)
AR2089	130228	225	5	0,75	75	33,91	1,58916	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100), steel, Ni
AR2090	130301	225	5	0,8	60	38,33	1,57598	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100)
AR2092	130304	225	5	0,833333	50	43,57	1,5614	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100), Ni, sodalime
AR2093	130304	225	5	0,857143	43	42,05	1,56835	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100), Ni
AR2094	130305	225	5	0,875	37	46,4	1,5658	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100), Ni, sodalime
AR2095	130305	225	5	0,888889	33	44,26	1,57276	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100), Ni, sodalime
AR2096	130306	225	5	0,95	15	50,85	1,5796	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100), Ni
AR2097(dårlig film)	130306	225	5	0,98	6	53,62	1,45764	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si
AR2108	130313	225	5	0,4	60	33,74	1,58299	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si
AR2110	130314	225	5	0,95	30	93,71	1,56359	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100)
AR2112	130314	225	5	0,4	240	110,87	1,59561	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100)
AR2113	130315	225	5	0,5	600	123,88	1,58322	TMA + O ₃ + LiTMSO + H ₂ O	Si(100)
AR2117		130416	225	5	LiSiO		1000	Ukontrollert vekst	LiTMSO + H ₂ + O ₃

AR2118	130417	225		5	LiSiO	1000	141,2	1,559	LiTMSO + O3 + H2O
AR2119		130417	225	5	LiSiO		1000	Ukontrollert vekst	LiTMSO + (O3 + H2O)
AR2120	180413	225		5	LiSiO	1000	25,81	1,445	LiTMSO + H2O
AR2145	130527	225	10	0,5	600	124,51	1,58603	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2146	130528	225	2	0,5	600	118,79	1,58411	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2147	130528	225		5	LiSiO	5000		Ukontrollert vekst	LiTMSO + O3 + H2O
AR2148	130528	225	5		LiSiO	1000	166,8	1,559	LiTMSO + O3 + H2O
AR2149	130530	175	5	0,5	600	124,38	1,55096	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2150	130530	300	5	0,5	600	113,66	1,58259	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2111	130314	225	5	0,75	250	89,73	1,58666	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2116	130317	225	5	0,75	250	91,79	1,58112	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2152	130607	225	5	0,5	600	128,46	1,58307	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2153	130607	225	5	0,75	300	72,03	1,57516	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2154	130611	225	5	0,1	30	19,33	1,55419	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2155	130612	225	5	0,2	60	24,2	1,59351	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2156	130613	225	5	0,75	300	123,6	1,59425	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2157	130613	225	5	0,1	200	202,83	1,62837	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), steel
AR2158	130614	225	5	0,5	1000			TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si-pulver
AR2130	130423	225	5	0,5	25	10,1	1,508	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si
AR2131	130423	225		5	0,5	50	18,22	1,558	TMA + O3 + LiTMSO + H2O
AR2176	130423	225			Li+div anioner			TMA + O3 + LiTMSO + H2O	QCM crystal
AR2178	130423	225			Li:Al rater			TMA + O3 + LiTMSO + H2O	QCM crystal
AR2179	130423	225			Lanpulsing av LiAlO			TMA + O3 + LiTMSO	QCM crystal

									+ H2O	
AR2180		130423	225	Langpul sing av Li2CO3					TMA + O3 + LiTMSO + H2O	QCM crystal
AR2184	130917	225	5	0,5	600		102,3		TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si og Ti
AR2189	131002	275	5	0,5	300		60,12	1,589	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2190	131003	225	5	0,5	200		61,62	1,572	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si, Stål, TiO2 på stål, dårlig forsøk, ok for batteritest ing
AR2191	131003	225	5	0,5	100		27,32	1,564	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si, Stål, TiO2 på stål
AR2192	131003	200	5	0,5	300		70,98	1,58	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si, Stål, TiO2 på stål
AR2193	131003	225	5	0,5	300				TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si, Stål, TiO2 på stål
AR2198	131003	225	5	0,5	225				TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si, Stål, TiO2 på stål
AR2205	131010	325	Dekomponeringstest av LiTMSO			325				
AR2239	130326	225	5	0,5	500		160	1,59	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100), kvarts, safir, titan
AR2240	140327	225	5	LiSiO	1000		148,44	1,558	LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)
AR2241	140328	275	5	LiSiO	1000		151,06	1,544	LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)
AR2242	140328	300	5	LiSiO	1000		148,8	1,558	LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)
AR2243	140329	175	5	LiSiO	1000		57	1,543	LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)
AR2244	140329	200	5	LiSiO	1000		163,07	1,558	LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)
AR2246	140331	225	5	0,5	1200		220	1,587	TMA + O3 + LiTMSO + H2O	Si(100)
AR2249	140204	225			335		95,1	1,553	TMA + O3 + LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)
AR2252	140403	225	5	LiSiO	1000		151,39	1,564	LiTMSO + O3 + H2O	Si(100)

