

Tynne filmer og nanobelter for batterier

*Syntese og karakterisering av katodematerialer
for litium- og natriumionbatterier*

Øystein Slagtern Fjellvåg



Masteroppgave ved Kjemisk institutt

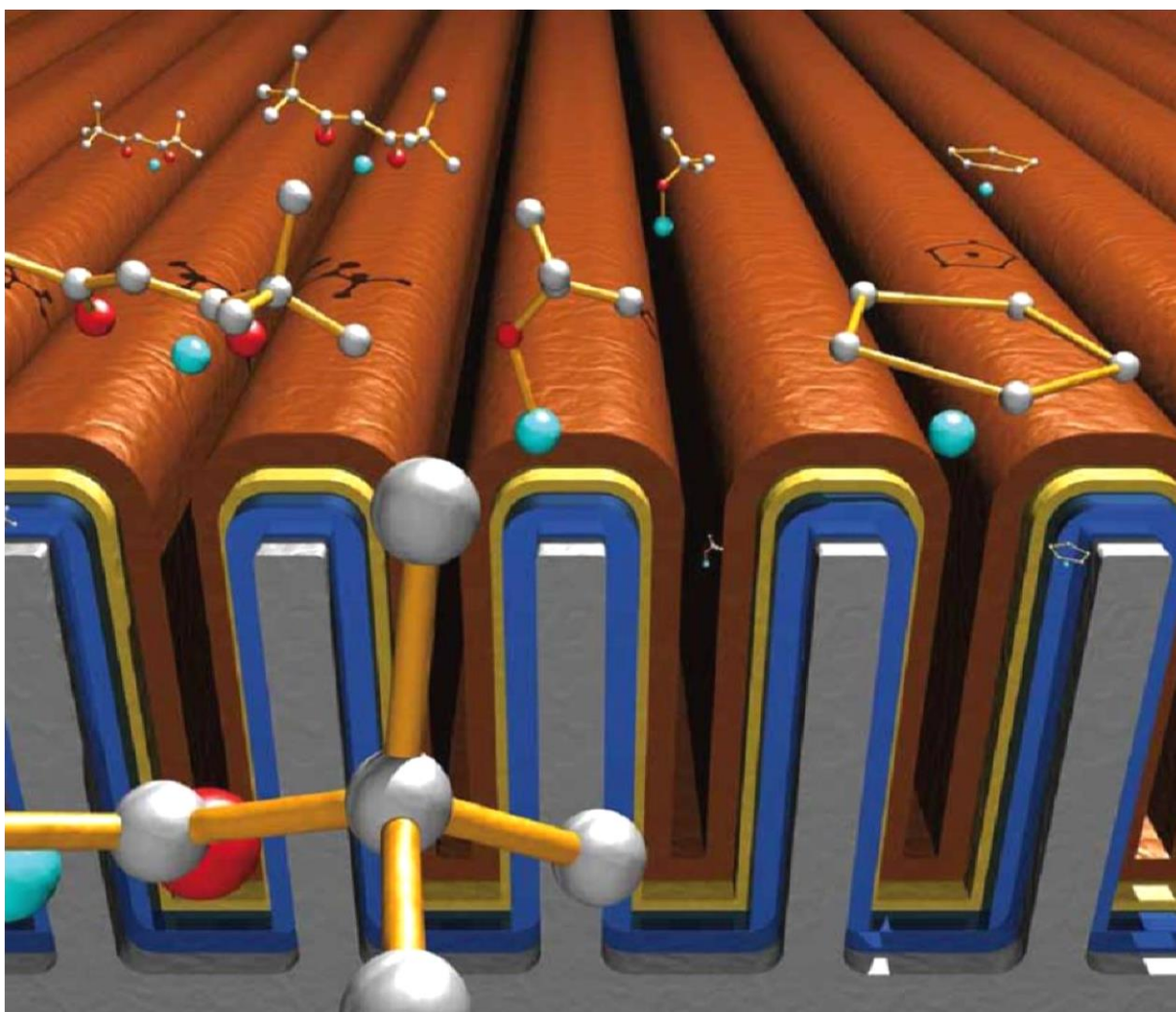
60 studiepoeng

UNIVERSITETET I OSLO

Juni 2014

Tynne filmer og nanobelter for batterier

Syntese og karakterisering av katodematerialer for litium- og natriumionbatterier



There's Plenty of Room at the Bottom

Richard Feynman, 29. desember, 1959

© Øystein Slagtern Fjellvåg – Kjemisk institutt, Det matematisk-naturvitenskapelige fakultet,
Universitetet i Oslo

2014

Tynne filmer og nanobelter for batterier

Syntese og karakterisering av katodematerialer for litium- og natriumionbatterier

Øystein Slagtern Fjellvåg

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

Trykk: Reprosentralen, Universitetet i Oslo

Forord

Denne masteroppgaven er utført på forskningsgruppen for Nanostrukturer og funksjonelle materialer (NAFUMA) på Universitet i Oslo. Oppgaven er en del arbeidet for graden Master of Science på programmet Materialer, energi og nanoteknologi på Universitet i Oslo, og er utført mellom august 2012 og juni 2014.

Først vil jeg takke mine veiledere, førsteamanuensis Ola Nilsen, Ville Miikkulainen, Erik Østreng og Henrik Hovde Sønsteby. Dere har gitt meg mye støtte, inspirasjon og muligheter under arbeidet. En stor takk til Wojciech Slawinski og Christopher Ian Thomas for at de brukte tiden sin til å hjelpe meg og Amund med eksperimenter på ESRF. Spesielt takk til Wojciech Slawinski som utførte Rietveld tilpassinger og modellering av stablefeil på nanobelter. Takk til Sigurd Øien for å ha gjort énkrystalldiffraksjon og strukturløsning, Dr. Mizohata for å ha gjort ToF-ERDA målinger og analyser, Pushpaka Samarasingha for hjelp med syntese av nanobelter, Claire Villevieille for gode råd om syntese av katodetape og Reinhard Nesper for gode råd om nanobelter.

Spesielt takk til Amund Ruud for godt samarbeid og hyggelige lange dager på kontoret og i Grenoble. Takk til Jon Magnus Hauge-Iversen for å ha holdt stemningen oppe på kontoret, og takk til Jon Einar Bratvold, Kristian Weibye, Andreas Smebye og Magnus Mortén for hyggelige lunsjer og avkobling fra arbeidet. Videre ønsker jeg å takke alle på tynnfilmgruppa og NAFUMA, spesielt de som har hjulpet med korrekturlesing.

Til slutt vil jeg takke venner og familie for all støtte.

Øystein Slagtern Fjellvåg

Sammendrag

Masteroppgaven har som hovedtema å utvikle elektrodematerialer for litiumionbatterier. Arbeidet har omfattet materialer for tynnfilm-batterier, så vel visse typer katodematerialer for litiumionbatterier. I tillegg er noen natriumholdige materialer blitt undersøkt som ledd i fremstilling av materialer for litiumionbatterier. Bakgrunn for de relativ omfattende studiene av tynnfilmer har vært å utvikle materialer som vil kunne benyttes i strukturerte 3D-batterier med langt høyere kapasitet enn dagens 2D-tynnfilm-batterier. Hovedfokus har vært å deponere tynne filmer av litium- og natriumholdige materialer ved hjelp av atomærlagsdeponering (ALD). Oppgaven har bygget videre på den solide kompetansen innen litiumdeponeringer som forskningsgruppen (NAFUMA) har bygget opp de siste årene.

LiCoO_2 ble forsøkt deponert med ALD, men alle forsøk ga dannelse av pulver på overflaten av substratene. Alle kjente litiumforløpere ble testet og deponeringstemperaturen ble variert innenfor antatt ALD-vindu. SEM-analyse viste at pulveret består av veldig små fibre.

Tre to-elementforløpere for ALD (*Single-Source Precursor*) er blitt syntetisert med tanke på å deponere LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) direkte ved at forløperen inneholder kationer av både Li og M . Strukturen til den ukjente forbindelsen $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ ble bestemt fra énkrystalldiffraksjon til å være bygget opp av søyler med enheter av Li^+ og $\text{Co}(\text{acac})_3^-$. Forbindelsen er dessverre ikke egnet som forløper i ALD siden strukturen ikke består av molekulære enheter samt at den sublimerte som $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Tynne filmer av Na_xCoO_2 er for første gang blitt fremstilt med ALD-metoden. $\text{Co}(\text{thd})_2$ og NaO^tBu ble brukt som kationforløpere og en påfølgende varmebehandling var nødvendig for å oppnå fasen Na_xCoO_2 .

En film med Na_xCoO_2 ble forsøkt ionebyttet til LiCoO_2 gjennom en gassfasereaksjon med $\text{Li}(\text{thd})$. Krystallinsk LiCoO_2 ble påvist med røntgendiffraksjon etter ionebytting og således er det etablert en fremstillingsmetode for tynnfilmer av LiCoO_2 basert på ALD-teknikken.

Na_2CO_3 ble deponert med ALD, primært med hensikt å karakterisere veksten til systemet da den inngår i syntesetrinn for LiCoO_2 . NaO^tBu ble benyttet som forløper med H_2O og CO_2 som ytterligere reaktanter. Veksten ble studert *in situ* med kvartskrystall mikrovækt (QCM) som viser selvhindrende vekst etter ALD-prinsippet.

I tillegg til arbeidet med tynne filmer ble nanomaterialer av MoO_3 fremstilt og karakterisert med tanke på katodemateriale for litiumionbatterier. Materialet har tidligere vært studert i forskningsgruppen i tilknytning til EU-prosjektet MAHEATT. Materialet viser høy kapasitet, men stabiliteten er ikke tilstrekkelig god. En rekke studier har blitt utført sammen med Amund Ruud (masterstudent på NAFUMA) for å studere degradering basert på modellmaterialer i form av tynne filmer og nanobelter.

Modellmaterialer av MoO_3 i form av tynne filmer ble laget med ALD. Som deponert er filmene er amorfe og betingelser for dannelse av α - og β - MoO_3 ble kartlagt Ved hjelp av *in situ* røntgendiffraksjon under oppvarming. Betingelsene ble overført til behandling av bulk materialer for å lage β - MoO_3 fra $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Videre ble nanobelter av α - MoO_3 fremstilt gjennom hydrotermal syntese etterfulgt av frysetørking.

Strukturtilpassing med Rietveld-metoden av nanobelter av MoO_3 gir ikke en tilfredsstillende overensstemmelse mellom beregnede og observerte røntgenintensiteter. Det ble vurdert om dette kunne skyldes nanobeltenes morfologi, det vil si svært liten tykkelse i én retning. Imidlertid forklarer ikke dette alt. Derimot viser en modell av stablefeil av de to-dimensjonale lagene som α - MoO_3 består av, god overensstemmelse. Dette gir ny innsikt i nanobeltenes struktur.

Elektrokjemisk karakterisering av MoO_3 tynnfilmer avslørte at interkalering av litium i α - MoO_3 var mest reversibelt når batteriet ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V. En robust metode for å syntetisere katodetape ble utviklet og reproduserbare taper av bulk α - og nanobelter av MoO_3 ble laget. Elektrokjemisk testing viste forventet degradering av materialet.

In situ røntgendiffraksjon og røntgenabsorpsjonsspektroskopi (XAS) av batterier (coin cell) med molybdenkatoder ble utført på den Sveitsisk-Norske strålelinje (SNBL) på ESRF, Grenoble. Eksperimentet viste at mellom 1,5 og 3,5 V er redoksparet $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ aktivt og strukturen til bulk α - MoO_3 , nanobelter og nitrerte nanobelter endrer seg fra α - MoO_3 -struktur til å være amorf under elektrokjemisk sykling.

Forkortelser

acac	-	Acetylacetonate (pentane-2,4-dione)
ALD	-	Atomærlagsdeponering (atomic layer deposition)
CV	-	Syklisk voltammetri
CVD	-	Chemical vapour deposition
EDS	-	Energidispersiv røntgenspektroskopi
ESRF	-	European Synchrotron Radiation Facility
<i>et al.</i>	-	<i>et alii</i> (“og fler”, vanlig latinsk forkortelse)
FTIR	-	Fouriertransformert infrarød spektroskopi
GIXRD	-	Grazing incidence x-ray diffraction
GS	-	Galvanostatisk sykling
HMDS	-	Heksametylsilazid
ml	-	milliliter
NAFUMA	-	Forskningsgruppen for Nanostrukturer og funksjonelle materialer
O ^t Bu	-	Tertbutoksid
QCM	-	Kvartskrystall mikrovekt (quartz crystal microbalance)
rpm	-	Omdreininger per minutt
RSM	-	Reciprocal space map (avbildning av det resiproke rom)
RTA	-	Rapid thermal annealing
RTP	-	Rapid thermal processing
SEM	-	Sveip elektronmikroskopi
SNBL	-	Den Sveitsisk-Norske strålelinje
SXRD	-	Synkrotron røntgendiffraksjon
TGA	-	Termogravimetrisk analyse
thd	-	2,2,6,6-tetrametylheptane-3,5-dionat
TMSO	-	Trimetylsilanolat
ToF-ERDA	-	Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis
XAS	-	Røntgenabsorpsjonsspektroskopi
XRD	-	Røntgendiffraksjon
XRF	-	Røntgenfluorisens
XRR	-	Røntgenreflektometri, x-ray reflectivity

Innholdsfortegnelse

Forord	V
Sammendrag	VII
Forkortelser	IX
Innholdsfortegnelse	XI
1. Introduksjon	1
1.1 Motivasjon	1
1.2 Historie og utvikling av batterier	5
1.3 Litiumbaserte batterier	8
1.4 Natriumbaserte batterier	11
1.5 Tynnfilm batterier	12
1.6 Tidligere arbeid	15
1.6.1 LiCoO ₂ som katodemateriale for litiumionbatterier	15
1.6.2 Katodematerialer for natriumionbatterier	20
1.6.3 To-elementforløper	22
1.6.4 Molybden(VI)oksid	23
1.6.5 Tynnfilm batterier	27
1.6.6 <i>In situ</i> karakterisering av batterier	28
1.7 Definisjon av oppgaven	30
2. Metoder og teori	33
2.1 Batterier	33
2.1.1 Elektrokjemi	33
2.1.2 Batterier	35
2.1.3 Materialkjemi for litiumionbatterier	40
2.2 Atomærlagsdeponering (ALD)	44
2.2.1 Kvarterkrystall mikrovækt (QCM)	47
2.3 Rapid thermal processing (RTP)	47
2.4 Røntgenkarakterisering	48
2.4.1 Introduksjon	48
2.4.2 Røntgendiffraksjon (XRD)	51
2.4.3 Røntgenreflektometri (XRR)	58
2.4.4 Røntgenabsorpsjonsspektroskopi (XAS)	59
2.4.5 Røntgenfluorescens (XRF)	60
2.5 Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (ToF ERDA)	60

2.6	Termogravimetrisk analyse (TGA)	61
2.7	Sveip elektronmikroskopi (SEM)	61
3.	Eksperimentelt	63
3.1	Syntese	63
3.1.1	Syntese av filmer med ALD	63
3.1.2	Rapid thermal annealing	64
3.1.3	Syntese av to-elementforløper for ALD	64
3.1.4	Sublimering	65
3.1.5	Syntese og nitrering av MoO ₃ -nanobelser	65
3.1.6	Syntese av MoO ₃ · 2H ₂ O gjennom resinsyntese	66
3.1.7	Syntese av elektrodetape	66
3.1.8	Batteripressing	67
3.2	Karakterisering	67
3.2.1	Kvartskrystall mikrovækt (QCM)	67
3.2.2	Røntgenkarakterisering	68
3.2.3	Kjemisk sammensetningsanalyse	70
3.2.4	Termogravimetrisk analyse (TGA)	70
3.2.5	Sveip elektronmikroskopi (SEM)	70
3.2.6	Elektrokjemisk testing	70
3.2.7	<i>In-situ</i> batteri testing	71
4.	Resultater	73
4.1	Deponering av CoO _x med ALD	73
4.2	Deponering av Li-Co-O systemet med ALD	75
4.3	To-elementforløper for ALD	83
4.4	Deponering av Na-Co-O systemet med ALD	87
4.5	Konvertering av Na _x CoO ₂ tynnfiler til LiCoO ₂ gjennom gassfase-indusert ionebytting	91
4.6	Na-C-O systemet	93
4.7	Krystallisering av MoO ₃	96
4.8	Tilpassing av diffraksjonsdata for bulk og nanobelser av MoO ₃	102
4.9	Elektrodetape	109
4.10	Elektrokjemisk karakterisering av MoO ₃	111
4.11	<i>In-situ</i> batteritesting	116
5.	Diskusjon	119

5.1	Deponering av LiCoO_2 med ALD	119
5.2	Deponering av Na-Co-O systemet med ALD.....	120
5.3	Deponering av ACoO_2 med ALD ($A = \text{Li}, \text{Na}$).....	121
5.4	Konvertering av Na_xCoO_2 tynnfilmer til LiCoO_2 gjennom gassfase-indusert ionebytting.....	122
5.5	Deponering av Na_2CO_3 med ALD.....	124
5.6	To-elementforløper for ALD	126
5.7	Krystallisering av MoO_3	126
5.8	Elektrodetape	127
5.9	Tilpassing av diffraksjonsdata for bulk og nanobelter av MoO_3	127
5.10	Elektrokjemiske karakterisering av MoO_3 og <i>in situ</i> batteritesting	128
6.	Konklusjon	133
7.	Videre arbeid	135
	Vedlegg A – Liste over kjemikalier	137
	Vedlegg B – Liste over prøver deponert med ALD	140
	Vedlegg C – ToF-ERDA profiler.....	146
	Vedlegg D – Krystallografisk data for $\text{LiCo}(\text{acac})_3$	148
	Vedlegg E – XRD av MoO_3 tynnfilmer varmebehandlet i RTP	151
	Vedlegg F – Diffraktogram fra resinsyntese	153
	Vedlegg G – Batteritesing	154
	Vedlegg H – Poster fra Kjemi Grand Prix	155
	Referanser.....	157
	Figurliste.....	165

1. Introduksjon

Hovedtema for denne masteroppgaven er fremstilling, design og studier av batterimaterialer med fokus på katoder for strukturerte 3D-batterier. I tillegg er ulike morfologier av molybden(VI)oksid undersøkt som katodemateriale for litiumionbatterier. Et mål med arbeidet har også vært sammenligning av ulike fremstillingsprosesser og typer katodematerialer, for generelt å opparbeide erfaring og innsikt med batterimaterialer. Det eksperimentelle arbeidet i forbindelse med molybden(VI)oksid er utført i samarbeid med masterstudenten Amund Ruud, hvor det har vært en lik arbeidsfordeling.

I dette kapitlet beskrives bakgrunn og motivasjon for oppgaven. Historisk utviklingen av batteriteknologi gjennomgås kortfattet og tidligere relevante arbeider for oppgaven presenteres. Tilslutt beskriver sentrale problemstillinger for denne masteroppgaven.

1.1 Motivasjon

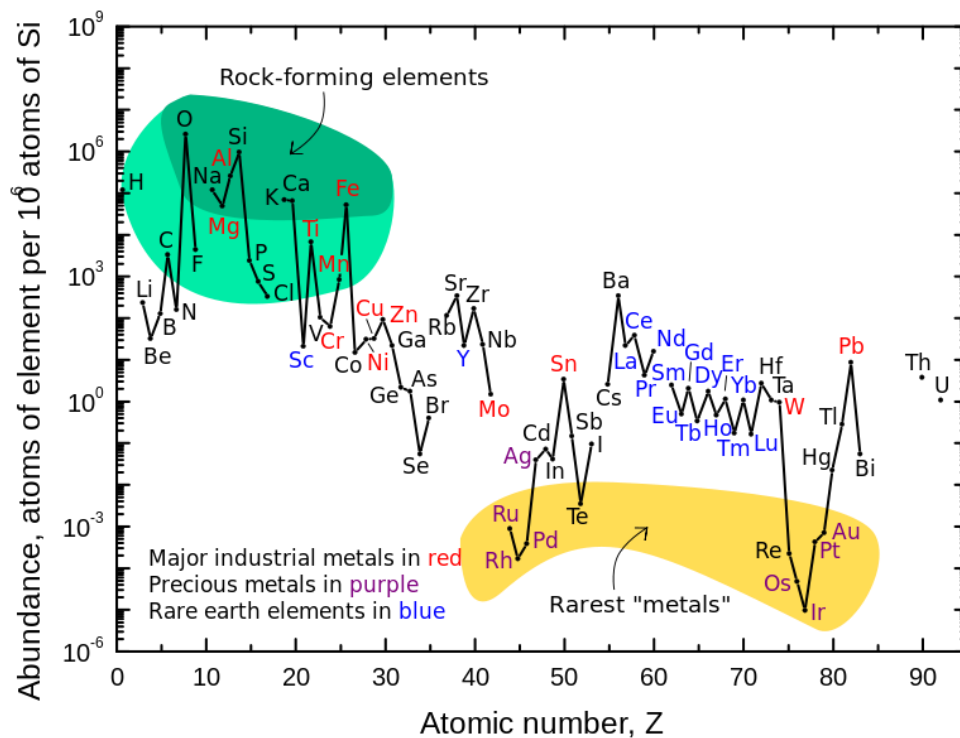
Batterier er for lengst blitt en viktig del av hverdagen vår. Vi omgir oss med mengder av elektroniske artikler som krever strøm. Telefoner og datamaskiner er blitt bærbare, elektrisk verktøy er batteridrevet, elektriske biler kommer stadig i forbedrede utgaver, og elektriske sykler er solid forankret i markedet. Denne utviklingen er basert på at nye typer tilstrekkelig gode batterier har blitt utviklet og kommersialisert. I forbindelse med behov for å redusere CO₂-utslipp i et globalt perspektiv samt for å minimere lokal forurensing fra partikkel utslipp fra forbrenningsmotorer, settes stadig sterkere fokus på blant annet el-biler, noe som nylig har fått stort omfang i Norge.