Vedlegg XII Amorft pulver fra resinsyntese



Figur 89: Diffraktogram av pulver fra tørket resinsyntese.

Vedlegg XIII

Tabell 16: Liste over depnering av MoO₃.

Prøvenavn	Dato	Materiale	Temperatur (°C)	Substrat	Forløpere	Sykler
1397	121121	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1398	121122	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1399	121122	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1400	121123	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1401	121123	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1402	121126	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1403	121126	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000
1404	121127	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO) ₆ + H ₂ O + O ₃	2000

Referanseliste

- [1] W.E. Resources, World Energy Resources 2013 Survey, 2013.
- [2] N. Imanishi, O. Yamamoto, *Materials Today* 17 (2014) 24-30.
- [3] A. Patil, V. Patil, D.W. Shin, J.W. Choi, D.S. Paik, S.J. Yoon, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1913-1942.
- [4] C. Lun-Jyun, W. Yung-Chun, C. Ji-Hong, H. Min-Feng, C. Chin-Wei, S. Po-Wen, *Nanotechnology*, *IEEE Transactions on* 10 (2011) 260-265.
- [5] M. Putkonen, T. Aaltonen, M. Alnes, T. Sajavaara, O. Nilsen, H. Fjellvag, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 8767-8771.
- [6] X.-J. Wang, R. Nesper, C. Villevieille, P. Novák, *Advanced Energy Materials* 3 (2013) 606-614.
- [7] L.B. Radka.
- [8] D.M. Senechal, Riddle of "Baghdad`s batteries", BBC news, 2003.
- [9] A. Volta, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 90 (1800) 403-431.
- [10] E. Turner, J.F. von Liebig, W. Gregory, *Elements of Chemistry: Including the Actual State and Prevalent Doctrines of the Science*, Taylor and Walton, and sold, 1841.
- [11] J.F. Daniell, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 126 (1836) 107-124.
- [12] G. Plante, *The Storage Of Electrical Energy* (1859), Kessinger Publishing, 2008.
- [13] G. Gassier, Gael gassier, Google Patents, 1887.
- [14] W.W. Moore, Dry storage battery, Google Patents, 1924.
- [15] E.W. Jungner, Reversible galvanic battery, Google Patents, 1903.
- [16] P.A. Marsal, K. Kordesch, L.F. Urry, Dry cells, Union Carbide Corp. . 1960.
- [17] vol 2014, Duracell and Powermat Technologies Ltd. .
- [18] J.D. Dunlop, J. Giner, G. Van Ommering, J.F. Stockel, Nickel hydrogen cell, Communications Satellite Corp., USA . 1975, p. 9 pp.
- [19] M.S. Whittingham, F.R. Gamble Jr, *Materials Research Bulletin* 10 (1975) 363-371.
- [20] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* 15 (1980) 783-789.
- [21] J.O. Besenhard, *Carbon* (1976).