Selv om batteriteknologien oppfattes som moden innen forbrukerelektronikk, er det et stort urealisert potensiale i teknologien. Batterier utgjør derfor et enormt forskningsfelt internasjonalt. Forbrukere ønsker bærbare enheter med lengre bruks- og levetid. Datateknologien utvikler seg stadig og selv om komponentene krever mindre strøm, øker antallet og derav ytelsen. Samtidig blir kravene fra forbrukerne til el-biler bare større. Lengre kjørelengde, lengre levetid, lettere batterier, raskere oppladning, billigere materialer og systemer – alt dette setter press på å akselerere utviklingen.

Blant dagens fornybare energikilder er sol- og vindenergi blant de mest aktuelle. Utfordringen for sol- og vindenergi er at de ikke produserer energi kontinuerlig. Dette gir et behov for

energilagring, og batterier anses som et godt alternativ, spesielt i forbindelse med lokal energiproduksjon som et privathus eller en hytte med solcellepanel.

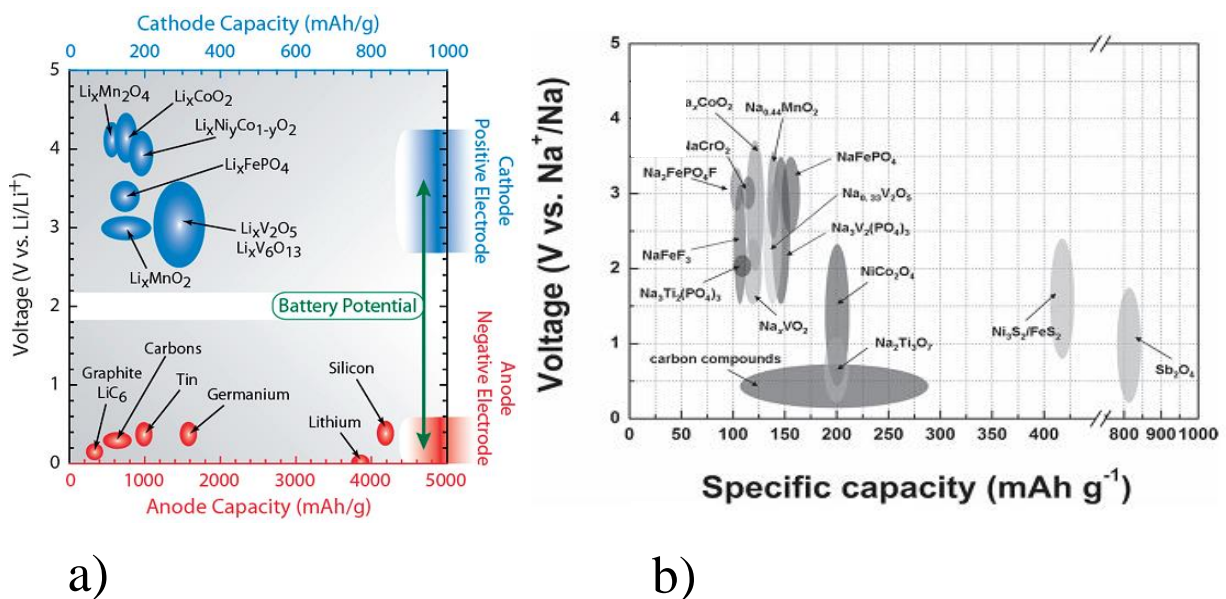
I denne oppgaven fokuseres på oppladbare batterier, det vil si såkalte sekundære batterier. Primære batterier er ikke oppladbare. I dag er de vanligste oppladbare batteriene blybatteriet, nikkeltadmiumbatteriet, nikkelmetallhydridbatteriet og litiumionbatterier, hvorav de to sistnevnte batteriene er de mest benyttede. Litiumionbatterier har lang levetid, høy energitetthet og leverer høy spenning. Totalmengden litium i jordskorpen er stor, se Figur 1, men de største litiumressursene befinner seg i konfliktfylte områder. Med stor etterspørsel etter litiumionbatterier spekuleres det i om de tilgjengelige ressursene av litium er store nok til å dekke behovet på sikt [1]. Natriumbaserte batterier kan derfor være aktuelt for deler av batterimarkedet, for eksempel til lagring av større mengder energi fra solcelleanlegg.



Figur 1: Mengde av de ulike elementene i jordskorpen. Figur er hentet fra Ref. [2].

Litium og natrium har mange av de samme kjemiske egenskapene, deriblant liknende egenskaper innen interkaleringskemi. Det er derfor mulig å lage natriumionbatterier med mange av de samme fordelaktige egenskapene som litiumionbatteriernes besitter. Generelt har litiumionbatterier høyere spenning og kapasitet enn natriumionbatterier, og vil av den grunn

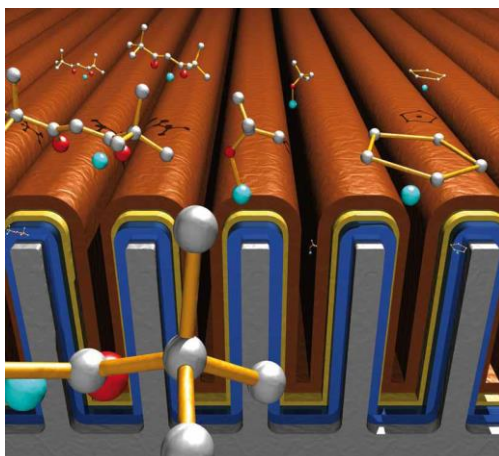
gi batterier som kan lagre større mengde energi. Likevel er natriumbaserte batterier et godt alternativ, ettersom natrium er mye rimeligere og mer tilgjengelig enn litium. Figur 2 illustrerer spenningen og kapasiteten til forskjellige elektrodematerialer for natrium- og litiumionbatterier. Forskjellen mellom spenningen til elektrodematerialene bestemmer celledspenningen til et batteri. Vi ønsker så høy celledspenning fra et batteri som mulig da den totale mengden energien et batteri kan lagre uttrykkes som produktet av kapasitet og spenning ($P[\text{Wh}] = Q[\text{Wh}] \cdot U[\text{V}]$).



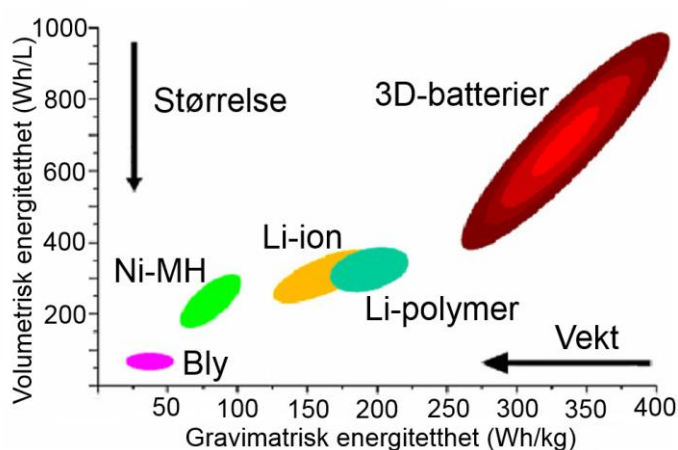
Figur 2: Spenning og kapasitet for ulike elektrodematerialer for a) litiumionbatterier (anode- og katodematerialer er angitt) og b) natriumionbatterier mot henholdsvis Li/Li^+ og Na/Na^+ . Merk at natriummaterialene har lavere potensial enn litiummaterialene. Figur a) er hentet fra Ref. [3] og figur b) er fra Ref. [4].

Kravene til batterier varierer stort med bruksområde. Sensorer og andre små enheter som pacemakere og klokker har behov for små batterier. Tynnfilm batterier (kan også kalles mikrobatterier) har fast keramisk elektrolytt og lang levetid. Disse batteriene er laget av tynne belegg bestående av batterikomponenter lagt oppå hverandre. For å lagre mer energi på samme areal kan batteriene lages på strukturerte overflater. 3D-batterier er et konsept hvor et tynnfilm batteri lages på strukturer med stor andel overflate. Et mulig design er å lage dype spor eller riller i en overflate, slik indikert i Figur 3. 3D-batterier gir høyere spesifikk energi på samme areal sammenlignet med tynnfilm batterier og ansees å utgjøre framtidens teknologi innen mikrobatterier.

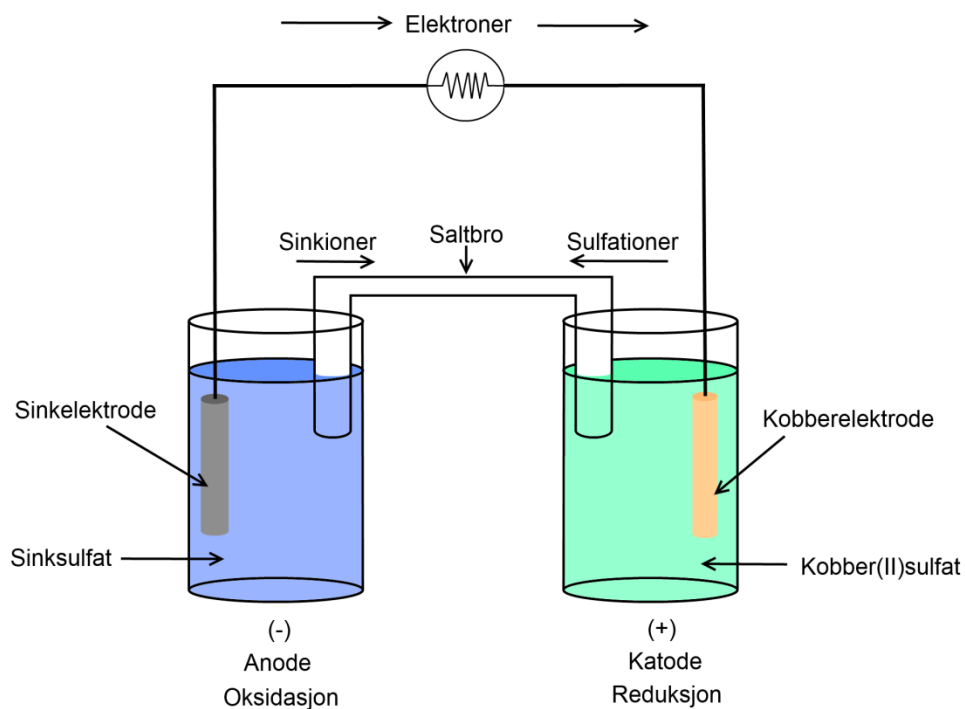
Energitettheten til et batteri forteller hvor mye energi batteriet kan lagre per masse eller volumenhet, og er en nyttig målestokk for å sammenligne ulike batteriteknologier. Figur 4 viser en grafisk sammenligning av den volumetriske og gravimetrisk energitettheten til ulike batteriteknologier. Blybatterier veier mye og har stort volum, hvilket gir både lav gravimetrisk og volumetrisk energitetthet. Litiumionbatterier har høyere volumetrisk- og gravimetrisk energitetthet enn bly- og nikkelmetallhydridbatterier. Likevel har litiumionbatterier potensiale til store forbedringer hvis 3D-batteriteknologien realiseres.



Figur 3: En strukturert overflate gir høyere effektivt overflateareal på samme område, sammenlignet med en jevn overflate. Den strukturerte overflaten gir et 3D-batteri høyere spesifikk energi på samme område («footprint») som et tynnfilm batteri. Figuren er hentet fra Ref. [5].

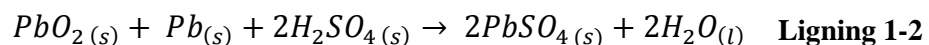


Figur 4: Volumetrisk og gravimetrisk energitetthet for ulike batteriteknologier. Figuren er inspirert fra Ref. [6].



Figur 6: Skisse av Daniellcellen. Anoden er en bit av sink og katoden er av kobber. Saltbroen transporterer ioner mellom løsningene og elektronene går i den ytre kretsen.

I 1859 konstruerte Gaston Planté det første blybatteriet [10]. Batteriet kunne lades opp ved å påtrykke et motsatt potensial og var det første oppladbare batteriet som ble laget. Planté rullet to blyplater i spiral med en klut i mellom for å hindre at platene var i kontakt. Blybatterier er spesielle i den forstand at elektrolytten tar del i de kjemiske reaksjonene i batteriet. Elektrodene i batteriet er bly og bly(IV)oksid, og elektrolytten er svovelsyre. Ligning 1-2 viser totalreaksjonen til batteriet. Både anoden og katoden blir omdannet til bly(II)sulfat ved utladning.

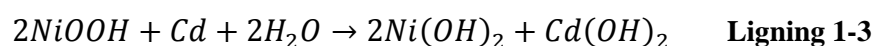


Når batteriet er helt utladet er elektrolytten utvannet (svovelsyren får lavere tetthet) og under oppladning blir elektrolytten igjen til konsentrert svovelsyre.

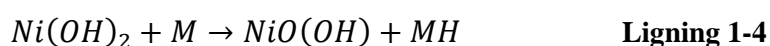
Åpen-kretsspennning for et blybatteri er omtrent 2 V. Det er vanlig å seriekoble slike batterier for å få høyere spenning, typisk 6 eller 12 V. Batteriene har lang holdbarhet, ofte over 10 år eller 1000-2000 sykler og er brukt for å drive startmotor og andre komponenter i biler helt

frem til i dag. Blybatterier har ganske lav strøm til vekt forhold (spesifikk energi) og er kjent som lite miljøvennlige. Det er derfor et mål å erstatte blybatteriet med mer gunstige alternativer.

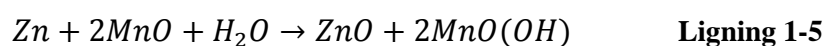
Nikkelkadmiumbatteriet ble beskrevet av Jungner for første gang i 1899 [11]. Disse batteriene ble populære på grunn av høy energitetthet, lav vekt, lang levetid og mulighet for rask oppladning. Typisk spenning for batteriene er 1,4 V. Katoden er av nikkeloxydhydroksid, anoden er av metallisk kadmium, mens elektrolytten er en basisk løsning av kaliumhydroksid. Energitettheten til et typisk nikkelkadmiumbatteri er $40 - 60 \text{ Wh kg}^{-1}$. Ligning 1-3 viser totalreaksjon for et slikt batteri.



Nikkelmetallhydridbatteriet ble kommersielt på 1980-tallet og har flere likhetstrekk med nikkelkadmiumbatteriene. Den store forskjellen er at anoden, som i nikkelkadmiumbatteriene er av kadmium, er erstattet av en legering som danner metallhydrid (MH). Nikkelmetallhydridbatteriene har også samme elektrolytt som nikkelkadmiumbatteriene, en vandig løsning av kaliumhydroksid. Spenningen til et batteri av denne typen ligger rundt 1,3 V, og energitettheten kan være opp mot 80 Wh kg^{-1} . Ligning 1-4 viser totalreaksjonen for et nikkelmetallhydridbatteri.

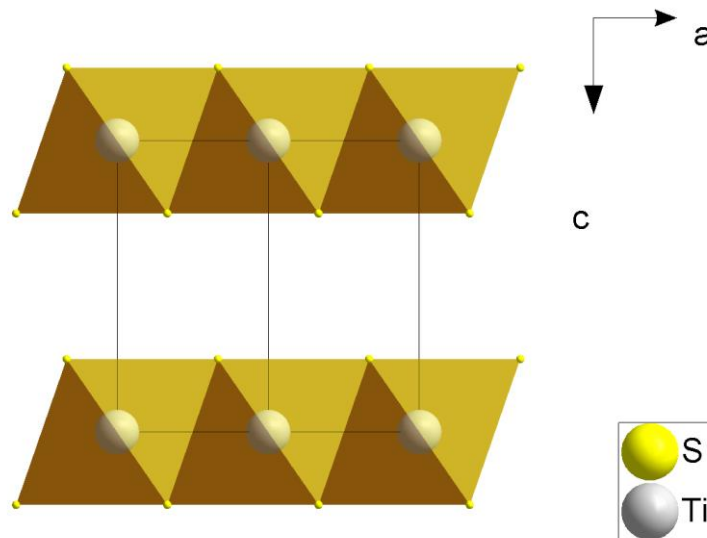


Primære batterier er batterier som ikke kan lades opp. Slike batterier brukes for eksempel i fjernkontroller og lommelykter. Alkalimanganbatteriet, også kjent som alkaliebatteri, er et av de mest vanlige primære batteriene i dag. Anoden er av sink, katoden av manganoksid og elektrolytten er en basisk løsning av kaliumhydroksid. Et typisk alkaliebatteri leverer en spenning på 1,5 V. Ligning 1-5 viser totalreaksjonen for et alkalimanganbatteri.



1.3 Litiumbaserte batterier

I 1975 introduserte Whittingham innskuddsmetalsulfider som interkaleringsmateriale for litium og andre alkalimetaller [12]. Dette førte til det første litiumbatteriet med TiS_2 som katode og metallisk litium som anode. TiS_2 -strukturen er lagdelt og litiumionene kan lett bevege seg ut og inn av strukturen uten at den blir ødelagt, hvilket gjør reaksjonen reversibel, Figur 7 viser den lagdelte strukturen til TiS_2 . Under utladning av batteriet går litiumionene fra anoden, som er metallisk litium, gjennom elektrolytten og inn i tomme oktaeder posisjoner i TiS_2 -strukturen mens Titan(IV) reduseres til titan(III). Under oppladning går litiumionene ut av TiS_2 -strukturen og titan oksideres til titan(IV) igjen. Denne oppdagelsen initierte ny forskning på katodematerialer av sulfider og andre chalkogenider på 70- og 80-tallet.

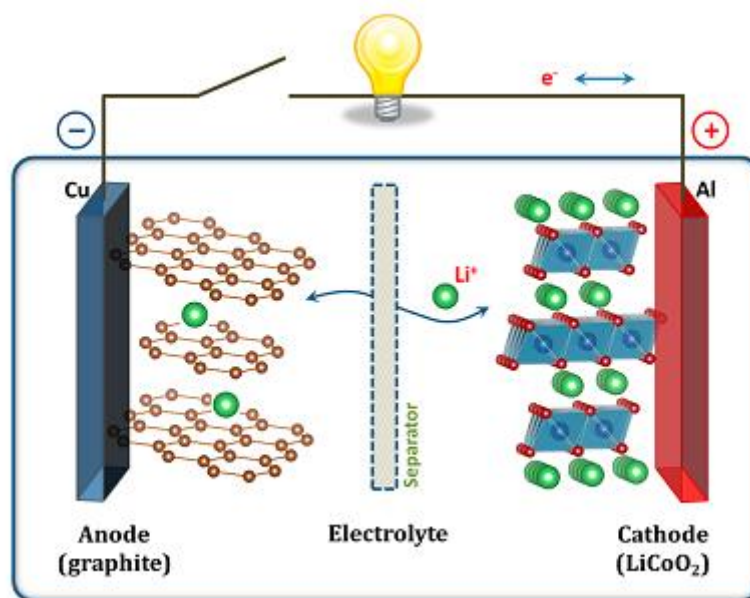


Figur 7: Strukturen til TiS_2 sett langs b-aksen. Titan befinner seg i oktaedre av svovel. Oktaederene deler kanter og ligger som plater i a-b-planet. Litiumioner vil interkaleres i rommet mellom TiS_2 -lagene.