-
- [22] N.J.D. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, C.F. Luck, U.S. Patent, vol 5338625, 1992.
- [23] I. Vee, Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting: Syntese og karakterisering, Oslo, 2012.
- [24] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R.L. Puurunen, *Journal of Applied Physics* 113 (2013).
- [25] R.L. Puurunen, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) -.
- [26] H.G. Tompkins, W.A. McGahan, *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide*, Wiley, 1999.
- [27] T. Sajavaara, vol 2014, University of Jyväskylä.
- [28] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, Wiley, 2011.
- [29] M. Birkholz, P.F. Fewster, C. Genzel, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley, 2006.
- [30] E. Bontempi, Recent Research Development in Chemical Physics Transworld Research Network (2004) 461-488.
- [31] M. Blank, X-ray absorption, <http://en.wikipedia.org/wiki/File:XASFig.jpg>, 2010.
- [32] C. Daniel, J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, Wiley, 2013.
- [33] D. Linden, T.B. Reddy, *Handbook of batteries*, McGraw-Hill, 2002.
- [34] D. Linden, T.B. Reddy, *Lithium Batteries*, *Handbook of Batteries 2001*, pp. 14.55-14.72.
- [35] J.N. Bradley, P.D. Greene, *Transactions of the Faraday Society* 62 (1966) 2069-2075.
- [36] Y. Yung-Fang Yu, J.T. Kummer, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 29 (1967) 2453-2475.
- [37] J.B. Goodenough, H.Y.P. Hong, J.A. Kafalas, *Materials Research Bulletin* 11 (1976) 203-220.
- [38] X. Lu, G. Xia, J.P. Lemmon, Z. Yang, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2431-2442.
- [39] A.R. West, *Journal of Applied Electrochemistry* 3 (1973) 327-335.
- [40] N.J. Dudney, J.B. Bates, A.L. Wachs, J.D. Robertson, C.F. Luck, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc* (1991) 1991.
- [41] K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics* 9–10, Part 2 (1983) 1445-1448.
- [42] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G.y. Adachi, *Journal of The Electrochemical Society* 137 (1990) 1023-1027.
- [43] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Solid State Ionics* 53–56, Part 1 (1992) 647-654.

-
- [44] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, *Journal of Power Sources* 43 (1993) 103-110.
- [45] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat Mater* 10 (2011) 682-686.
- [46] W.H. Meyer, *Advanced Materials* 10 (1998) 439-448.
- [47] V. Miikkulainen, A. Ruud, E. Østreng, O. Nilsen, S. Timo, M. Laitinen, H. Fjellvåg, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2013) 1258-1268.
- [48] X. Liang, D.M. King, P. Li, A.W. Weimer, *Journal of the American Ceramic Society* 92 (2009) 649-654.
- [49] D.M. Cao, T. Wang, B. Feng, W.J. Meng, K.W. Kelly, *Thin Solid Films* 398-399 (2001) 553-559.
- [50] E.A. Ponomarev, M. Neumann-Spallart, G. Hodes, C. Lévy-Clément, *Thin Solid Films* 280 (1996) 86-89.
- [51] J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 10-33.
- [52] V. Miikkulainen, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, *Chemical Vapor Deposition* 14 (2008) 71-77.
- [53] T.S.a.J. Antson, U.S. Patent, 1977.
- [54] M. Putkonen, T.K. Aaltonen, M. Alnes, T. Sajavaara, O. Nilsen, H. Fjellvåg, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 8767-8771.
- [55] J. Hamalainen, F. Munnik, T. Hatanpaa, J. Holopainen, M. Ritala, M. Leskela, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 30 (2012) 01A106-101A106-105.
- [56] O. Nilsen, V. Miikkulainen, K.B. Gandrud, E. Østreng, A. Ruud, H. Fjellvåg, *physica status solidi (a)* 211 (2014) 357-367.
- [57] E. Østreng, P. Vajeeston, O. Nilsen, H. Fjellvåg, *RSC Advances* 2 (2012) 6315-6322.
- [58] A.S. Cavanagh, Y. Lee, B. Yoon, S. George, *ECS Transactions* 33 (2010) 223-229.
- [59] Ž. Čančarevič, J.C. Schön, M. Jansen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 632 (2006) 1437-1448.
- [60] T. Aaltonen, M. Alnes, M. Putkonen, O. Nilsen, H. Fjellvåg, Poster (2010).
- [61] D.J. Comstock, J.W. Elam, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2012) 1677-1683.
- [62] T. Aaltonen, O. Nilsen, A. Magraso, H. Fjellvåg, *Chemistry of Materials* 23 (2011) 4669-4675.