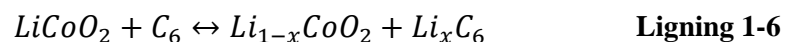
I et litiumbatteri er det viktig at innsetting og uttak av litium fra elektrodene foregår reversibelt, og lagdelte strukturer er godt egnet for dette. I 1980 introduserte Goodenough LiCoO_2 som katodemateriale for litiumbatterier, et materiale som ga spenning på rundt 4 V mot metallisk litium [13, 14]. Litiumkoboltoksid diskuteres i mer detalj i kapittel 1.6.1. Batteriene ble likevel ikke kommersialisert da metallisk litium ikke var en trygg nok anode. Dette på grunn av problemer med dendritter som vokste fra anoden og kortsluttet batteriet. I

1990 introduserte Sony litiumionbatteriet på det kommersielle markedet. Der var det metalliske litiumet i anoden byttet ut med grafitt hvilket reduserte den dendrittiske veksten på anoden betraktelig. Elektrolytten var et organisk løsemiddel med et litiumsalt. Et «litiumionbatteri» refererer til et batteri hvor litium interkaleres i begge elektrodematerialene (anode og katode). Litiumbatterier har anode av metallisk litium. Det skilles derfor mellom litiumbatterier og litiumionbatterier. Nomenklaturen gjelder også for natrium- og natriumoinbatterier.

Figur 8 viser en skjematisk skisse av et litiumionbatteri med LiCoO_2 som katode og grafitt som anode. Ved utladning går litiumioner fra anoden, gjennom elektrolytten og separatoren til katoden. Elektronene går fra anoden til katoden gjennom en separat krets hvor den elektriske energien kan hentes ut. Ligning 1-6 viser totalreaksjonen for batteriet ved utladning.



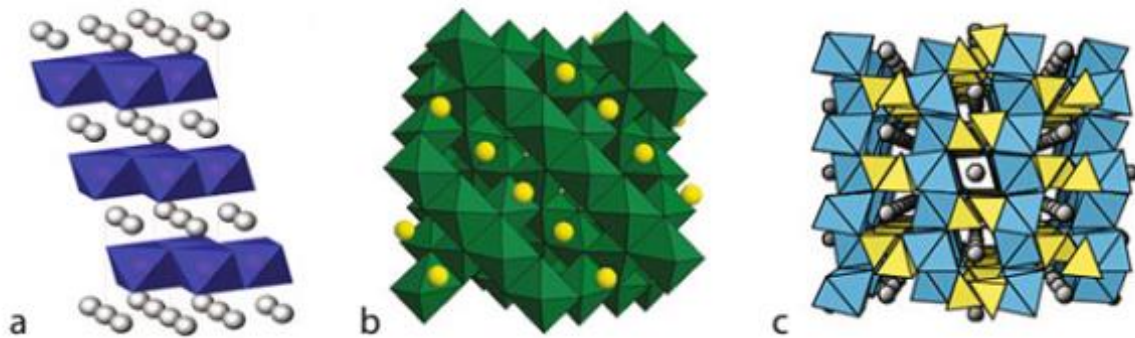
Figur 8: Skisse av et litiumionbatteri med katode av LiCoO_2 og anode av grafitt. Figuren er hentet fra [15].



Katodematerialene som brukes i litiumionbatterier har blitt utviklet fra 1990 til i dag. Vanlige katodematerialer er LiMn_2O_4 og LiFePO_4 . Hverken LiMn_2O_4 eller LiFePO_4 har lagdelte strukturer, men LiMn_2O_4 leder likevel litium godt siden strukturen har kanaler i tre

dimensjoner hvor litium kan transporteres. LiFePO_4 leder derimot ikke litium like godt siden strukturen kun har tilsvarende kanaler i én dimensjon. Likevel er LiFePO_4 et populært materiale på grunn av utmerket levetid. Det finnes også lagdelte strukturer som brukes i batterier, som den blandede forbindelsen $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC).

Figur 9 viser krystallstrukturene til LiCoO_2 (lagdelt struktur), LiMn_2O_4 (spinellstruktur) og LiFePO_4 (olivinstruktur).



Figur 9: Krystallstrukturen til a) LiCoO_2 , b) LiMn_2O_4 og c) LiFePO_4 . Figuren er hentet fra Ref. [16].

I dag er grafitt, eller andre former for karbon, det mest brukte anodematerialet i litiumionbatterier. Grafitt har høy energitetthet. Dermed er energitettheten til katodematerialene som hovedsakelig begrenser energitettheten til dagen litiumionbatterier. Forbedrede katodematerialer står dermed høyt på forskningsagendaen. Et materiale som anses som mulig nytt katodemateriale for litiumionbatterier i fremtiden er molybden(VI)oksid. Materialet har høyre kapasitet enn dagens katoder, men stabilitet og holdbarhet er en utfordring for materialet.

Elektrolytten i litiumionbatterier består av organiske løsemidler som kan være brannfarlige. I tillegg dekomponerer noen av de organiske løsemidlene på anoden under første oppladning og danner en såkalt *Solid Electrolyte Interface* (SEI). SEI har lav elektronisk ledningsevne, men tilstrekkelig god ionisk ledningsevne til at anoden ikke blir blokkert, og dette forhindrer videre dekomponering av elektrolytten under etterfølgende oppladninger.

Litiumpolymerbatterier skiller seg fra litiumionbatterier ved at de har en elektrolytt av enten en gel eller fast polymer i stedet for et organisk løsemiddel. Gel-elektrolyttene er en polymer

hvor et organisk løsemiddel med et litiumsalt (typisk LiPF_6 eller LiClO_4) er løst i polymermatrisen. Den ioniske ledningsevnen til gelene ved romtemperatur er rundt $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. Polymerelektrolytter uten løsemiddel har lavere ionisk ledningsevne enn gel-elektrolyttene, rundt $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$. SEI-lag dannes også for polymerelektrolytter mellom anoden og elektrolytten, men i mindre grad enn for flytende elektrolytter.

1.4 Natriumbaserte batterier

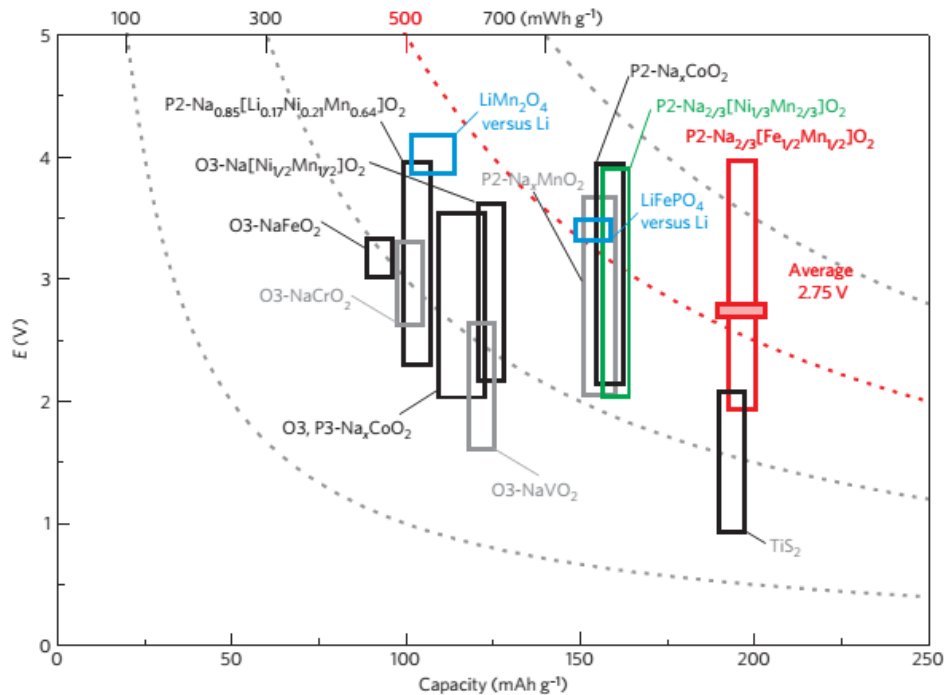
Under den historiske utviklingen av litiumbatteriene ble det også arbeidet mye med natriumbatterier. Dette var naturlig siden litium og natrium har lignende kjemiske egenskaper, men høyere kapasitet og energitetthet gjør litiumionbatteriene mer egnet for bærbare enheter. Spenningen fra et natriumionbatteri er også generelt lavere og volumekspansjonen er større enn for litiumionbatterier. Tabell 1 lister noen relevante egenskaper til litium og natrium.

Tabell 1: Egenskaper for litium og natrium. Verdiene er hentet fra Ref. [17].

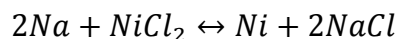
	Litium	Natrium
Atomnummer	3	11
Atomærvækt / g mol^{-1}	6,941	22,990
Tetthet (20 °C) / g cm^{-3}	0,534	0,968
Ionisk radius (6-koordinert) / pm	76	102
E^0 / V for $\text{M}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{M}_{(\text{s})}$	-3,045	-2,714

Natriumionbatterier benytter anoder basert på karbon på samme måte som litiumionbatterier. Som katodemateriale brukes innskuddsmetallforbindelser, primært forbindelser hvor natrium okkuperer trigonal prismatiske posisjoner, da dette generelt gir høyere reversibel kapasitet [18]. Materialene er ofte polyanionforbindelser som fosfater, og nylig har $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ blitt betydelig studert materiale [4]. Figur 10 sammenligner kapasiteten og spenningen for forskjellige katodematerialer for natriumionbatterier.

En annen klasse natriumbatterier er de som er basert på β -alumina som faststoff natriumleder ved høy temperatur. Dette brukes i blant annet ZEBRA-batteriet (Zero Emission Batteries Research Activity) som ble beskrevet av Coetzer i 1986. Batteriet har elektroder av natrium og et metallklorid, vanligvis nikkelklorid, og totalreaksjonen mellom natrium og nikkelklorid er gitt i Ligning 1-7.



Figur 10: Sammenligning mellom kapasitet og spenning (mot Na/Na⁺) for ulike natriumkatoder med lagdelt struktur. LiFePO₄ og LiMn₂O₄ (mot Li/Li⁺) er inkludert for å sammenligning. Figuren er hentet fra Ref. [18].



Ligning 1-7

Som natriumledene faststoffelektrolytt er β -alumina i dag den beste og mest stabile elektrolytten [11]. Batteriet må opereres ved 300 °C for at ledningsevnen til elektrolytten skal være god nok. Spenningen til et ZEBRA-batteri er typisk i overkant av 2 V.

1.5 Tynnfilm batterier

Tynnfilm batterier, også kjent som mikrobatterier, skiller seg fra litumpolymerbatterier ved at elektrolytten er keramisk, altså en faststoffelektrolytt. Tynnfilm batterier kan lages veldig små og kan brukes innen blant annet trådløse kommunikasjonsenheter. I motsetning til litiumionbatterier og litumpolymerbatterier viser tynnfilm batterier ingen tegn til dannelse av SEI [6]. For litiumionbatterier er ofte elektrolytten involvert i degraderingsmekanismene [19],

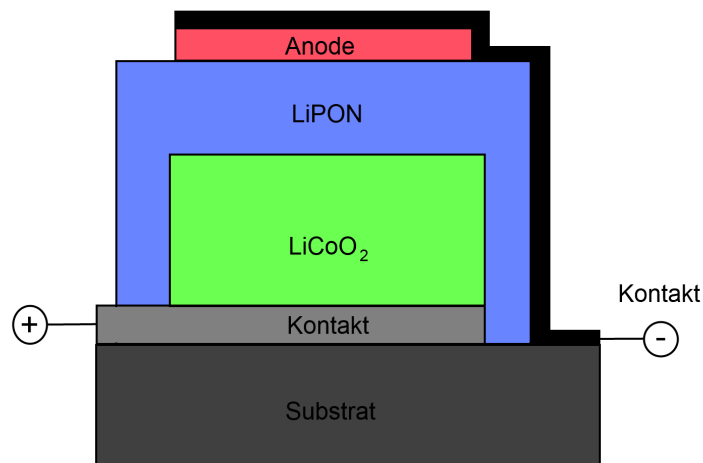
mens levetiden til tynnfilm batterier er rapportert til å være mye lenger [20]. Tykkelsen på faststoffelektrolytter er typisk $\sim 1\mu\text{m}$, mens separasjoner i batterier med flytende elektrolytt er $20\mu\text{m}$ eller mer. I Figur 11 viser en skisse av et typisk tynnfilm batteri.

Ulempen med keramiske elektrolytter er at de har betraktelig lavere ionisk ledningsevne, hvilket gir større spenningsfall over elektrolytten. Ved å lage elektrolytten veldig tynn kan likevel spenningsfallet holdes innenfor et akseptabelt nivå. Videre vil tynne filmer av elektrodene redusere behovet for å tilsette forbindelser for å øke den elektroniske ledningsevnen siden avstanden til strømvatageren blir kort. Dette betyr at potensialet over hele elektroden er det samme og dette reduserer faren for lokal overlading.

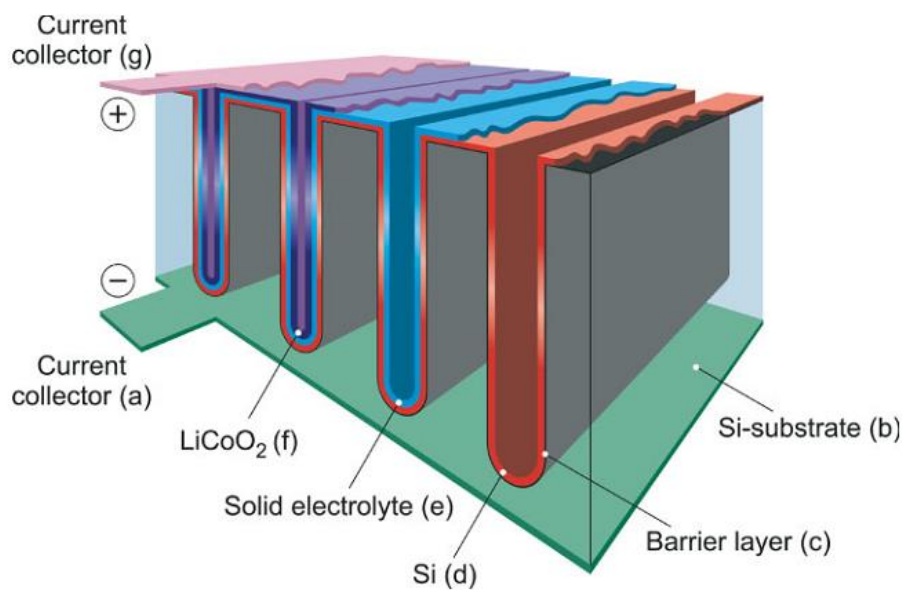
Katoden i et tynnfilm batteri er vanligvis LiCoO_2 eller LiMn_2O_4 som deponeres ved hjelp av fysiske tynnfilmteknikker som sputtering. Katodene har typisk en tykkelse på $0,05$ til $5\mu\text{m}$ [21]. Elektrolytten som brukes er vanligvis nitrogendopet litiumfosfat (LiPON), og tykkelsen av elektrolytten er mellom $0,7$ og $2\mu\text{m}$. Som anode kan flere materialer brukes. $\text{SiSn}_{0,87}\text{O}_{1,20}\text{N}_{1,72}$ (SiTON), SnN_x , InN_x og Zn_3N_2 er vanlige materialer.

For å øke energitettheten og kapasiteten til tynnfilm batteriene ble 3D-batterikonseptet foreslått i 2007 av Notten *et al.* [22]. Tanken var å øke overflatearealet ved å lage riller eller kanaler i substratet som batteriet bygges på. Elektrodene og elektrolytten må da deponeres på en strukturert overflate, og energitettheten per arealenhet øker betydelig. Én av designene som Notten *et al.* introduserte er vist i Figur 12.

For 3D batterier kan ikke elektrolytten være flytende, men må være av faststoff. Både polymerelektrolytter og keramiske elektrolytter er faststoffelektrolytter og kan for 3D-batterier. Atomærlagsdeponering (ALD) er en teknikk som gjør det mulig å deponere uniforme filmer på strukturerte og komplekse overflater ved bruk av en selvhindrende vekstmekanisme. Dette betyr at ALD vil kunne være en ideell teknikk for å deponere materialer for 3D-batterier. I midlertid er antallet kjente prosesser for å deponere slike materialer med ALD fremdeles begrenset. Det er derfor behov for å utvikle nye prosesser for deponering nødvendige materialer (anode, katode og elektrolytt) for litiumionbatterier for virkelig å kunne realisere 3D-batteriet og dets potensial.



Figur 11: Skjematisk skisse av et tynnfilm batteri. LiCoO_2 er katode og LiPON er elektrolytt. Substratet er typisk alumina, kvarts, glass eller silisium.



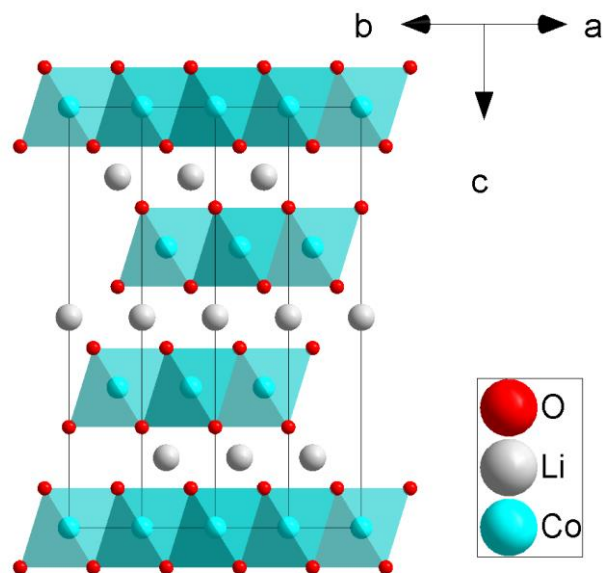
Figur 12: Et av designene Notten *et al.* introduserte for 3D-batterier. Overflatearealet til silisiumsubstratet er økt ved å etse med Reactive Ion Etching (RIE). Tynnfilm batteriet får dermed mye større overflate på samme grunnflate. Figur hentet fra [22].

1.6 Tidligere arbeid

Dette kapitlet gir en oversikt over litteraturen som omhandler syntese og egenskaper for relevante materialer i denne oppgaven. Dette omfatter både bulk materialer og tynne filmer, og hovedvekt legges på filmer syntetisert med ALD.

1.6.1 LiCoO_2 som katodemateriale for litiumionbatterier

Litiumkoboltoksid er et av de mest brukte katodematerialene for litiumionbatterier på grunn av den høye spenningen til materialet Li/Li^+ samt en betydelig energikapasitet [11]. Litiumkoboltoksid finnes i to strukturer, en høytemperatur lagdelt romboedrisk struktur (HT- LiCoO_2) som dannes over $800\text{ }^\circ\text{C}$ og en lavtemperatur spinellstruktur (LT- LiCoO_2). Både LT- og HT- LiCoO_2 har samme oksyngitter, men i HT- LiCoO_2 okkuperer litium- og koboltatomene alternerende i de tettpakkede oksygenplanene, se Figur 13. Litiumatomene får høy mobilitet når de ligger i et lag uten andre typer atomer. I LT- LiCoO_2 er 6 % av litiumatomene i oktaederhull i koboltlaget, og *vice versa*. Dette gir LT- LiCoO_2 dårligere elektrokjemiske egenskaper enn HT- LiCoO_2 og fasen brukes derfor ikke i litiumionbatterier.



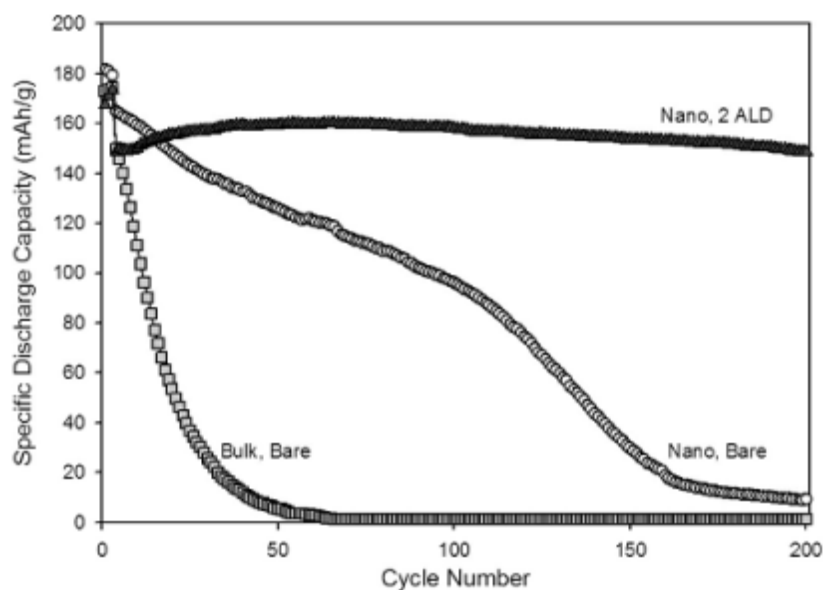
Figur 13: HT- LiCoO_2 -strukturen sett langs (110)-planet. Litium og kobolt okkuperer oktaederhull i alternerende lag av tettpakkede oksygenplan.

Da de første kommersielle litiumionbatteriene kom på markedet var det kun 50 % av den teoretiske kapasiteten til LiCoO_2 ($\sim 274\text{ mAh/g}$) som kunne utnyttes [23]. Dette er ennå

grensen. Dersom mer enn 50 % av litiumatomene tas ut av strukturen blir den kjemisk og strukturelt ustabil [15]. Den praktisk tilgjengelige kapasiteten til batteriet er dermed ~140 mAh/g.

Litiumkoboltoksid er forholdsvis enkelt å syntetisere. For eksempel kan en blanding av litiumkarbonat og kobolt(II)oksid varmebehandles ved 900 °C for å danne LiCoO_2 [24]. LiCoO_2 har blitt syntetisert ved en rekke andre metoder, blant annet hydrotermal syntese [25, 26], elektrospinning [27] og sol-gel [28].

For mulig å forbedre bruksstabiliteten, deponerte Scott *et al.* tynne belegg av Al_2O_3 på nanopartikler av katodematerialet LiCoO_2 . Beleggene ble dannet gjennom kun noen få ALD-sykluser med trimetylaluminium og vann. økte den reversible kapasiteten til materialet med 250 % ved rask ut- og oppladning (7,8 C). Figur 14 sammenligner kapasiteten til bulk, nanopartikler og Al_2O_3 -belagte nanopartikler, og viser at de belagte nanopartiklene viser mye lengere levetid.



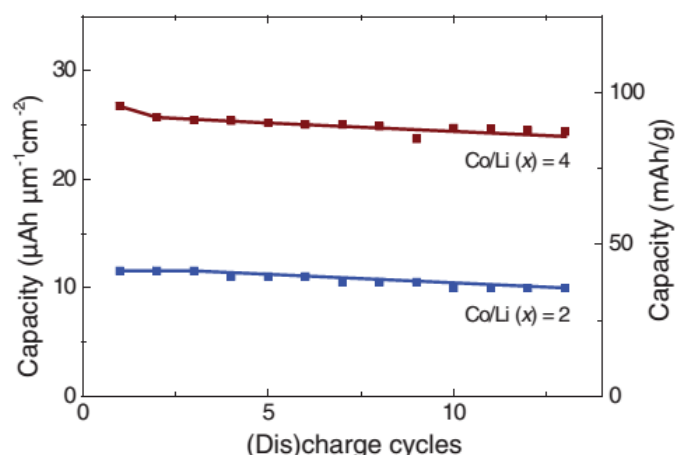
Figur 14: Sammenligning av kapasiteten til bulk, nanopartikler og Al_2O_3 belagte nanopartikler av LiCoO_2 . Figuren er hentet fra Ref. [29].

1.6.1.1 Tynne filmer av LiCoO_2

For tynnefilmbatterier må nødvendigvis alle de aktuelle komponenter og materialer lages som tynne filmer. LiCoO_2 har blitt laget som tynne filmer med flere forskjellige syntesemetoder,

blant annet laser ablering [30], pulset laserdeponering (PLD) [31], radio frekvens magnetron sputtering [32], elektrostatiske spray deponering [33], spin-coating [34], MO-CVD [35] og CVD [36].

Donders *et al.* [37, 38] er den eneste gruppen som har rapportert deponering av LiCoO_2 med ALD. De kombinerte to prosesser, $\text{CoCp}_2 + \text{O}_2$ plasma og $\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{O}_2$ plasma ved en deponeringstemperatur på $325\text{ }^\circ\text{C}$. Den elektrokjemisk aktive høytemperatursfasen ble dannet etter varmebehandling av filmene på $700\text{ }^\circ\text{C}$ i seks minutter. Materialet viste gode elektrokjemiske egenskaper, se Figur 15, selv om kapasiteten var beskjeden.



Figur 15: Kapasiteten til filmer med sammensetningen $\text{Li}_{1,2}\text{CoO}_{3,5}$ (øverst) og $\text{Li}_{3,3}\text{CoO}_{7,8}$ (nederst). Figuren er hentet fra Ref. [37].

1.6.1.2 Deponering av koboltoksid med ALD

For deponering av LiCoO_2 filmer må man først beherske deponering av filmer av koboltoksid og litiumforbindelser. Det er rapportert flere prosesser for deponering av koboltoksid ved ALD. CoO_x er deponert med $\text{Co}(\text{thd})_2$ og ozon [39-42], CoI_2 og O_2 [43], $\text{Co}(\text{Cp})_2$ og O_2 plasma [44, 45], $\text{Co}(\text{acac})_2$ og O_2 [46-48], og $\text{Co}(\text{acac})_3$ og O_2 [46-54].

Seim *et al.* [42] deponerte koboltoksid mellom 200 og $400\text{ }^\circ\text{C}$ fra $\text{Co}(\text{thd})_2$ og O_3 . Forløpertemperaturen på $\text{Co}(\text{thd})_2$ var $100\text{ }^\circ\text{C}$ og en reaktantpuls på 1,8 sekunder og en rens på 2,5 sekunder ble brukt. Ozonpulsene var på 1,0 sekund med en rensingpuls på 3,0 sekunder. Filmene var krystallinske etter deponering. Ved deponering mellom 200 og $300\text{ }^\circ\text{C}$ bestod filmene av fasen Co_3O_4 , og mellom 350 og $400\text{ }^\circ\text{C}$ av en to-faseblanding av CoO og Co_3O_4 . $\text{Co}(\text{thd})_2$ startet å dekomponere ved $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Klepper *et al.* [41] har deponert koboltoksid mellom 114 og 307 °C fra Co(thd)_2 og O_3 med en vekstrate på 21 pm per syklus. Prøvene viste foretrukken (100)-orientering ved lave temperaturer. Pulsetidene for Co(thd)_2 og O_3 var på henholdsvis 1,5 og 6,0 sekunder, mens rensetidene var henholdsvis 1,0 og 1,5 sekunder. Klepper *et al.* har også vist vekst av orientert Co_3O_4 på $\text{MgO}(100)$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(001)$ og $\text{SrTiO}_3(100)$ [39].

Donders *et al.* [44] deponerte koboltoksid i temperaturvinduet 100 til 400 °C med CoCp_2 og O_2 plasma som forløpere og med en vekstrate på 50 pm per syklus. Filmene av Co_3O_4 viste foretrukken (111)-orientering ved alle temperaturer.

1.6.1.3 Deponering av litiumholdige materialer med ALD

For å deponere LiCoO_2 med ALD kombineres en prosess for Li_2O eller LiOH med en prosess for deponering av koboltoksid. Det er til nå rapportert fire mulige forløpere for å deponere litiumforbindelser med ALD, se liste over forløpere i Tabell 2. I 2009 kom den første rapporten som omtaler deponering av litiumforbindelser med ALD [55]. Li(thd) og LiO^tBu ble funnet å være egnete forløpere for ALD, og $\text{Li(thd)} + \text{O}_3$ ble benyttet for å deponere Li_2CO_3 og litiumlantantitanat.

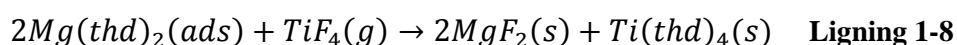
LiHMDS har i ettertid blitt lansert som litiumforløper for ALD [56]. Hämäläinen *et al.* deponerte amorft litiumsilikat ved temperaturer mellom 150 og 400 °C. Vekstraten og sammensetningen til filmene var sterkt avhengig av deponeringstemperaturen. I 2014 ble også LiTMSO introdusert som litiumforløper for ALD av Ruud *et al.* [57].

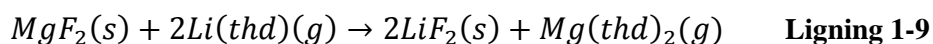
Det har ved flere tilfeller blitt påpekt at litium oppfører seg annerledes enn andre metaller i ALD. Miikkulainen *et al.* introduserte gassfase litiering av MnO_2 [58]. De pulset $100 \times [\text{Li(thd)}(30 \text{ sekunder puls} / 3 \text{ sekunder rens)} + \text{O}_3(5/5)]$ over diverse innskuddsmetalloksider og observerte at MnO_2 og V_2O_5 tok opp litium og dannet henholdsvis spinell- LiMn_2O_4 og $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$.

Tabell 2: Oversikt over litiumforløpere og litiumforløpere deponert med ALD.

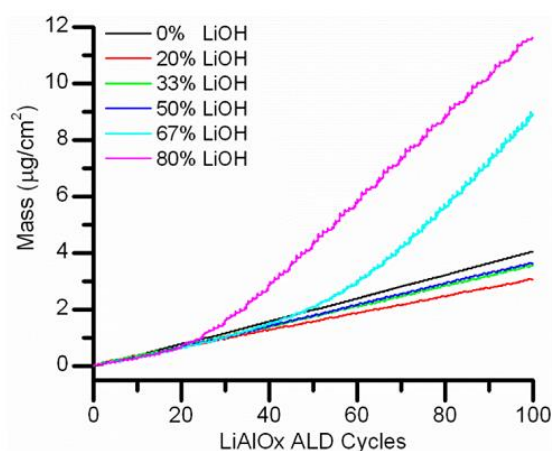
Forløper	Sublimasjonstemperatur (°C)	Deponeringstemperatur (°C)	Deponerte materialer	Referanse
Li(thd)	175 – 200	180 – 300	Li ₂ CO ₃ Li-La-O LiF LiMn ₂ O ₄	[55, 58, 59]
LiO ^t Bu	90 – 160	225 – 275	Li ₃ PO ₄ LiAlO ₂ Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ LiMn ₂ O ₄ LiCoO ₂ LiTaO ₃	[37, 58, 60-63]
LiHMDS	60 – 90	89 – 380	LiNbO ₃ Li ₃ N Li ₂ CO ₃ Li ₃ PO ₄ Li _x SiO _{2+x/2}	[56, 60, 64, 65]
LiTMSO	160 – 180	170 – 300	Li ₂ CO ₃ LiAlO ₂ Li _x SiO _y Li _x Al _y Si _z O	[57]

Mäntymäki *et al.* [59] har deponert LiF ved å bruke Mg(thd)₂, TiF₄ og Li(thd) som forløpere. De foreslo at MgF₂ blir dannet i reaksjonen mellom Mg(thd)₂ og TiF₄. Videre mener de at under Li(thd)-pulsene byttes litium og magnesium, og magnesium forlater filmen. Det foreslås at magnesium forlater filmen som flyktig Mg(thd)₂. Dette underbygges av at det er svært lite urenheter i filmene. Følgende reaksjonsligninger ble foreslått:





Videre har Comstock *et al.* deponert LiAlO_2 ved å kombinere ALD-prosessene for Al_2O_3 (trimetylaluminium og vann) og LiOH (litiumtertbutoksid) [66]. De fant at systemet hadde en kompleks vekstmekanisme som var sterkt påvirket av de hygroskopiske egenskapene til LiOH . Stabil vekst kunne kun oppnås dersom $\leq 50\%$ av syklusene var LiOH . Figur 16 viser masseendringen til hundre sykluser LiAlO_x med ulik andel LiOH sykluser. Veksten øker kraftig som et resultat av vann i filmen når mer enn 50 % av pulsene er LiOH .



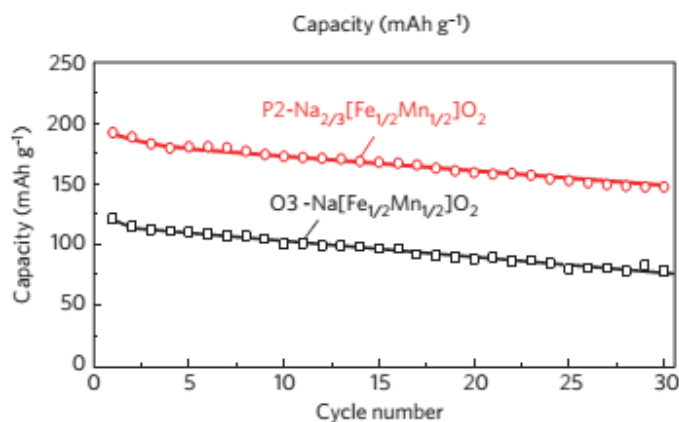
Figur 16: QCM-masseendring for hundre sykluser av LiAlO_x med ulike andel LiOH sykluser.

1.6.2 Katodematerialer for natriumionbatterier

Det finnes mange katodematerialer for natriumionbatterier (Na_xCoO_2 [67], NaCrO_2 [68, 69], $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ [70], $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [71], $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ [72], $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [73], NaMnO_2 [74], $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [75]), men den reversible kapasiteten ligger rundt 100 mAh g^{-1} . Det er likevel forventet at natriumionbatterier kommer til å bli introdusert i markeder hvor lav vekt og høy energitetthet ikke er veldig viktig, slik som for stasjonær energilagring [76].

Yabuuchi *et al.* rapporterte at $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ viste en reversibel kapasitet på 190 mAh g^{-1} og en spenning på $2,75 \text{ V}$, noe som er veldig bra for natriumionbatterier [18]. I strukturen okkuperer natrium prismatiske posisjoner i strukturen, noe som gir høyere reversibel kapasitet. Kapasiteten starter på 190 mAh g^{-1} og sinker gradvis til 150 mAh g^{-1} i løpet av de

30 første syklusene. O3-Na[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ er en polymorf av P2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ hvor natrium okkuperer oktaedriske posisjoner.

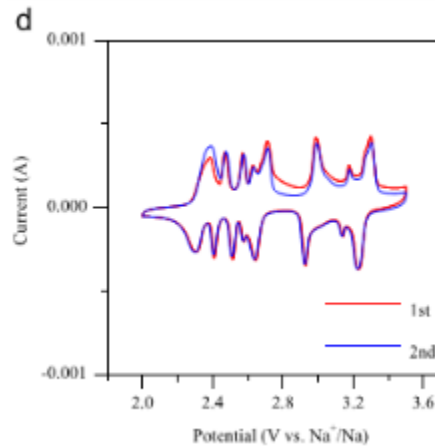


Figur 17: Kapasiteten til P2-Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ og O3-Na[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ som funksjon av antall sykluser. Figuren er hentet fra Ref. [18].

1.6.2.1 NaCoO₂

Natriumkoboltoksid er et materiale med stort potensial som funksjonelt materiale og kan brukes som termoelektrisk materiale og katodemateriale for natriumionbatterier [69]. Na_xCoO₂·H₂O er superledende [77].

Rai *et al.* rapporterte en studie av de elektrokjemiske egenskapene Na_xCoO₂ ($x = 0,71$) [78]. Materialet ble syntetisert gjennom en faststoffrute og viste en kapasitet på 70,4 mAh g⁻¹. Natriuminnholdet ble variert mellom 0,592 og 0,673 når batteriet ble syklet mellom 2,0 og 3,5 V. Figur 18 viser CV-kurve for NaCoO₂. Fra figuren ser vi at det er mange reaksjoner hvor natrium interkaleres i strukturen. De rapporterte at materialet anses som attraktivt for natriumionbatterier på bakgrunn av levetid og mulighet for rask ut- og oppladning.



Figur 18: CV-kurve for Na_xCoO_2 sykket mellom 2,0 og 3,5 V. Figuren er hentet fra Ref. [78].

1.6.2.2 Filmer av natriumholdige materialer

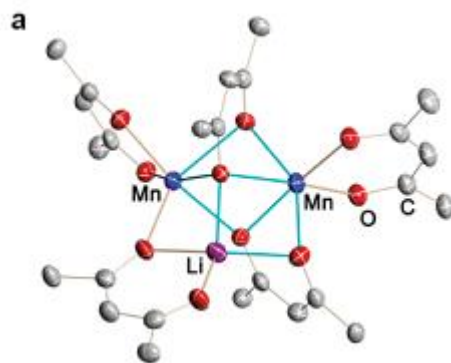
Mange natriumholdige materialer har andre funksjonelle egenskaper som termoelektriske egenskaper (Na_xCoO_2) [79], superledning ($\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [77], gode dielektriske egenskaper (NaNbO_3) [80], piezoelektriske egenskaper ($\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$) [81] og at det også har egenskaper som gjør det mulig å lage batterier med natriumholdige materialer [82].

1.6.2.3 Deponering av natriumholdige materialer med ALD

Deponering av natriumholdige materialer med ALD er nylig blitt vist av Østreng *et al.* [83]. NaO^tBu ble brukt for å deponere filmer av NaAlO_2 . NaAlO_2 ble deponert mellom 225 og 375 °C, og det ble brukt 0,5 sekunders puls og 1 sekunds rens for NaO^tBu . Forløpertemperaturen var 140 °C. Fra samme gruppe rapporterer Sønsteby *et al.* deponering av NaNbO_3 [84]. Filmene ble deponert på 250 °C var epitaksielle på SrTiO_3 og LaAlO_3 som deponert.

1.6.3 To-elementforløper

Det er flere rapporter på to-elementforløpere (*single-source precursor*) for LiMO_2 batterier [85-87], men få av forløperne kan brukes for ALD. $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$ ble nylig rapportert av Navulla *et al.* som en mulig forløper for å deponere tynne filmer av LiMn_2O_4 siden forbindelsen har høyt damptrykk og riktig støkiometri mellom litium og mangan [88]. Forløperen ble ikke testet for fro deponering av tynne filmer med ALD. Figur 19 visere den molekylære strukturen til forløperen.



Figur 19: Den molekylære strukturen til $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$. Figuren er hentet fra Ref.[88].

Hamalainen *et al.* brukte LiHMDS som to-elementforløper for å deponere litiumsilikat med ulike støkiometrier [60]. Filmene ble deponert mellom 150 og 400 °C. Selv om LiHMDS kan fungere som to-elementforløper så var støkiometrien til det deponerte litiumsilikatet var sterkt avhengig av deponeringstemperaturen.

Eleruja *et al.* deponerte tynnfiler av litiumnikkeloksid ved bruk av pyrolyse av $\text{LiNi}(\text{acac})_3$. De rapporterer ikke noe om hvor flyktig forbindelsen er. Videre har Xiaobao *et al.* rapportert at krystallstrukturen til $\text{NaNi}(\text{acac})_3$ er et salt med enheter av $\text{Ni}(\text{acac})_3^-$ og Na^+ [89]. Strukturen er rombohedral med romgruppe $R\bar{3}c$, og har et volum på 2636,3 Å³.

1.6.4 Molybden(VI)oksid

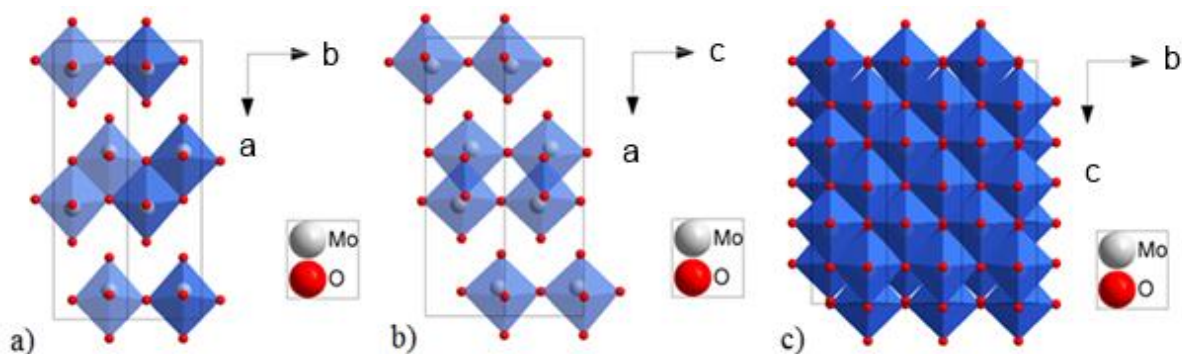
Molybden ble oppdaget av P. J. Hjelm i 1784 da han reduserte molybdenitt (MoS_2) med kull [17]. Molybden(VI)oksid finnes i to faser, kjent som $\alpha\text{-MoO}_3$ og $\beta\text{-MoO}_3$. Informasjon om strukturene kan finnes i Tabell 3. $\alpha\text{-MoO}_3$ har en lagdelt struktur som er vist i Figur 20, hvor lagene ligger stablet i a -planet. Strukturen består av lag med tiltede MoO_6 -oktaedre som deler kanter. Lagene er pakket som ABAB, hvor B-laget er et A-lag som er speilet og flyttet en halv enhetscelle langs a -aksen og en halv enhetscelle langs c -aksen, (0,5 0 0,5).