-
- [63] A. Ruud, V. Miikkulainen, K. Mizohata, H. Fjellvåg, O. Nilsen, High lithium content LiAlO₂ thin films deposited by LiTMSO, BALD2014, Helsinki, Finland, 2014.
- [64] V. Miikkulainen, H. Li, K. Sean, M. Laitinen, T. Sajavaara, O. Nilsen, H. Fjellvåg, To be published (2014).
- [65] E.L. Lakomaa, S. Haukka, T. Suntola, Applied Surface Science 60-61 (1992) 742-748.
- [66] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelselg, J. Aarik, Thin Solid Films 542 (2013) 100-107.
- [67] Y. Hu, A. Ruud, V. Miikkulainen, T. Norby, O. Nilsen, H. Fjellvåg, Electrical characterization of LiAlO₂ thin films prepared by Atomic Layer Deposition (ALD), E-MRS, Lille, France, 2014.
- [68] E. Østreng, Atomic layer deposition of thin films containing alkali metals, Chemistry department, vol Ph. D, University of Oslo, 2014.
- [69] D. Hiller, R. Zierold, J. Bachmann, M. Alexe, Y. Yang, J.W. Gerlach, A. Stesmans, M. Jivanescu, U. Müller, J. Vogt, H. Hilmer, P. Löper, M. Künle, F. Munnik, K. Nielsch, M. Zacharias, Journal of Applied Physics 107 (2010) -.
- [70] T. Tadokoro, S.-i. Ohta, T. Ishiguro, Y. Ichinose, S. Kobayashi, N. Yamamoto, Journal of Crystal Growth 130 (1993) 29-36.
- [71] K. Ryuji, I. Katsumi, N. Satoru, H. Fumio, Japanese Journal of Applied Physics 31 (1992) L1730.
- [72] O. Nilsen, H. Fjellvåg, A. Kjekshus, Thin Solid Films 444 (2003) 44-51.
- [73] V. Miikkulainen, O. Nilsen, M. Laitinen, T. Sajavaara, H. Fjellvåg, RSC Advances 3 (2013) 7537-7542.
- [74] E. Østreng, H. Sønsteby, T. Sajavaara, O. Nilsen, H. Fjellvåg, Journal of Materials Chemistry C 1 (2013) 4283-4290.
- [75] F. Rosciano, P.P. Pescarmona, K. Houthoofd, A. Persoons, P. Bottke, M. Wilkening, Physical Chemistry Chemical Physics 15 (2013) 6107-6112.
- [76] X. Lu, J. Lemmon, V. Sprenkle, Z. Yang, JOM 62 (2010) 31-36.
- [77] G. Hägg, A. Magnéli, Arkiv Kemi Mineral. Geol. A 2 (1944).
- [78] C. Julien, O. Mohammad Hussain, L. El-Farh, M. Balkanski, Solid State Ionics 53-56, Part 1 (1992) 400-404.
- [79] C.A. Ellefson, O. Marin-Flores, S. Ha, M.G. Norton, Journal of Materials Science 47 (2012) 2057-2071.
- [80] J.R. Günter, Journal of Solid State Chemistry 5 (1972) 354-359.
- [81] H.R. Oswald, J.R. Günter, E. Dubler, Journal of Solid State Chemistry 13 (1975) 330-338.