$\beta\text{-MoO}_3$ er en metastabil fase som har struktur som minner om WO_3 -strukturen, med hjørnelinkede oktaedre [90]. Den metastabile fasen fremstilles enklest gjennom en ionebyttesyntese hvor en løsning av $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ helles gjennom en resin eller kationbytter. Natrium fjernes da fra løsningen og løsningen kan tørkes på flere måter, for eksempel frysetørring eller avdampning [90, 91]. $\beta\text{-MoO}_3$ dannes så etter varmebehandling ved 300 °C under oksygenatmosfære i én time. Etter varmebehandlingen er $\alpha\text{-MoO}_3$, som er

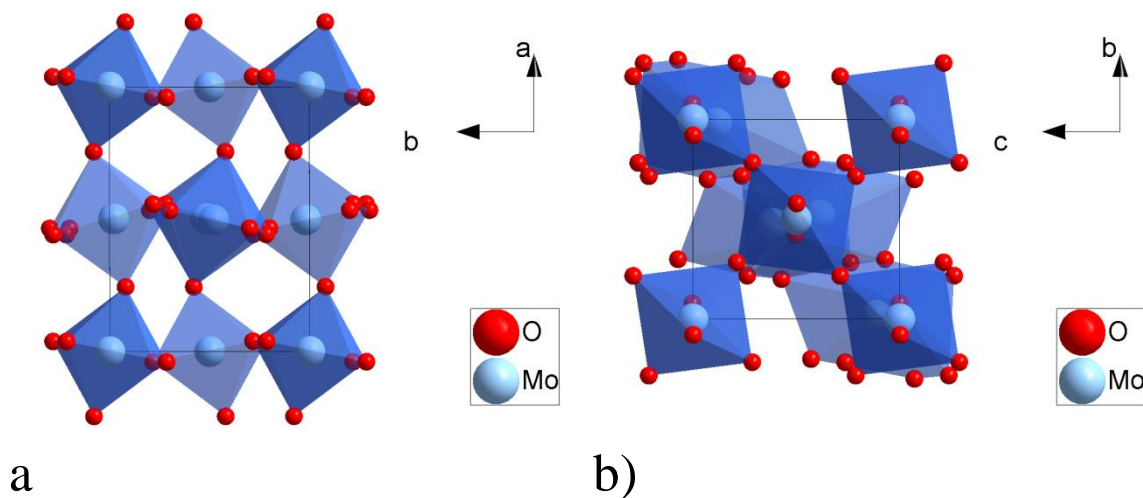
den termodynamisk stabile fasen, fortsatt tilstede. Oktaedrene i begge strukturene er forvrengete, og i koordinasjonen til molybden i α - MoO_3 er mellom oktaedrisk og tetraedrisk [92].

Tabell 3: Strukturdata for de to polymorfe formene av MoO_3 .

	α - MoO_3	β - MoO_3
Romgruppe	P nma	P 12 ₁ /c1
Celleparametere (Å)	a = 13,833, b = 3,6964, c = 3,9628	a = 7,1228, b = 5,3660, c = 5,5665
Celleparametere (°)	$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$	$\alpha = 90, \beta = 92,01, \gamma = 90$
Tetthet (g cm ⁻³)	4,71	4,50



Figur 20: Strukturen til α - MoO_3 sett langs a) b-aksen, b) a-aksen og c) c-aksen.

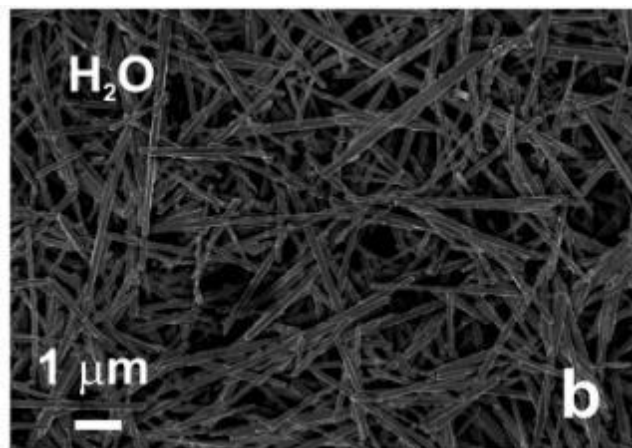


Figur 21: Strukturen til β - MoO_3 sett langs a) c-aksen og b) a-aksen.

$\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ gir to elektroner per metallatom, og molybden(VI)oksid har derfor en teoretisk kapasitet på 372 Ah g^{-1} . Med et gjennomsnittlig utladningspotensial på $2,5 \text{ V}$ mot Li/Li^+ gir det en teoretisk energitetthet på 930 Wh g^{-1} , hvilket gjør materialet svært attraktivt for litiumionbatterier.

Allerede på 1970-tallet ble det forsket på elektrodematerialer med reversible redoksreaksjoner og lav løselighet. I 1971 forslo Campanella *et al.* MoO_3 som katodemateriale og han konkluderte med at reduksjonen av MoO_3 var reversibel [93]. Dampier fant at et batteri med metallisk litium som anode og MoO_3 som katode kun mistet 19 % av kapasitet på ett år med lagring, og tilegnet tapet til urenheter i batteriet [94]. Besenhard *et al.* rapporterte i 1977 at for $\text{Li}_x^+[\text{MoO}_3]^{x-}$ kunne litiuminnholdet reversibelt varieres mellom 0,1 og 1,5, noe som indikerte at to elektroner var involvert i reduksjonen av MoO_3 [95].

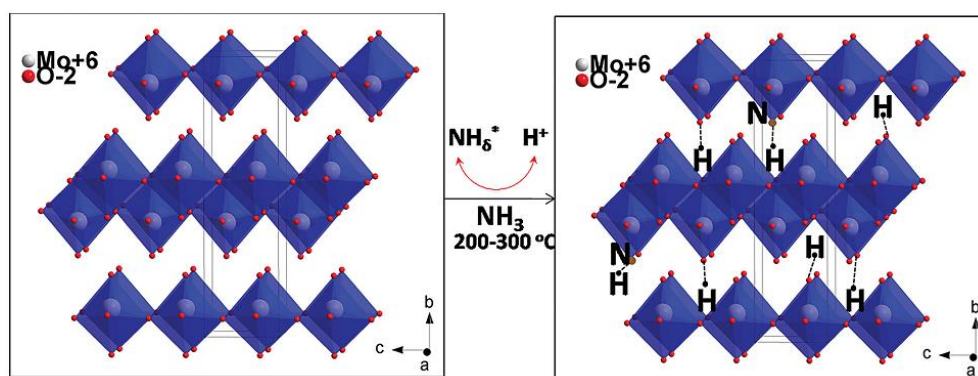
I 2004 rapporterte Nesper *et al.* en syntese av nanofibre av MoO_3 mindre enn én μm tykke [96]. Nanofibrene ble syntetisert gjennom en én-steg solvotermal metode og morfologien til fibrene kunne varieres ved å bruke ulike tilsetningsforbindelser i syntesen. Nanofibrene hadde α - MoO_3 -struktur. Figur 22 viser et SEM-bilde av fibere av MoO_3 .



Figur 22: SEM-bilde av MoO_3 nanofiber syntetisert gjennom en solvotermal synteserute med H_2O som løsemiddel. Bildet er hentet fra Ref. [96].

Subba Reddy *et al.* rapporterte i 2007 at nanobelte (synonym for nanofiber) av MoO_3 var egnet som katodemateriale for litiumionbatterier [97]. Nanobelte viste en kapasitet på 302 mAh g^{-1} mellom 1,5 og 3 V mot Li/Li^+ og et tap på 28 % av kapasiteten etter 14 sykluser.

Nesper *et al.* rapporterte i 2012 en elektrokjemisk studie av nitrerte nanobelter av MoO_3 ($\text{H}_x\text{Mo}(\text{O}, \text{N})_3$) [98]. De nitrerte nanobelte viste en reversibel kapasitet på 250 Ah g^{-1} over 300 sykluser uten tap av kapasitet. Figur 23 viser en skjematisk skisse av nitreringen av nanobelte. Nitreringen blir beskrevet i artikkelen som interkalering av hydrogen og nitrogendoping av nanobelte, som gir $\text{H}_x\text{Mo}(\text{O}, \text{N})_3$ som produkt.



Figur 23: Skjematiske diagrammer av nitreringen av $\alpha\text{-MoO}_3$ nanobelte. Figuren er hentet fra Ref. [98].

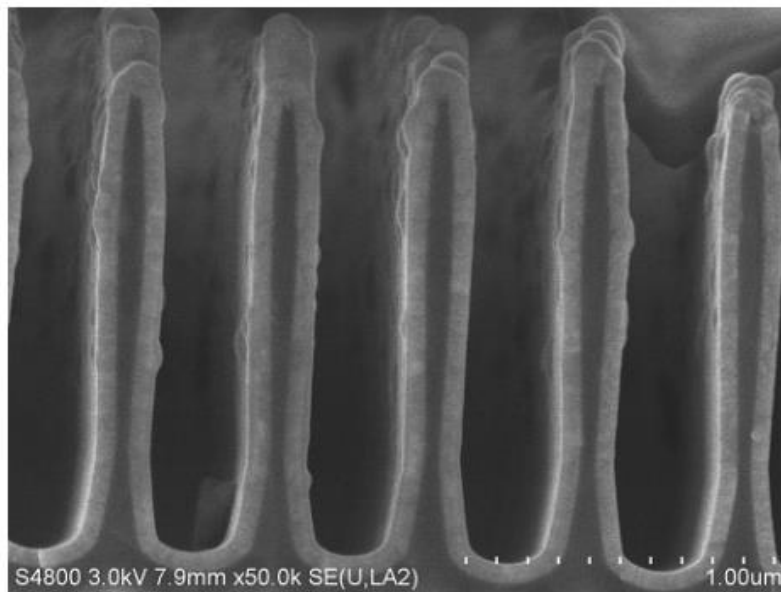
1.6.4.1 Filmer av molybden(VI)oksid

Tynne filmer av MoO_3 har blitt fremstilt på mange måter, for eksempel kjemisk gassdeponering (chemical vapor deposition, CVD) [99], spin-coating [100], fotokjemisk metallorganisk deponering (photochemical metal-organic deposition, PMOD) [101], spray-pyrolyse [102-104], elektrodeponering [105], radiofrekvens sputtering [106] og termisk damping [107]. Filmer av MoO_3 er interessant for blant annet gassensorer, katalyse, solceller, elektrokromisme og fotokromisme.

1.6.4.2 Deponering av molybdenforbindelser med ALD

Deponeringer av molybden(VI)oksid med ALD ble først beskrevet av Diskus *et al.* [108]. $\text{Mo}(\text{CO})_6$, H_2O og O_3 , alle ved romtemperatur, ble brukt som forløpere. H_2O og O_3 ble pulset samtidig, da dette ga høyest vekstrate. Pulseparametere som ble brukt var $\text{Mo}(\text{CO})_6(1,4/1) + (\text{H}_2\text{O} + \text{O}_3)(5/3)$. ALD-vinduet med stabil vekst ble funnet mellom 152 og 173 °C. Filmene var amorfe som deponert. Etter varmebehandling i 12 minutter på 500 °C krystalliserte filmene i ren $\beta\text{-MoO}_3$ struktur, men etter 15 minutter hadde filmene krystallisert i en blanding av α - og $\beta\text{-MoO}_3$. Varmebehandling ved 600 °C i 15 minutter ga en orientert film av $\alpha\text{-MoO}_3$.

Mo_xN er tidligere blitt deponert av Miikkulainen *et al.* [109] ved å bruke bis(tert-butyylimido)-bis(dimetylamido)molybden og ammoniakk som forløpere. Som deponert var filmene amorfe, med små mengder $\beta\text{-Mo}_2\text{N}$. Sammensetningen til filmene var nær et 1:1-forhold mellom molybden og nitrogen. ALD-vinduet ble funnet til å være mellom 260 og 300 °C. Figur 24 viser ett tverrsnittsbilde av molybdennitrid deponert på en strukturert overflate. Filmen er jevn og dekker hele overflaten til substratet. Figuren eksemplifiserer godt hvorfor ALD er en teknikk egnet for å deponere tynne filmer på strukturerte overflater.



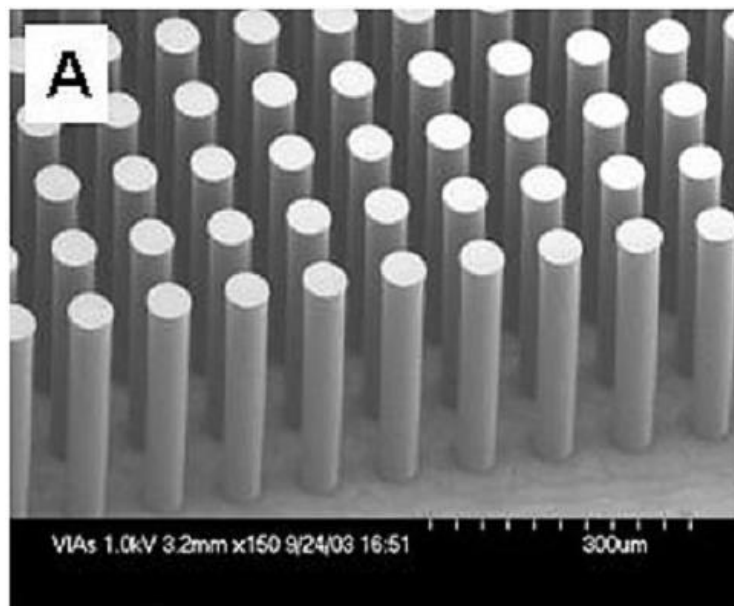
Figur 24: Tverrsnittsbilde av 70 nm molybdennitridfilm på et kvartssubstrat med en strukturert overflate. Filmen er deponert ved 280 °C. og figuren er hentet fra Ref. [109].

1.6.5 Tynnfilm batterier

West *et al.* rapporterer at de har utviklet en metode for å konstruere tynnfilm batterier som leverer 3,9 V spenning med $10 \mu\text{Ah cm}^{-1}$ med størrelser ned mot $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ [110]. Batteriet var bygget opp av LiCoO_2 som katode, nitrogendopet litiumfosfat (LiPON) som elektrolytt og metallisk litium som anode. LiCoO_2 og LiPON ble deponert med radiofrekvens (RF) sputtering, mens litium ble deponerte med termisk dampning. Tykkelsen på katoden var 250 nm, mens tykkelsen på elektrolytten ble i studien variert mellom 0,5 og 2000 μm .

Wang *et al.* brukte mikroelektromekaniske (MEMS) fremstillingsmetoder for å lage strukturer med høyt overflateareal for 3D-batterier med litografiske metoder [111]. Det fremstilles

søyler av karbon ved å spin-coate en fotoresist på et substrat. En maske legges så på og fotoresisten blir eksponert for UV lys gjennom masken. Områdene som ble eksponert for UV lys kan så fjernes, og det står igjen søyler av fotoresisten. Pyrolyse ved høy temperatur brukes så for å gjøre om til elektroder av karbon. Figur 25 viser søylene av karbon etter pyrolyse. Søylene viste reversibel interkalering av litium.



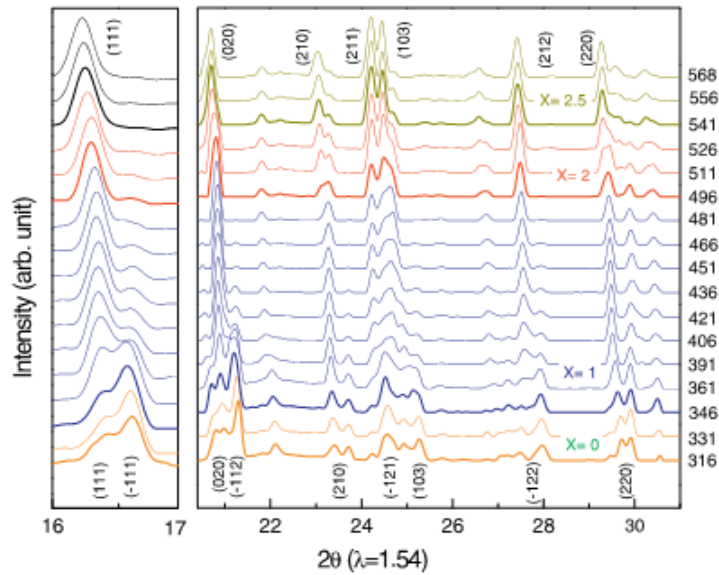
Figur 25: Søyler av karbon laget ved pyrolyse av fotoresist. Mønstrer er laget med litografiske metoder. Figuren er hentet fra Ref. [111].

1.6.6 *In situ* karakterisering av batterier

Når litium interkaleres i et materiale må nødvendigvis strukturen til materiale endre seg. Studier av slike forandringer *in situ* kan gi nyttig informasjon om prosesser som skjer i batteriet under bruk. XRD er en nyttig *in situ* teknikk for å studere strukturen til materialer, og selv små endringer i cellevolumet til et materiale kan studeres. Dette kan for eksempel gi svar på om uønskede faser blir dannet mens batteriet sykles. *In situ* røntgenabsorpsjonsspektroskopi kan også gjøres på batterier. Dette vil gi informasjon om hvordan oksidasjonstallet til elementer i batteriet forandrer seg under bruk.

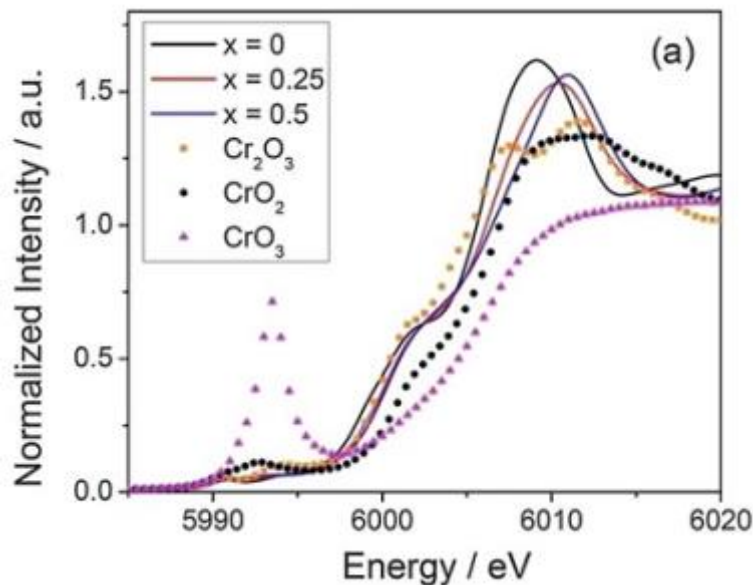
Yoon *et al.* rapporterte *in situ* karakterisering av katodematerialet $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [112]. Ved å studere K-kanten til vanadium med XANES fant de at alle tre litiumatomene ble fjernet fra strukturen ved sykling mellom 3 og 4,8 V mot Li/Li^+ . *In situ* XRD viste at den monokline

strukturen ble ivaretatt gjennom syklingen, til tross for to faseoverganger og store forandringer av celle volumet. Figur 26 viser *in situ* XRD av utladning av batteriet. Flere reflekser i diffraktogrammet flytter seg mot lavere vinkel, noe som betyr at cellen til $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ekspanderer på grunn av interkalering av litium.



Figur 26: *In situ* XRD av utladning av $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ på C/20. Figuren er hentet fra Ref. [112].

Zhou *et al.* rapporterte en *in situ* diffraksjon- og *ex situ* absorpsjonsstudie av NaCrO_2 . Da fant at under ladning av batteriet ble *c*-aksen lengere, mens *a*- og *b*-aksen ble kortere. Under ladning gikk materialet gjennom tre faser, først en romboedrisk struktur hvor natrium var oktaedrisk koordinert, så en monoklin struktur hvor natrium også var oktaedrisk koordinert, og til slutt en romboedrisk struktur hvor natrium var trigonalt prismatisk koordinert. Fra absorpsjonsmålingene, vist i Figur 27, bestemte de også at Cr^{3+} oksideres kun til $\text{Cr}^{3,5+}$ under ladning til 3,6 V.



Figur 27: Absorpsjonsmåling av K-kanten til krom. Spekteret viser for utladet ($x = 0$), halvt ladet ($x = 0,25$) og fullt ladet ($x = 0,5$) $\text{Na}_{x-1}\text{CrO}_2$, og referanseprøver (Cr_2O_3 , CrO_2 og CrO_3). Figuren er hentet fra Ref. [113].

1.7 Definisjon av oppgaven

For å realisere 3D-batterier er det essensielt å kunne lage tynnfilmer som er uniforme på komplekse og strukturerte overflater. I prinsippet har en i dag de teknikkene som trengs for å realisere slike strukturer, men mye forskning gjenstår på utvikling av nye prosesser og integreringsmetoder før et produkt kan realiseres. ALD er en metode som kan deponere uniforme filmer på komplekse og strukturerte overflater, og er derfor ideell for å lage materialer for 3D-batterier. Et hovedmål med denne masteroppgaven er å utvikle prosesser for å deponere LiCoO_2 med ALD. LiCoO_2 er et kjent katodemateriale, men det finnes ingen gode prosesser i dag for deponering av LiCoO_2 for 3D-batteier med ALD i dag.