-
- [82] M.L. Freedman, *Journal of the American Chemical Society* 81 (1959) 3834-3839.
- [83] E.M. McCarron, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1986) 336-338.
- [84] J.B. Parise, E.M. McCarron Iii, R. Von Dreele, J.A. Goldstone, *Journal of Solid State Chemistry* 93 (1991) 193-201.
- [85] L. Campanella, G. Pistoia, *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1971) 1905-1908.
- [86] O. Bohnke, G. Robert, *Solid State Ionics* 6 (1982) 115-120.
- [87] T. Tsumura, M. Inagaki, *Solid State Ionics* 104 (1997) 183-189.
- [88] J.O. Besenhard, R. Schöllhorn, *Journal of Power Sources* 1 (1976) 267-276.
- [89] I. Juárez Ramírez, A. Martínez-de la Cruz, *Materials Letters* 57 (2003) 1034-1039.
- [90] N.A. Chernova, M. Roppolo, A.C. Dillon, M.S. Whittingham, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 2526-2552.
- [91] M.E. Spahr, P. Novák, O. Haas, R. Nesper, *Journal of Power Sources* 54 (1995) 346-351.
- [92] L. Volpe, M. Boudart, *Journal of Solid State Chemistry* 59 (1985) 332-347.
- [93] M. Davide, L. Henrik, B. Arumugam Chandra, O. Kostya, *Nanotechnology* 19 (2008) 495302.
- [94] L.Q. Mai, B. Hu, W. Chen, Y.Y. Qi, C.S. Lao, R.S. Yang, Y. Dai, Z.L. Wang, *Advanced Materials* 19 (2007) 3712-3716.
- [95] J.S. Cross, G.L. Schrader, *Thin Solid Films* 259 (1995) 5-13.
- [96] M. Diskus, O. Nilsen, H. Fjellvåg, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 705-710.
- [97] M. Diskus, O. Nilsen, H. Fjellvåg, S. Diplas, P. Beato, C. Harvey, E.v.S. Lantman, B.M. Weckhuysen, *Journal of Vacuum Science & Technology. A. Vacuum, Surfaces, and Films* 30 (2012) 6.
- [98] T. Brezesinski, J. Wang, S.H. Tolbert, B. Dunn, *Nature Materials* 9 (2010) 146-151.
- [99] U. Tritthart, W. Gey, A. Gavriluk, *Ionics* 4 (1998) 299-308.
- [100] M. Juppo, M. Vehkamäki, M. Ritala, M. Leskelä, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 16 (1998) 2845-2850.
- [101] V. Miikkulainen, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, *Chemistry of Materials* 19 (2006) 263-269.
- [102] P. Novák, J.C. Panitz, F. Joho, M. Lanz, R. Imhof, M. Coluccia, *Journal of Power Sources* 90 (2000) 52-58.

-
- [103] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J.M. Tarascon, *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3137-3149.
- [104] R.R. Chianelli, J.C. Scanlon, B.M.L. Rao, *Journal of The Electrochemical Society* 125 (1978) 1563-1566.
- [105] J.N. Reimers, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* 139 (1992) 2091-2097.
- [106] W.R. McKinnon, J.R. Dahn, *Physical Review B* 31 (1985) 3084-3087.
- [107] T.R. Thurston, N.M. Jisrawi, S. Mukerjee, X.Q. Yang, J. McBreen, M.L. Daroux, X.K. Xing, *Applied Physics Letters* 69 (1996) 194-196.
- [108] L. Liu, L. Chen, X. Huang, X.-Q. Yang, W.-S. Yoon, H.S. Lee, J. McBreen, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) A1344-A1351.
- [109] T. Mizushima, K. Fukushima, H. Ohkita, N. Kakuta, *Applied Catalysis A: General* 326 (2007) 106-112.
- [110] G.Y. Lai, *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*, ASM International, 2007.
- [111] H. Gruber, E. Krautz, *physica status solidi (a)* 62 (1980) 615-624.
- [112] C.-L. Li, Z.-W. Fu, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6434-6443.
- [113] W. Li, J.R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society* 142 (1995) 1742-1746.
- [114] J.O. Besenhard, J. Heydecke, H.P. Fritz, *Solid State Ionics* 6 (1982) 215-224.

Figurliste

Figur 1: Faststoff tyntfilmbatteri med anode, katode og elektrolytt [3].....	2
Figur 2: Oppbygning av en Voltasøyle med elektroder (sink og kobber) og elektrolytt. En celle er spesifisert, inneholdende sink, kobber og elektrolytt.	6
Figur 3: Skjematisk tegning av en Daniellcelle med elektroder (sink og kobber) i løsning koblet i serie.	8
Figur 4: Forskjellige typer alkalibatterier [17].....	10
Figur 5: Gyngestolcelle (rocking cell) med anode, katode og elektrolytt [3].....	12
Figur 6: Skisse av en ALD-syklus som viser sekvensiell pulsing av TMA og vann [23].	14
Figur 7:Skisse av oppsett for spektroskopisk ellipsometri.	15
Figur 8: Oppsett for TOF-ERDA og et typisk dataopptak med energi som funksjon av time-of-flight [25]	16
Figur 9: Bremsestråling med karakteristisk stråling vist i a). b) viser en skisse av konstruksjonen til et Coolidgeør. Figurene er hentet fra [26] der figurteksten har blitt oversatt.....	17
Figur 10: Den elastiske interaksjonen mellom røntgenstråle og et gitterplan er vist i a). En skisse av geometrien som kan brukes for et diffraksjonseksperiment er vist i b).....	19
Figur 11: Typisk dataopptak fra XRR. Vinkel lavere en kritisk vinkel er området for totalrefleksjon [28].....	20
Figur 12: Eksempel på et absorpsjonsspekter der absorpsjon er vist som funksjon av energi. Området for XANES og EXAFS er spesifisert [29].....	21

Figur 13: Skjematisk fremstilling av et Li-MoO ₃ -batteri.	23
Figur 14: Energidiagram med høyeste okkuperte tilstander, HOMO, og laveste uokkuperte tilstander, LUMO, til en battericelle.	26
Figur 15: Potensial som funksjon av tid, a), og strøm som funksjon av potensial, b) [31], for CV-måling.	27
Figur 16: Opp- og utladning av et materiale. Potensial mot Li/Li ⁺ , V, er plottet mot kapasitet, mAh/g.	28
Figur 17: Skisse av β-aluminatype struktur sett langs a-retningen [100].	34
Figur 18: Fasediagram til Li ₂ O-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -systemet, a), og tilhørende ioneledningsevne for forskjellige støkiometrier, temperatur er angitt på figuren b) [37].	35
Figur 19: Ioneledningsevne som funksjon av temperatur for både flytende og faststoffelektrolytter. Figuren er fra 2011 [42].	36
Figur 20: Strukturtegning av de fire undersøkte forløperkandidatene for Li-ALD.	40
Figur 21: Oppsett for sublimering av forløper.	42
Figur 22: Forløperbåt med Li acetat.	43
Figur 23: Reaksjonskammer (1) med plate for å holde substrat (2), substrat (3), gassinnslipp for anion (4) og kation (5) og eksos (6).	44
Figur 24: Termogravimetrisk analyse av de fire utvalgte forløperkandidatene, se Figur 20 for formler.	48
Figur 25: Vekst per kationpuls (akse til venstre) og brytningsindeks (akse til høyere) som funksjon av deponeringstemperatur. Filmtykkelse og brytningsindeks ble målt med ellipsometer, tilpasset en Cauchy-modell.	51

Figur 26: Diffraktogram for deponerte Li_2CO_3 filmer deponert ved forskjellig temperatur. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.....	53
Figur 27: Vekst per kationpuls ($(\text{TMA}+\text{LiTMSO})/2$) (akse til venstre) i Å og brytningsindeks målt ved 632,8 nm som funksjon av deponeringstemperatur.....	54
Figur 28: Elementsammensetning for $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ -systemet ved forskjellig deponeringstemperatur.....	55
Figur 29: Vekst per kationpuls og brytningsindeks målt ved 632,8 nm som funksjon av pulset LiTMSO (%). Alle filmene ble deponert ved 225 C.....	56
Figur 30: Relativ elementkonsentrasjon som funksjon av dybde i film. a) for film deponert med 1:1 Li:Al-puls, b) for film deponert med 19:1 Li:Al-puls.....	57
Figur 31: Elementsammensetning av filmer deponert ved forskjellig mengde litumpulser.	58
Figur 32: Diffraktogram av LiAlO_2 -filmer samt Si substrat. To av filmene ble varmebehandlet med RTP etter deponeringen. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	59
Figur 33: Relativ elementkonsentrasjon for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ film deponert ved 225 °C som funksjon av filmdybde.	62
Figur 34: Vekst per kationpuls i Å og brytningsindeks målt ved 632,8 nm som funksjon av temperatur fra pulsesekvens $\text{LiTMSO} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	63
Figur 35: Elementsammensetning (%) som funksjon av deponeringstemperatur (°C) for $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{O}_z$	64
Figur 36: Syklisk voltammetrimåling av TiO_2 deponert på stålsubstrat, strøm (μA) mot potensial (V).....	65