For å deponere multikomponentforbindelser med ALD kombineres vanligvis ALD-prosessene for deponering av de binære forbindelsene. En mer eksotisk metode vil være å bruke en to-elementforløper hvor begge de kationiske elementene blir introdusert samtidig. Slike prosesser er sjeldent brukt i ALD. I denne masteroppgaven har en av oppgavene vært å utvikle en to-komponentforløper som kan gjøre det mulig å deponere LiCoO_2 direkte i en ALD prosess.

Det kan også være mulig å lage 3D-batterier basert på natrium som energibærer i stedet for litium. En slik fremgangsmåte kan til og med være praktisk enklere. NaCoO_2 er et materiale som vil være aktuelt som katodemateriale for natrium-3D-batterier og dette arbeidet har en av oppgavene vært å utvikle en prosess for deponering av NaCoO_2 med ALD. Natrium-ALD er også et helt nytt felt hvor det er behov for å utvikle flere prosesser for at natrium-3D-batterier skal bli realisert.

I tillegg til arbeidet med syntese og karakterisering av tynne filmer av LiCoO_2 har oppgaven også hatt fokus på studier av et en relativt ny type katodemateriale i form av bulk og som tynne filmer. Katodematerialet består av nitrerte nanobelter av molybden(VI)oksid som tidligere har vist en reversibel kapasitet på over 250 Ah kg^{-1} , hvilket er betraktelig høyere enn dagens katodematerialer som ligger rundt $150 - 180 \text{ Ah kg}^{-1}$ [98]. Materialet kan øke kapasiteten til dagens batterier, men har dessverre begrenset levetid. Mekanismen for degenerering er ukjent og deler av dette arbeidet har hatt som oppgave å lage modellsystemer av dette katodematerialet som grunnlag for systematiske studier av degenereringsmekanismen. Arbeidet har fokusert på å lage nanobelter og nitrerte nanobelter av molybden(VI)oksid, samt å karakterisere de strukturelle endringene i disse materialene *in situ* under elektrokjemisk sykling. Med hensyn på bulk litiumionbatterier, er det fremdeles stort behov for, og trolig gode muligheter, for betydelige forbedringer knyttet til energikapasitet. Denne oppgaven har hatt som mål og studere et slikt kandidat materiale i form av bulk prøver, men også som tynne filmer som kan fungere som idealiserte modellsystemer for bedre å forstå utfordringer knyttet til degradering og langtidsstabilitet.

2. Metoder og teori

Dette kapitlet beskriver teori som er relevant for denne oppgaven samt karakteriseringsteknikkene som er brukt under arbeidet. Teori for elektrokjemi og batterier gjennomgås, etterfulgt av et overblikk på syntese av tynne filmer med ALD. Karakteriseringsmetoder gjennomgås til slutt som korte introduksjoner til de ulike metodene som er benyttet i oppgaven.

2.1 Batterier

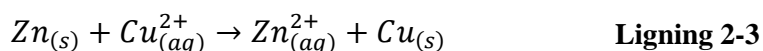
Ulike bruksområder gir svært forskjellige krav til hvilke egenskaper et batteri skal ha. Batterier i klokker må levere en liten mengde strøm over lang tid, mens batterier for mobiltelefoner må kunne levere mer strøm og være oppladbare. For å utvikle bedre batterier må de grunnleggende prinsippene for batterier forstås. I dette kapitlet vil først elektrokjemi gjennomgås før batterier drøftes i mer detalj. Viktigheten av batterier og forskjellige batteriteknologier er beskrevet i kapittel 1.

2.1.1 Elektrokjemi

Redoksreaksjoner er kjemiske reaksjoner hvor en eller flere forbindelser blir oksidert samtidig som en eller flere andre forbindelser blir redusert [114]. En slik type reaksjon deles ofte opp i to halvcellereaksjoner for å identifisere spesiene som er involvert i henholdsvis reduksjon og oksidasjon. Generelt kjennetegnes en oksidasjon ved at et stoff eller et atom avgir elektroner (oksidasjonstallet øker), mens i en reduksjon tar et stoff eller et atom opp elektroner (oksidasjonstallet reduseres). Der oksidasjonen finner sted kalles *anode*, mens der reduksjonen finner sted kalles *katode*. Anoden og katoden kalles ofte for *elektroder* som en samlebetegnelse.

Redoksreaksjoner er viktige i kjemien. Noe av det unike med redoksreaksjoner er at oksidasjonsreaksjonen og reduksjonsreaksjonen kan separeres og samtidig kobles sammen med én transportvei for elektroner og én annen for ioner. Gjennom transportveien til elektronene kan energi hentes ut i form av strøm. Dette kalles en elektrokjemisk celle. Batterier er en type elektrokjemisk celle.

Et vanlig eksempel er Daniellcellen som er beskrevet i Kapittel 1.2. Daniellcellen består av to halvceller, en av sink og en av kobber. Sinkelektroden ligger i en løsning av sink sulfat og kobberlektroden i en løsning av kobbersulfat. Løsningene er koblet sammen med en saltbro. Sinkelektroden oksideres og er derfor anoden, mens kobberlektroden reduseres og er derfor katoden. Oksidasjonen av sinkelektroden er vist i Ligning 2-1, reduksjon av kobberlektroden er vist i Ligning 2-2, og totalreaksjonen er vist i Ligning 2-3.



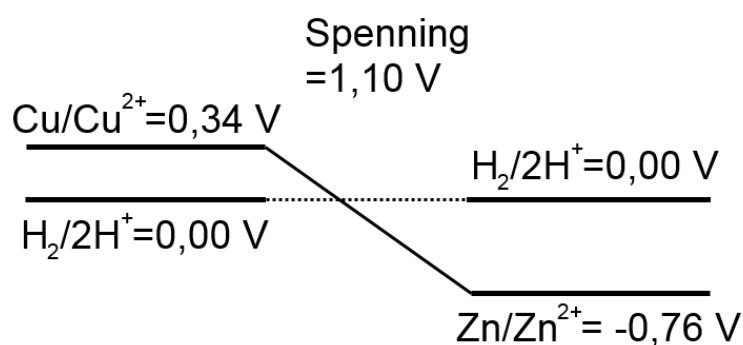
Spenningen som hentes ut fra en elektrokjemisk celle er forskjellen mellom elektrodepotensialet til anoden og katoden, se Ligning 2-4. Elektrodepotensialet bestemmes av hvor lett ett elektron kan fjernes fra et atom, og det defineres relativt i forhold til elektrodepotensialet til hydrogen (standard elektrodepotensial). Spenningsrekka gir grunnstoffene rangert etter deres elektrodepotensial for reduksjonsreaksjoner. Spenningsrekka går fra edle til uedle metaller, hvor uedle metaller lettest gir fra seg elektroner mens edle metaller er vanskelig å ta fra elektroner. Hvis to metaller kobles sammen i en elektrokjemisk celle vil det mest uedle metallet løses, mens det edleste vil bli avsatt. En grov regel på rekkefølgen på spenningsrekka er (fra uedle mot edle): alkalimetaller, jordalkalimetaller, aluminium, uedle innskuddsmetaller (som jern og nikkel), hydrogen og edle innskuddsmetaller (som gull og platina).

$$E_{total} = E_{katode} - E_{anode} \quad \text{Ligning 2-4}$$

I Tabell 4 er elektrodepotensialene til kobber og sink tabulert. Daniellcellen har sinkkatode og kobberanode, hvis elektrodepotensialene puttes inn i Ligning 2-4 finner vi at Daniellcellen gir en spenning på 1,1 V. Figur 3 viser grafisk spenningen som hentes ut fra Daniellcellen.

Tabell 4: Elektrodepotensialene til sink og kobber.

Elektrodereaksjon	Elektrodepotensial [V]
$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$	-0,76
$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$	0,34



Figur 28: Spenning som kan hentes ut fra Daniellcellen, en elektrokjemisk celle med sink og kobber som elektroder.

2.1.2 Batterier

Batterier bygges gjennom seriekobling av elektrokjemiske celler hvor energien hentes direkte ut som elektrisk energi uten noen form for konvertering. Batterier bør ha høy energitetthet (watt-timer per masse eller volumenhet), høy effekt (watt per masse eller volumenhet), lang levetid (mange år eller flere hundre ladesykluser), være rimelige, være trygge å bruke og ikke ha negativ innvirkning på miljøet. For å kunne sammenligne ulike batterier er det derfor viktig å definere forskjellige egenskaper relatert til batterier. I dette kapitlet vil egenskaper knyttet til batterier drøftes.

Primære batterier er batterier som ikke er beregnet for oppladning etter bruk. Slike batterier må kastes, eller helst resirkuleres.

Sekundære batterier er batterier som kan lades opp etter bruk. Batteriet er konstruert med tanke på reversible prosesser.

Kapasitet er et mål for hvor mye ladning som kan lagres i en elektrode eller et batteri. Det er mest vanlig å vurdere kapasiteten til en elektrode eller et batteri per vektenhet (gravimetrisk kapasitet). Den gravimetriske kapasiteten er vanligvis gitt i enheten mAh g⁻¹. Kapasitet kan også oppgis per volumenhet (volumetrisk kapasitet). Volumetrisk kapasitet har enheten mAh L⁻¹. Kapasiteten til et batteri sammenlignes ofte med den teoretiske kapasiteten, Q . Den teoretiske kapasiteten kan beregnes ut fra Faradays lov, som er gitt i Ligning 2-5.

$$Q = nF \quad \text{Ligning 2-5}$$

hvor F er Faradays konstant ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) og n er antall mol elektroner som blir overført mellom elektrodene. For å finne den teoretiske kapasiteten til et materiale må Q deles med massen til elektroden ($M_{\text{elektrode}}$). Ligning 2-6 viser formelen som gir teoretisk kapasitet.

$$Q_{\text{teoretisk}} = \frac{nF}{M_{\text{elektrode}}} \quad \text{Ligning 2-6}$$

Som eksempel kan vi ta utgangspunkt i en katode som består av ett mol LiCoO₂ som tar opp ett mol elektroner og danner CoO₂ + Li. Den molare massen til LiCoO₂ er 97,9 g mol⁻¹. Utregning av den teoretiske kapasiteten for dette tilfellet er vist i Ligning 2-7.

$$Q_{\text{teoretisk}} = \frac{1 \text{ mol} \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}{97,9 \text{ g}} = 986 \text{ C g}^{-1} = 274 \text{ mAh g}^{-1} \quad \text{Ligning 2-7}$$

Det bør merkes at for LiCoO₂ er det kun mulig å benytte ~0,5 mol elektroner per mol LiCoO₂, noe som reduserer kapasiteten fra 274 mAh g⁻¹ til ~140 mAh g⁻¹.

Dette katodematerialet blir så brukt i et batteri som katode sammen med en anode av grafitt som danner LiC₆ i oppladet tilstand. Siden vi bare kan ta 0,5 mol litium fra LiCoO₂ trenger vi halvparten så mange mol C₆ som LiCoO₂. C₆ har en molar masse på 72,06 g mol⁻¹, halvparten blir da 36,03 g mol⁻¹. Ligning 2-8 viser utregning av kapasiteten.

$$Q_{teoretisk} = \frac{0,5 \text{ mol} \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}{97,9\text{g} + 36,03\text{g}} = 360 \text{ C g}^{-1}$$
$$= 100 \text{ mAh g}^{-1}$$

Ligning 2-8

Det bør merkes at ved beregning av kapasiteten til et batteri blir vanligvis massen til elektrolytt, separator og andre batterikomponenter tatt med i betraktningen. Det vil si at den utregnede kapasiteten her er for høy.

Cellespenning angir arbeidet som kan hentes ut fra et batteri gjennom produktet av spenningen og kapasiteten (mengde ladning) til batteriet. Vi ønsker batterier med så høy spenning som mulig da det gir mer arbeid ut fra batteriet.

Det å bestemme spenningen fra et litiumionbatteri er mer komplisert enn å bestemme spenningen for en elektrokjemisk celle med to elektroder i en vandig løsning. Spenningen til et litiumionbatteri er gitt fra forskjellen i kjemisk potensiale for litium på katode og anoden [115].

$$V_{oc} = \frac{\mu_A - \mu_C}{F}$$

Ligning 2-9

Hvor F er Faradays konstant ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$) og μ_a er det kjemiske potensialet for litium i anoden og μ_c er det kjemiske potensialet for litium i katoden. Cellepotensialet blir da bestemt av både den elektroniske overgangen og Li^+ -forflytningen. Energien fra den elektroniske overgangen bestemmes av redokspotensialet til litium på katoden og anoden, mens energien fra Li^+ -forflytningen bestemmes av krystallstrukturen og koordinasjonen til litium hvor Li^+ blir satt inn / tatt ut.

Energitettheten er relatert til kapasiteten til et batteri. Energitettheten til et materiale oppgis i mWh g^{-1} , og forteller hvor mye arbeid batteriet kan gjøre. Formel for energitetthet er gitt i Ligning 2-8.

$$P = Q \cdot U$$

Ligning 2-10

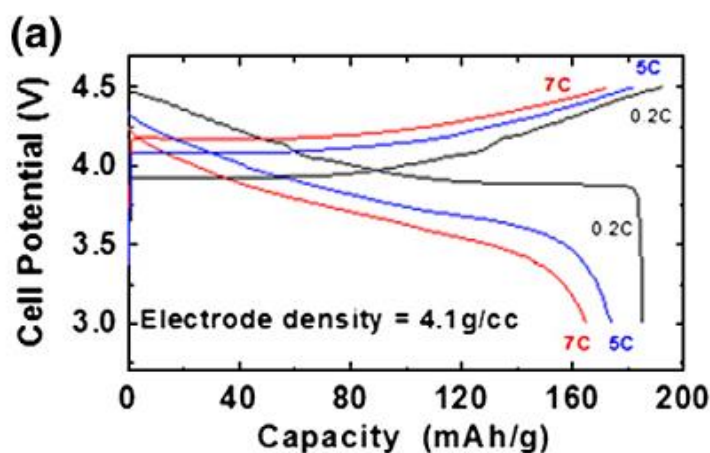
Hvor P er effekten eller energitettheten til materialet, Q er kapasiteten til materialet i mAh g^{-1} og U er potensialet. For et batteri med LiCoO_2 som katode og anode av grafitt (og resten av batterikomponentene blir ignorert) kan vi bestemme energitettheten. Et batteri med LiCoO_2 og grafitt som elektroder leverer omtrent en gjennomsnittlig spenning på 3,6 V. Utregningen er vist i Ligning 2-11.

$$P = 100 \text{ mAh g}^{-1} \cdot 3,6 \text{ V} = 360 \text{ mWh g}^{-1} \quad \text{Ligning 2-11}$$

Energitettheten beregnet her er den teoretiske energitettheten for et batteri med LiCoO_2 og grafitt som elektroder. Den spesifikke energitettheten, hvor massen til hele batteriet tas med i regnestykket, ligger på rundt 190 mWh g^{-1} [116].

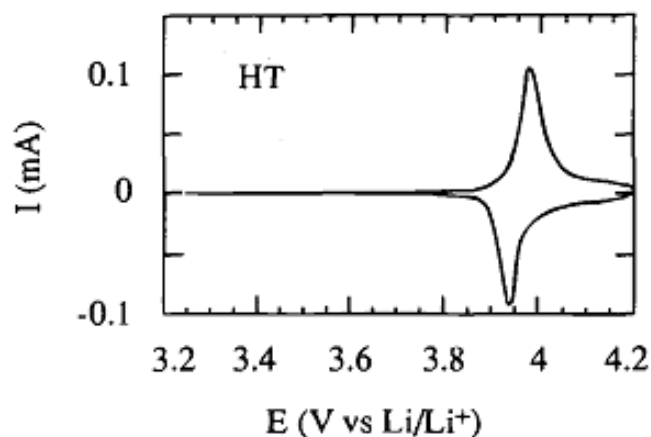
Galvanostatisk sykling – GS er en analysemetode hvor konstant strøm sendes inn eller ut av batteriet og spenningen blir registrert. Hvor lang tid et skann tar er gitt av C-raten (mA g^{-1}) på den galvanostatiske syklingen. Ut- eller oppladning på én time tilsvarer 1 C, mens to ut- eller oppladninger på én time tilsvarer 2C. En opp- eller utladning på to timer tilsvarer en halv opp- eller utladning i timen, noe som gir en skannhastighet på 0,5 C. For en knappecelle sendes omtrent 0,3 mAh gjennom batteriet for å oppnå 1 C [11].

Figur 29 viser galvanostatisk sykling av LiCoO_2 ved ulike C-rater. Figuren viser at kapasiteten synker med økende C-rate. Når batteriet sykles raskt begrenses kapasiteten av diffusjon av litium i elektrodene og kapasiteten synker.



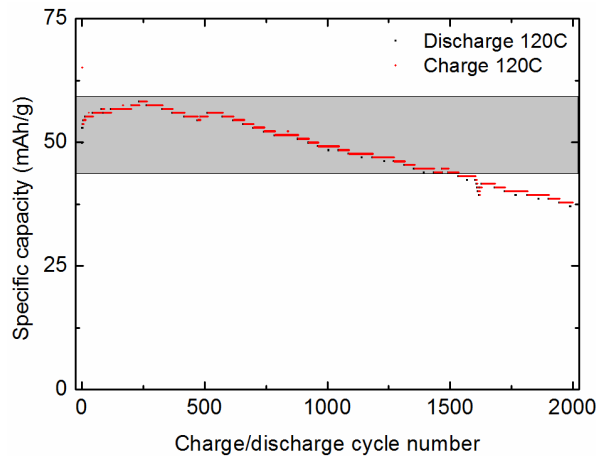
Figur 29: GS-kurver av LiCoO_2 ved ulike C-rater. Figuren er hentet fra Ref. [26].

Syklisk voltammetri – CV er en analysemetode hvor spenningen varieres mellom to bestemte potensialer med en konstant hastighet. CV kan raskt gi informasjon om redoksegenskapene til et materiale over et stort potensialvindu, men kan også gi informasjon om kinetikk. Figur 30 viser en CV-kurve av et batteri med LiCoO_2 som katode og metallisk litium som anode. Når batteriet lades ut interkaleres litium i katoden og vi får en negativ strøm. Dette gir opphav til en negativ topp ved 3,9 V som figuren viser. Når batteriet lades opp går litium fra katoden og inn i litiumanoden. Dette gir en positiv strøm som gir en topp ved litt høyere potensial enn interkaleringen i katoden.



Figur 30: CV-kurve av et batteri med LiCoO_2 som katode og metallisk litium som anode. Figur hentet fra Ref. [117].

Levetid er definert som hvor mange sykluser med ladning og utladning batteriet kan gjennomføre før kapasiteten synker til under 80 % av den opprinnelige kapasiteten. I dag forventes det at batterier skal tåle over 1000 sykluser. Figur 31 viser kapasitet for et batteri med en tynnfilm av V_2O_5 som katode og metallisk litium som anode. Elektrolytten var flytende og batteriet ble syklet med en hastighet på 120 C. Kapasiteten til batteriet faller til under 80 % av den opprinnelige kapasiteten etter 1500 sykluser. Batteriet fungerer fortsatt, men anses som dødt fra et kommersielt synspunkt.



Figur 31: Kapasiteten til en tynnfilm av V_2O_5 deponert med ALD syklet mot litium med en rate på 120 C. Figuren er hentet fra Ref. [118].

Interkalering refererer til reversibel innsetting eller uttaging av et ion eller molekyl fra en struktur. Reversible reaksjoner øker levetiden til et batteri. Det er derfor viktig i et litiumionbatteri at litium kan interkalere i elektrodene.

2.1.3 Materialkjemi for litiumionbatterier

Siden denne oppgaven er fokusert mot katodematerialer i litiumionbatterier er det naturlig å se nærmere på egenskapene til katodematerialene som brukes i dag. Bakgrunn for utvikling av materialene som brukes i dag er gitt i kapittel 1.3.

I et litiumionbatteri er anoden av grafitt, mens katodematerialet kan for eksempel være litiumkoboltoksid. Både grafitt og litiumkoboltoksid har lagdelte strukturer. Slike strukturer er ideelle for interkalering av litiumioner. Litiumkoboltoksid krystalliserer som den lagdelte strukturtypen $\alpha\text{-NaFeO}_2$. I $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -strukturen okkuperer både litium og kobolt oktaederhull, men i alternerende (111) plan. Dette gjør at litiumionene kan bevege enkelt seg i (111) planet uten at koboltatomene er i veien. Det er flere andre katodematerialer som krystalliserer i lagdelte strukturer. LiMO_2 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Co}$ og Ni) krystalliserer alle i lagdelte strukturer. LiMnO_2 kan også fremstilles i en lagdelt struktur gjennom en ionebyttereaksjon fra NaMnO_2 . I $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -strukturen deler oktaedrene kanter og det er derfor kort avstand mellom metallatomene, noe som sørger for generelt god elektronisk ledningsevne for materialer med denne strukturen.