Figur 37: CV av TiO ₂ dekket med 100 nm (a) og 300 nm (b) LiAlO ₂ . Ti sykluser er vist for begge figurene.	66
Figur 38: Ledningsevne for 160 og 235 nm tykk LiAlO ₂ -film deponert med ALD. En sammenligning mellom måling gjort gjennom og i filmplanet er vist.....	67
Figur 39: TGA av forskjellige litiumholdig metalorganiske komplekser.[59]	70
Figur 40 Vekst ved forskjellige pulsede andeler litiumhydroksid målt med QCM. Hentet fra Elam [53].	74
Figur 41: Strukturtegnning av LiTMSO, venstre, og LiO ^t Bu, høyre.....	75
Figur 42: Prinsippskisse av epitaksielt (venstre) og ikke epitaksielt (høyre) batteri {Rosciano, 2013 #411}.....	78
Figur 43: CV av TiO ₂ og TiO ₂ dekket med 300 nm LiAlO ₂ -film.	80
Figur 44: Flytdiagram for de topotaktiske reaksjonene i MoO ₃ ·xH ₂ O-systemet. Temperaturen øker nedover.	87
Figur 45: Strukturtegnning av α-MoO ₃ sett i henholdsvis a-, b- og c-retning (fra venstre til høyre).	88
Figur 46: β-MoO ₃ -strukturen vist med oktaedre koblet i hjørnene [79].	88
Figur 47: Diffraktogram av α- og β-MoO ₃ tynnfiler behandlet med RTP til henholdsvis 500 (α) og 300 °C (β). Refleksene er indeksert i romgruppen <i>Pnma</i> for α-fasen og P12 ₁ /c1 for β-fasen. CuKα ₁ -stråling ble brukt.	98
Figur 48: Oppvarming av MoO ₃ tynnfilm fra 200 °C til 650 °C. CuKα ₁ -stråling ble brukt.	100

Figur 49: Utvikling av (011)-refleksen til β - MoO_3 mellom 220 °C og 250 °C. Samtlige opptak er gjort etter at prøven var holdt på den respektive temperaturen i 1 time. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	102
Figur 50: Diffraktogram av β - MoO_3 varmebehandlet ved 236 °C i henholdsvis 1 og 10 døgn. Området mellom 35 og 45° er fjernet fordi ingen reflekser var synlige i dette område. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	103
Figur 51: Diffraktogram av α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ fra utfellingsreaksjon (svart) og modellert fra publisert arbeid (rødt) [76]. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	104
Figur 52: <i>In situ</i> oppvarmingsstudie av α - $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	105
Figur 53: Diffraktogram av egenprodusert samt modeller $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [78]. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	106
Figur 54: Diffraktogram av β - MoO_3 etter 1 time i $\text{O}_{2(\text{g})}$ -strøm ved 300 °C sammenlignet med publisert β - MoO_3 -diffraktogram [79]. $\text{CuK}\alpha_1$ -stråling ble brukt.	107
Figur 55: SEM bilde av MoO_3 nanobelter med målestokk på 5 μm (forstørret 10 000 ganger), til venstre, og 500 nm (forstørret 100 000 ganger), til høyre. Begge bildene er tatt med 5 kV spenning. Bildene er tatt av Pushpaka Samarasingha.	108
Figur 56.....	109
Figur 57: Katodetape med stimplingsverktøy er vist i a). I b) er ikke det aktive materialet og p-karbon mortet (over), mens det er mortet under.	110
Figur 58: Sammenligning av diffraktogram for bulk α - MoO_3 og nanobelter av MoO_3	111
Figur 59: Prinsippskisse av nanobelter med a-, b- og c- spesifisert.....	112