Alle LiMO_2 -forbindelsene har fordeler og ulemper. I litiumkoboltoksid er kun halvparten av litiumionene tilgjengelig fordi strukturen blir ustabil hvis mer fjernes. I tillegg er kobolt både dyrt og giftig. I litiumnikkeloksid er det et problem at nikkel legger seg i litiumlagene, hvilket gir lav mobilitet av litium i strukturen, og samt at det er vanskelig å fremstille faseren litiumnikkeloksid. LiMnO_2 og LiFeO_2 er termodynamisk ustabile og derfor ikke egnet som katodemateriale. En løsning på utfordringene har vært å syntetisere forbindelser med blandet sammensetning, som $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC). De blandede forbindelsene kan ha høyere kapasitet, være mer termisk stabile (stabil opp til $270\text{ }^\circ\text{C}$) og ha lengre levetid. LiCoO_2 har en kapasitet på $\sim 140\text{ mAh g}^{-1}$, mens NMC har en kapasitet på $\sim 200\text{ mAh g}^{-1}$ [119].

Materialer for katoder trenger ikke å ha lagdelte strukturer. Forbindelser med spinellstruktur, med den generelle formelen LiM_2O_4 ($M = \text{Ti, V og Mn}$) har blitt populære. Særlig LiMn_2O_4 er blitt populært på grunn av god termisk stabilitet og at materialet er rimelig og finnes i store mengder [120]. Kapasiteten til materialet er likevel begrenset til $\sim 120\text{ mAh g}^{-1}$. I spinellstrukturen okkuperer litium en åttendedel av tetraederposisjonene. Der er ingen atomære plan litiumionene kan bevege seg i, men det er ledige tetraeder- og oktaederhull som litiumionene kan bevege seg gjennom, hvilket gir god ledningsevne for litiumioner i tre dimensjoner. Litium går inn i tetraederhull ved 4 V og oktaederhull ved 3 V . Også i denne strukturen deler oktaedrene kanter. Spineller kan også lages som blandede forbindelser for å få høyere spenning. Dahn et al. viste at for $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ med $M = \text{Ni, Fe, Co og Cr}$ og $0 < x < 0,5$ øker kapasiteten og batteriene kan levere spenning opp mot 5 V [121].

For å øke spenningen til et batteri kan også anionet erstattes. For eksempel kan oksygen i et oksid erstattes med en fosfatgruppe som i LiFePO_4 og LiCoPO_4 . For LiFePO_4 øker spenningen fra $2,5\text{ V}$ for Fe_2O_3 til $3,45\text{ V}$, mens LiCoPO_4 har en spenning på $4,8\text{ V}$ sammenlignet med LiCoO_2 på rundt 4 V . LiMPO_4 ($M = \text{Mn, Fe, Co og Ni}$) har alle olivinstruktur, men det er LiFePO_4 som har vært det mest populære materialet. Grunnen til at litiumjernfosfat er så populært som katodemateriale er at forbindelsen er rimelig, har lang levetid, god kjemisk stabilitet og kapasitet på 170 mAh g^{-1} [16]. Olivinstrukturen har kanaler i strukturen, men kun i én retning og den ioniske ledningsevnen er ikke veldig høy. Tabell 5 lister ulike katodematerialer sin ledningsevne av Li^+ og elektroniske ledningsevne. LiCoO_2 er den beste ioniske og elektroniske lederen, mens LiFePO_4 har flere størrelsesordener lavere ledningsevne.

Tabell 5: Diffusivitet for Li^+ og elektronisk ledningsevne for katodematerialer for litiumionbatterier. Verdiene er hentet fra ref. [122].

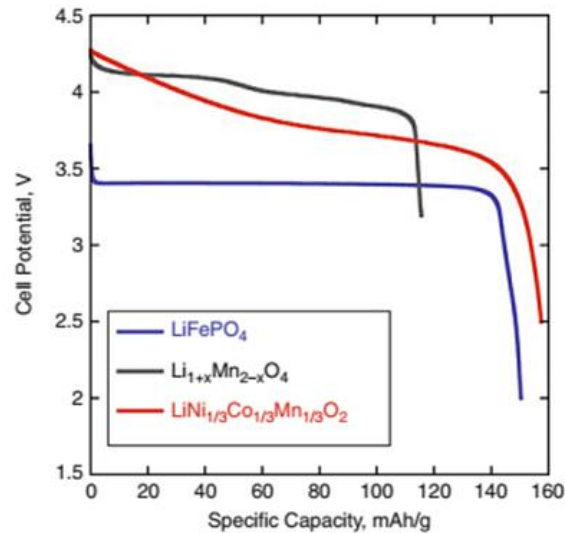
Katodemateriale	Litium diffusivitet ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	Elektronisk ledningsevne (S cm^{-1})
LiCoO_2	10^{-10} til 10^{-8}	10^{-4}
LiMn_2O_4	10^{-11} til 10^{-9}	10^{-6}
LiFePO_4	10^{-14} til 10^{-15}	10^{-9}

På grunn av kanalene kalles olivinstrukturen for en éndimensjonal litiumleder. Den lave kapasiteten skyldes til dels lav ledningsevne som følge av at FeO_6 oktaedrene deler hjørner og at det er dårlig litiummobilitet over grenseflaten mellom LiFePO_4 og FePO_4 .

Tabell 6 oppsummerer noen av egenskapene som har blitt diskutert for de ulike katodematerialene. I Figur 32 sammenlignes utladningskurver av noen av katodematerialene. Vi ser fra formen på kurvene at LiFePO_4 leverer jevn spenning, mens spenningen til NMC faller noe under interkalasjonen av litium. LiMn_2O_4 og NMC gir høyere spenning enn LiFePO_4 . Lengden på kurven til LiMn_2O_4 betyr at materialet har lavere kapasitet enn de andre.

Tabell 6: Struktur, potensial mot Li/Li^+ og kapasitet for ulike materialer for litiumionbatterier. Verdiene er hentet fra Ref. [16].

Materiale	Struktur	Potensial mot Li/Li^+ (V)	Kapasitet (mAh g^{-1})
LiCoO_2	Lagdelt	3,9	140
NMC	Lagdelt	3,8	160-170
LiMn_2O_4	Spinell	4,1	100-120
LiFePO_4	Olivin	3,45	150-170



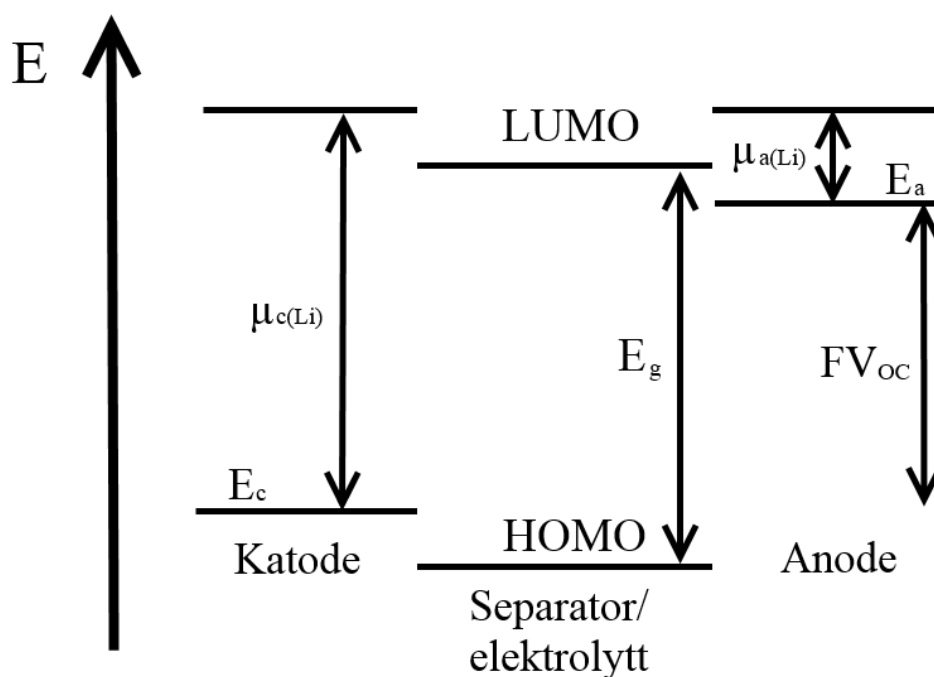
Figur 32: Sammenligning av utladningskurver for LiFePO₄, LiMn₂O₄ og NMC (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂). Figuren er hentet fra Ref. [16].

For at et batteri ikke skal kortslutte er det viktig at elektrolytten er elektronisk isolerende. Elektrolytten må også ha høy ionisk ledningsevne for å transportere litiumioner. Som Figur 8 viser er det også vanlig med en separator, som har i oppgave å hindre elektrode i å komme i fysisk kontakt og holde elektrolytten på plass.

Figur 33 viser et energidiagram for et litiumionbatteri. Katoden sine okkuperte tilstander er markert E_c og anodens okkuperte tilstander E_a . Energien som hentes ut fra et batteri er forskjellen mellom disse energinivåene, markert V_{OC} . For elektrolytten er høyeste okkuperte molekylorbital (HOMO) og laveste uokkuperte molekylorbital (LUMO) markert. Avstanden mellom HOMO og LUMO er båndgapet til elektrolytten. For at elektrolytten skal være stabil i batteriet må E_c og E_a være innenfor båndgapet til elektrolytten. Ligning 2-12 viser betingelsene som må gjelde for at elektrolytten skal være stabil

$$V_{OC} = \frac{\mu_A - \mu_C}{F} \leq E_g$$

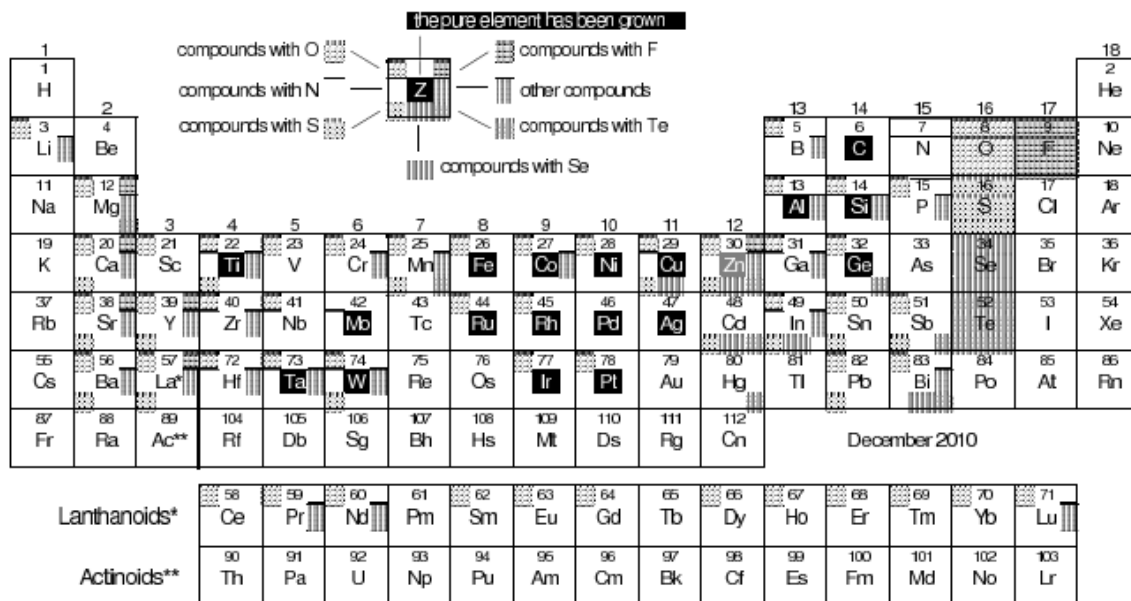
Ligning 2-12



Figur 33: Energidiagram for et litiumionbatteri.

2.2 Atomærlagsdeponering (ALD)

Atomærlagsdeponering (ALD) er en tynnfilmteknikk som er egnet for å deponere konforme filmer på overflater, inkludert strukturerte og komplekse overflater. ALD er en gassfaseteknikk hvor ett og ett atomlag blir avsatt på overflaten. Veksten er begrenset av overflaten og den geometriske formen på substratet påvirker ikke veksten. Dette har gjort ALD populær på flere områder, for eksempel for elektroluminescerende skjermer, katalyse, solenergi og belegning av nanopartikler. Det finnes ALD-prosesser for å deponere forbindelser av de aller fleste grunnstoffene i periodesystemet. Figur 34 viser hvilke grunnstoffer som er deponert med ALD. Natrium og kalium er ikke markert i figuren, men er allikevel deponert med ALD.



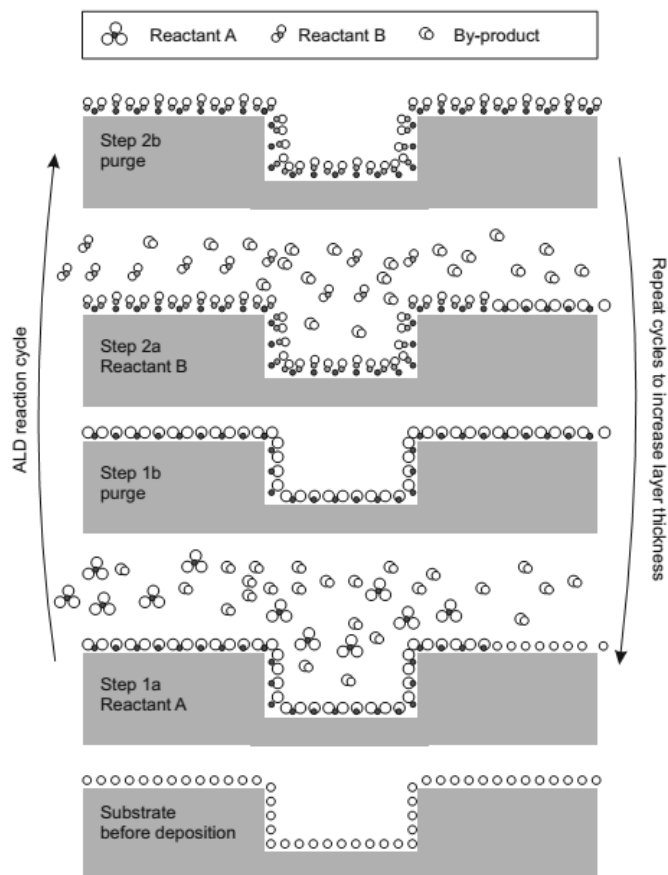
Figur 34: Periodesystem hvor grunnstoffer som er deponert med ALD er markert. Figur hentet fra Ref.[123].

ALD er en gassfaseteknikk som baserer seg på separerte reaksjoner mellom gassfase og faststoff, repetert for to eller flere forbindelser i en syklisk måte. En ALD-syklus består typisk av fire steg som er illustrert i Figur 35. Reaktantene som brukes i ALD kalles ofte *forløpere*. Det første steget i en ALD-prosess er at forløperen reagerer med overflaten i en gassfase-faststoffreaksjon. Denne forløperen er typisk en metallforbindelse. Neste steg er å sende en inertgass over overflaten, kalt *purge*. Dette gjøres for å fjerne overflødig forløper og eventuelle produkter fra reaksjonen mellom forløper og overflate. Det tredje steget er en ny gassfase-faststoffreaksjon mellom den andre forløperen, typisk en ikke-metallforbindelse. Siste steg er ett nytt *purge*. Vekstmekanismen til ALD er begrenset av overflaten og er derfor ofte kalt selvhindrende.

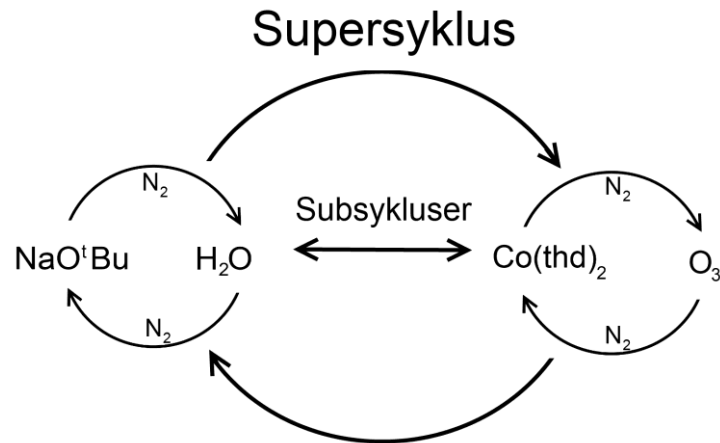
Hvert ALD-system har et temperaturområde hvor veksten er selvhindrende, kalt ALD-vinduet. Utenfor dette vinduet kan veksten ødelegges av forskjellige mekanismer som for eksempel at temperaturen er så lav at forløperen ikke damper.

Binære forbindelser kan deponeres med ALD ved reaksjon mellom metallforløper og ikke-metallforløper. For å deponere tertiære forbindelser kan to binære ALD-prosesser settes sammen. ALD-syklusene for de binære forbindelsene kalles da *subsykluser* og en sekvens med subsykluser kalles en *supersyklus*. For å variere støkiometrien til den deponerte

forbindelsen kan de ulike subsyklusene gjentas forskjellig antall ganger. Figur 36 illustrer hvordan subsykluser settes sammen til en supersyklus.



Figur 35: Skjematisk illustrasjon av en ALD-syklus. I steg (*Step*) 1a reagerer forløperen (i gassfase) med overflaten (faststoff), og i steg 1b fjernes ureagert forløper. I steg 2b reagerer den andre forløperen med overflaten, og i steg 2b fjernes igjen ureagert forløper. Figur hentet fra Ref. [123].



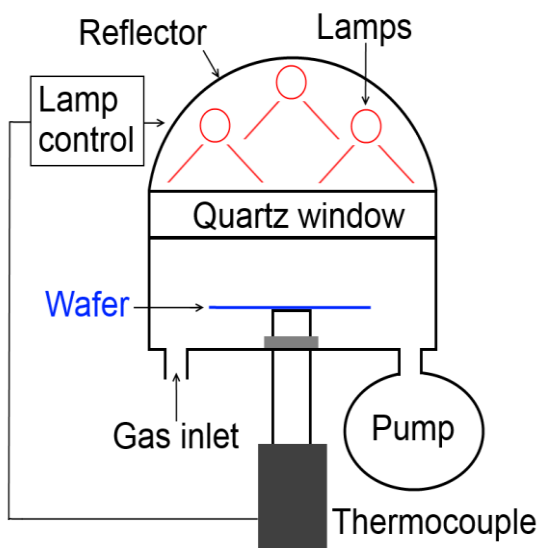
Figur 36: Illustrasjon av hvordan to subsykluser kan settes sammen til en supersyklus for å deponere tertiære forbindelser med ALD.

2.2.1 Kvartskrystall mikrovækt (QCM)

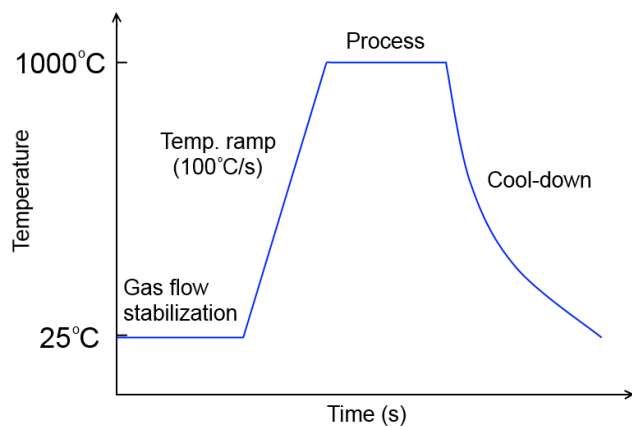
Kvartskrystall mikrovækt (QCM) er nyttig metode for å overvåke og oppnå kontroll over veksten til tynne filmer under vakuum. QCM tar utgangspunkt i at resonansfrekvensen, f_0 , til en kvartskrystall endres som en funksjon av massen til krystallen. Kvartskrystallen er piezoelektrisk og når ett elektrisk felt er satt over krystallen oscillerer den med resonansfrekvensen. Styrken til QCM er at teknikken er veldig sensitiv for veldig små masseendringer.