Figur 60: Sammenligning av modellert diffraktogram med AB, AA og tilfeldig stabling av lag, a). Opptak av MoO ₃ nanobelter og modellering fra tilfeldig pakking er vist i b).	113
Figur 61: Modellerte diffraktogrammer for (0 0,5 0,5)- og (0 0,6 0,5)-forskyvning.....	113
Figur 62: Sammenligning mellom tilpasset og eksperimentelle data med pakke- og forskyvningsmodell, a), anisotrop forbredning, b).	114
Figur 63: CV-kurver av syklus 1, 2 og 10 av α -MoO ₃ . Fire potensialvinduer ble undersøkt, dette er henholdsvis; a) 1 – 4 V, b) 1,5 – 3,5 V, c) 1,8 – 3,5 V, d) 2,5 – 3,5 V.	116
Figur 64: β -MoO ₃ syklet i potensialvinduet 1 – 4 V. Prøvene ble varmet ved 250 °C i henholdsvis 1 time, a), og 24 timer, b).	117
Figur 65: Syklisk voltametra av bulk α -MoO ₃ for syklus 1, 5 og 10.....	118
Figur 66: Kapasitet (mAh/g) og irreversibelt tap (%) som funksjon av antall sykluser.	119
Figur 67: Potensial (V) som funksjon av kapasitet (mAh/g) for syklus 1 og 100.	120
Figur 68: CV av α -MoO ₃ etter 115 opp-/utladninger her for syklus 1, 5 og 10.	120
Figur 69: Syklus 1 og 2 fra av MoO ₃ nanobelter, CV målt ved 0,1 mV/s.....	121
Figur 70: Kapasitet (mAh/g) som funksjon av sykelnummer for MoO ₃ nanobelter.	122
Figur 71: Første og femte syklus etter 100 batterisykluser ved 1 C.	123
Figur 72: Skisse av in situ celle er vist i a). Strålegangen med ionekammer og diffraksjonsdetektor er vist i b).	124
Figur 73: Celleholder satt sammen, a), og demontert, b).	125

Figur 74: Prøveevolver med prøveholdere med battericeller. Beamen kommer mot fotografitt i bilde a). Den svarte platen i bilde b) er 2D-detektoren.	126
Figur 75: Diffraktogrammer av første syklus for bulk α -MoO ₃	127
Figur 76: Diffraktogrammer av første syklus for α -MoO ₃ -batteriet. Den røde streken, b), viser hvordan posisjonen til (002)-refleksjonen endres ved de-/interkalering av litium.	128
Figur 77: Røntgenabsorpsjonsspekter av bulk α -MoO ₃ før sykling (rød), helt utladet (blå) og oppladet igjen (grønn).	129
Figur 78: Diffraktogram av α - og β -MoO ₃ fra Diskus arbeid [92].	132
Figur 79: Sammenligning mellom varmebehandlet tynnfilm av MoO ₃ . Opptaket	133
Figur 80: Syklus 1 og 120. for bulk α -MoO ₃ , a), og syklus 1 og 110 for nanobelter.	136
Figur 81: SEM-bilder av nitrerte nanobelter av MoO ₃ . Bildene er av startmaterialet, nanobelter etter 1 syklus, 50 sykluser og 300 sykluser [6].	140
Figur 82: Skisse av Daniellcellen.	148
Figur 83: Diffraktogram av litiumacetat og litium trimetylsilanolat etter oppvarming i TGA. Målingen er gjort med CuK α_1 . Strekene marker publisert Li ₂ CO ₃ {Čančarevič, 2006 #333}.....	150
Figur 84: Diffraktogram av som-deponerte filmer. De skarpe toppene kommer fra instrumentet.....	150
Figur 85: Pulsemetning for LiAlO ₂	151
Figur 86: Oppvarming av α -MoO ₃ ·H ₂ O fra romtemp til 600 °C (MoK α_1).	151
Figur 87: Diffraktogram av bulk MoO ₃ og rietvelt tilpasning.....	152

Figur 88: Diffraktogram av nanobelter tatt i refleksjonsgeometri. $\text{CuK}\alpha_1$ stråling ble brukt.	153
Figur 89: Diffraktogram av pulver fra tørket resinsyntese.	159