2.3 Rapid thermal processing (RTP)

Rapid thermal processing (RTP) eller rapid thermal annealing (RTA) er en teknikk fra halvlederindustrien for å varme opp prøver veldig raskt. Dette gjøres med wolfram-halogenpærer som sender ut infrarød stråling. Når pærene skrus på endres temperaturen veldig raskt, 50-100 °C/s, og temperaturen som varmebehandlingen skal gjøres på nås hurtig. Når pærene skrus av, synker temperaturen raskt på grunn av den lave termiske massen til en RTP [124]. Siden termoelementet er kontaktet med prøven via en god termisk leder eller i direkte kontakt med prøven er det sikkert at den målte temperaturen er den reelle temperaturen til prøven. Figur 37 a) viser en skisse av en mulig konstruksjon for en RTP og b) viser en typisk temperaturprofil for varmebehandling i RTP. Først stabiliseres gasstrømmen (hvis spesiell atmosfære benyttes), før prøven varmes opp. Temperaturen kan stige med opp mot 100 °C/s. Prøven holdes på ønsket temperatur før den kjøles.



a)



b)

Figur 37: a) Skjematisk skisse av hvordan en RTP kan konstrueres. b) Typisk varmeprofil for varmebehandling av en prøve i RTP.

2.4 Røntgenkarakterisering

Mange karakteriseringsteknikker har sitt fundament i egenskapene til røntgenstråler. Røntgenbaserte karakteriseringsteknikker gir informasjon om struktur og atomarrangement i et materiale. I oppgaven er det brukt flere røntgenbaserte karakteriseringsteknikker. Røntgendiffraksjon (XRD) er teknikk som er blitt mye brukt og beskrives derfor i mer detalj. Mindre brukte teknikker vil ikke beskrives like nøye.

2.4.1 Introduksjon

Røntgenstråler ble oppdaget av Wilhelm Röntgen i november 1895. Han arbeidet med utladning av elektroder i evakuerte glassrør. Han oppdaget at gjenstander av metall kastet skygge over en fluorescensskjerm, mens gjenstander av papir og tre ikke gjorde det. Röntgen oppdaget også at hvis han puttet hånden sin foran fluorescensskjermen, kunne han se skyggen fra beina i hånden hans på skjermen. Han publiserte funnet sitt i artikkelen "Über eine neue Art von Strahlen – vorläufige Mitteilung" eller "On a new kind of radiation – preliminary communication" [125]. Nyheten om at man kunne se innsiden av menneskekroppen spredde seg raskt over hele verden.

Hva er røntgenstråler

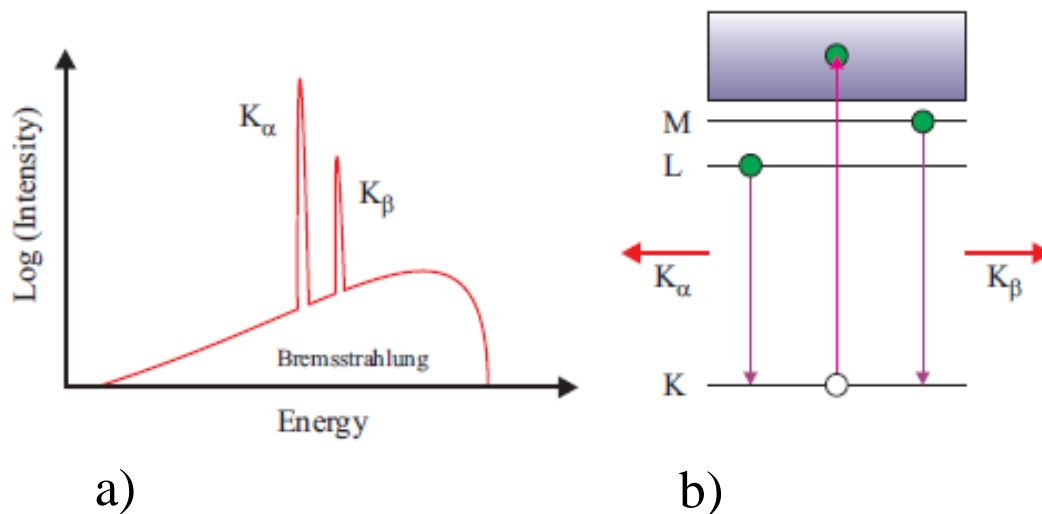
Røntgenstråler er elektromagnetiske bølger med energi mellom 2 og 120 keV, hvilket tilsvarer bølgelengder mellom 0,1 og 100 Å. Røntgenstråler deles ofte i to typer, harde og myke røntgenstråler. Myke røntgenstråler har lav energi og lang bølgelengde, mens harde røntgenstråler har høy energi og kort bølgelengde. Det er harde røntgenstråler som brukes for røntgendiffraksjon. Dette er fordi bølgelengden til harde røntgenstråler er i samme størrelsesorden som avstanden mellom to atomer i en krystall og vil derfor interagere med strukturen. Røntgenstråler brukes også i spektroskopiske teknikker og til medisinske formål.

Røntgenrøret

For å lage røntgenstråler brukte Röntgen noe som i dag er kjent som et røntgenrør. Røret han brukte var ustabilt, men i 1914 introduserte W. D. Coolidge og General Electric Research Laboratories et røntgenrør med vannkjølt anode [126]. Dette betyr at røret kunne produsere røntgenstråling med høyere intensitet. På 1960-tallet ble røntgenrør med roterende anode kommersialisert, og rørene kunne produsere stråling med enda høyere intensitet.

I et røntgenrør blir elektroner akselerert mot en anode av metall ved hjelp av høy spenning. Når elektronene treffer anoden bremses de og sender ut et bredt spektrum av elektromagnetiske stråler, kjent som bremsestråling. Når elektronene bremses kan kjerneelektroner (elektroner i K-skallet) i anoden slås løs. Den følgende relaxeringen til den tomme plassen i K-skallet, av et elektron fra ett av de ytre skallene, sender ut stråling med en energi som korresponderer med energiforskjellen mellom skallene. Denne strålingen gir opphav til skarpe linjer i spektrumet og er kjent som fluorescensstråling. Et typisk spektrum fra et røntgenrør er vist i Figur 38 a.

Stråling som blir sendt ut for relaxeringen $L \rightarrow K$ er kjent som K_{α} , mens $M \rightarrow K$ er kjent som K_{β} . Dette er illustrert i Figur 38 b. K_{α} er faktisk en dublett og består av $K_{\alpha 1}$ og $K_{\alpha 2}$. Dette er fordi de to L-elektronene har litt forskjellig energi. Det vanligste anodematerialet i dag er kobber hvor den sterkeste linjen, $K_{\alpha 1}$, i spektrumet har en bølgelengde på 1,54 Å. Andre vanlige anodematerialer er (sterkeste linje i parentes) molybden ($\lambda = 0,71$ Å), jern ($\lambda = 1,94$ Å) og kobolt ($\lambda = 1,79$ Å).



Figur 38: a) viser strålingen som blir sendt ut fra et røntgenrør, og de karakteristiske linjene, K_{α} og K_{β} , er markert. b) viser elektroner fra L- og M-skallet kan relaksere når et kjerneelektron blir slått løs og gir henholdsvis K_{α} og K_{β} . Figuren er hentet fra Ref. [127].

Synkrotronstråling

For å fremstille røntgenstråler finnes det andre kilder enn røntgenrøret, som for eksempel synkrotroner. Synkrotronstråling kan filtreres ut til en svært monokromatisk stråle med høy intensitet. I en synkrotron beveger elektroner seg i en sirkulær bane i relativistiske hastigheter. Elektronene mister energi når de beveger seg gjennom bøyemagneter (BM) og «insertion devices» (ID). Energien som elektronene mister sendes ut som røntgenstråler.

En synkrotron er en stor ring hvor elektroner beveger seg i en sirkulær bane. På ringen er det montert magnetiske enheter som kontrollerer elektronenes bane, samt akseleratorer for å opprettholde elektronenes energi og «insertion devices». Både i bøyemagnetene og i «insertion devices» avgir elektronene røntgenstråling.

Bøyemagnetene sin hovedoppgave er å holde elektronene i en sirkulær bane rundt lagringsringen, men de genererer fortsatt så mye røntgenstråler at strålingen kan brukes for røntgeneksperimenter. Wigglere og undulatorer er «insertion devices», og kan plasseres mellom bøyemagnetene er de rette strekningene. Magneter med alternerende felt tvinger

elektronene til å bevege seg langs en oscillerende bane som får elektronene til å sende ut store mengder røntgenstråling, mye mer enn bøyemagneter.

Free electron laser

Free electron laser (FEL) er den kraftigste røntgenkilden som finnes. Elektroner akselereres over en rett strekning til relativistisk hastighet. Røntgenstrålingen blir så generert av wiggelere og undulatorer tilsvarende som i synkrotroner. Elektronene sendes i korte pulser, noe som gjør det mulig å sende ekstremt korte, men ekstremt intensive, pulser med røntgenstråling.

2.4.2 Røntgendiffraksjon (XRD)

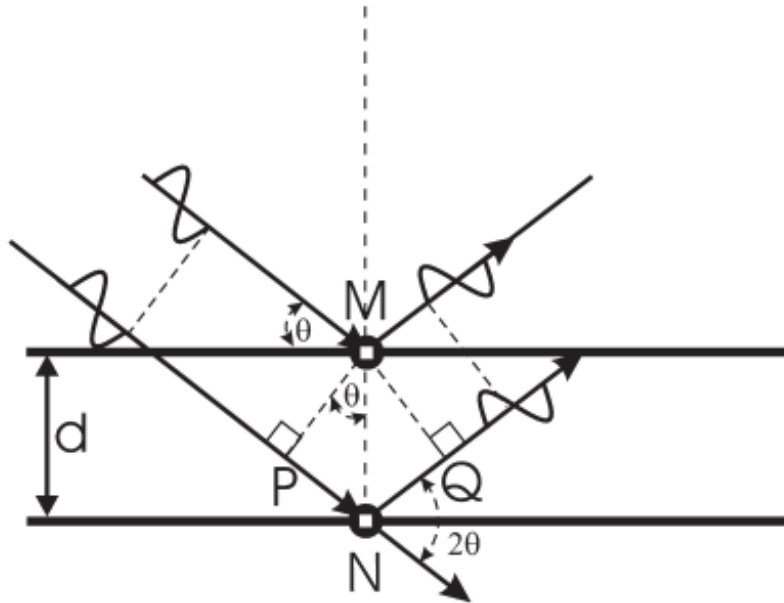
En viktig egenskap for røntgenstråler ble oppdaget av Laue i 1912, nemlig røntgendiffraksjon [128]. Laue målte det første røntgendiffraktogrammet og kunne ved hjelp av dette beskrive periodisiteten i krystaller. Året etter generaliserte W. H. Bragg og W. L. Bragg teorien til Laue og formulerte den kjente Bragg ligningen [129], se Ligning 2-13. W. L. Bragg viste også at røntgenstråler var elektromagnetiske bølger med en bølgelengde kortere enn synlig lys, noe W. Röntgen ikke hadde klart. Røntgendiffraksjon har i de senere år blitt ett viktig og mye brukt verktøy i moderne forskning.

Diffraksjonsteori

Røntgendiffraksjon er en elastisk prosess, hvilket betyr at den innkommende og utgående bølgen har samme bølgelengde. Bragg sin beskrivelse av diffraksjon er en god første tilnærming til diffraksjonsteori. I Braggteori er krystall bygget opp av flate plan med atomer. Røntgenstrålen blir reflektert av planene. Avhengig av den innfallende vinkelen, bølgelengden til røntgenstrålen og planavstanden, vil refleksjonen fra planene enten gi konstruktiv eller destruktiv interferens, gitt av Ligning 2-13. Braggs ligning kan enkelt bli utledet fra geometriske betraktninger, se Figur 39.

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

Ligning 2-13



Figur 39: Illustrasjon av geometrien for å utlede Braggligningen. Figur hentet fra Ref.[130].

Det resiproke rom

Laue sin beskrivelse av diffraksjon er i det resiproke rom. For å forklare Laue sin diffraksjonsteori er det derfor nødvendig først å introdusere det resiproke rom. Det resiproke rom er en geometrisk konstruksjon for å gjøre analyse av periodiske strukturer enklere. I det reelle rom er enhetscellen til en krystall bygget opp av gittervektorene (\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3). De resiproke gittervektorene konstrueres fra de reelle gittervektorene, som Ligning 2-14 viser.

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)}$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)}$$

Ligning 2-14

Videre spenner de resiproke gittervektorene ut den generelle resiproke gittervektoren (\mathbf{G}), som Ligning 2-15 viser. \mathbf{G} kan kun ha verdier som tilsvarer gitterpunkter i det resiproke rom.

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$$

Ligning 2-15

hvor h , k , og l er heltall som kalles Millerindekser. Millerindeksene tar \mathbf{G} til et resiprokt gitterpunkt. Resiproke gitterpunkter tilsvarer plan i det reelle rom, og Millerindeksene (h k l) beskriver dermed plan med retningen $[h$ k $l]$ i det reelle rom.

Laues diffraksjonsteori

Spredningsvektoren (\mathbf{Q}) er vektor i det resiproke rom og bestemmes av geometrien til diffraksjonseksperimentet. Røntgendiffraksjon kan kun skje når røntgenstråler vekselvirker med elektroner. I en krystall befinner elektronene seg rundt atomene, og \mathbf{G} beskriver posisjonen til atomene i det resiproke rom. Laues betingelser for røntgendiffraksjon sier at diffraksjon kun kan oppstå hvis spredningsvektoren treffer et gitterpunkt i det resiproke rom. Ligning 2-16 viser Lauebetingelsene.

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{G}$$

Ligning 2-16

hvor \mathbf{k}' er den utgående bølgevektoren og \mathbf{k} er den innkommende bølgevektoren. For å visualisere den matematiske formuleringen til Laue foreslo P. Ewald en geometrisk konstruksjon som er kjent som Ewaldsfæren [131]. Ewaldsfæren illustrerer hvor i det resiproke rom diffraksjon kan forekomme. Radiusen til Ewaldsfæren er gitt av lengden på bølgevektorene, se Ligning 2-17.

$$r = |\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

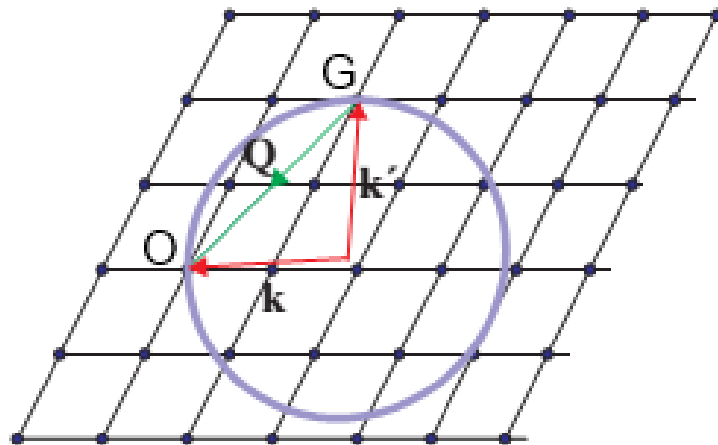
Ligning 2-17

I konstruksjonen til Ewald plasseres et punkt kalt opprinnelsepunktet (O) et resiprokt gitterpunkt. En sfære plasseres så slik at O befinner seg på kanten av sfæren. Hvis et annet resiprokt gitterpunkt kan finnes på sfæreflaten, er avstanden mellom dette punktet og O lik \mathbf{G}_{hkl} . \mathbf{Q} er da lik \mathbf{G} , og Lauebetingelsene er oppfylt for diffraksjon. For å nå flere punkter i det resiproke rom kan Ewaldsfæren roteres rundt O . For énkrystaller gjøres dette ved å forandre retningen til \mathbf{k} , hvilket tilsvarer å forandre den innfallende vinkelen, ω , i det reelle rom. Figur

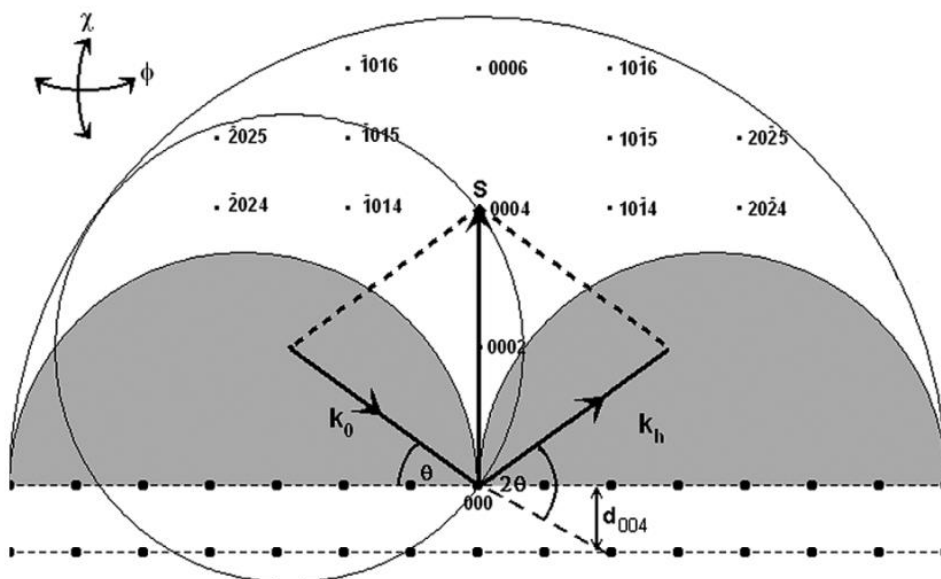
40 viser en grafisk illustrasjon av Ewaldsfæren. Alle vektorer fra O til et gitterpunkt er lik en verdi for \mathbf{G} . \mathbf{Q} kan nå alle punkter på sfærekanten. Ved å tilte sfæren kan flere punkter nås.

Gitteret til en krystall i det resiproke rom er representert med punkter. Et pulver består av mange krystaller. Disse krystallene kan være tilfeldig orientert, og punktene i det resiproke rom smøres ut til sirkler. Hvis krystallene i pulveret er helt tilfeldig orientert er retningen for skannet i det resiproke rom ikke av betydning. Tynnfilmer har vanligvis stor grad av tilfeldig orientering og kan behandles som pulver. Epitaksielle eller énkrySTALLINSKE filmer må derimot behandles som énkrySTALLER ved diffraksjonseksperimenter. Filmer har ofte veldig lite materiale som kan spre røntgenstrålen og målingene kan derfor være mer tidkrevende.

Figur 41 viser hvordan en énkrySTALLINSK tynnfilm ser ut i det resiproke rom. De grå områdene kan ikke nås fordi geometrien krever transmisjon gjennom prøven. Alle punkter på Ewaldsfæren kan nås ved å forandre den utgående bølgevektoren (k_i). Ved å endre den innkommende bølgevektoren (k_o) kan andre punkter i det resiproke rom nås.



Figur 40: Grafisk illustrasjon av Ewaldsfæren. Figuren er hentet fra Ref.[127].



Figur 41: Skisse av hvordan det resiproke rom ser ut for en énkrystallinsk tynnfilm. Figuren er hentet fra Ref. [132].

Strukturfaktor

Strukturfaktoren er et matematisk uttrykk som beskriver fasen til og amplituden til en spredt bølge. Primitive-, kropp- og flatesentrerte gitter har ekstra atomer i enhetscellen som kan gi opphav til utsløkking av den diffrakterte strålen for noen verdier av h , k , og l . Strukturfaktoren tar hensyn til dette, samt at ulike atomer sprer røntgenstråler med ulik styrke. Strukturfaktoren er gitt ved

$$|F_{hkl}| = \sum_{j=1}^n f^j e^{2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \quad \text{Ligning 2-18}$$

hvor h , k og l er Millerindekser, x_j , y_j og z_j er posisjonen til atom j i enhetscellen, og f^j er elektrontettheten til atom j .

Fase-problemet

Strukturfaktoren er et kompleks tall og inneholder informasjon om posisjonen til atomene i enhetscellen. Den spredte intensiteten er proporsjonal med den kvadrerte av strukturfaktoren. Den komplekse delen av strukturfaktoren mistes i et diffraksjonsforsøk og det er ikke mulig å

finne posisjonene til atomene i enhetscellen direkte fra de målte intensitetene. Dette er kjent som faseproblemet.

Rietveld-tilpassing

Rietveld-tilpassing er en metode for å finne eksakte celleparametere og atomkoordinater fra et diffraktogram. Posisjonene, formen og forbreddingen til topper i diffraktogrammet kan tilpasses mot en modell som til slutt gir posisjonen til atomene i enhetscellen. Nøytrondiffraktogrammer kan også tilpasses med Rietveld-tilpassing.

Forbredning av topper i diffraktogrammet kan enten skyldes partikkelstørrelse eller mikrostress. Hvis forbreddingen skyldes partikkelstørrelse vil dette gi Cauchy form på toppene, mens mikrostress vil gi Gaussisk form på toppene.

Attenuasjonsfaktor:

Attenuasjonsfaktoren beskriver hvor mye en røntgenstråle blir dempet eller redusert med når den beveger seg i et materiale. Sammensetningen og tettheten til materialet påvirker attenuasjonsfaktoren. Enheten til attenuasjonsfaktoren er m^{-1} eller μm^{-1} . For å beregne attenuasjonen av en røntgenstråle benytter man Beer-Lamberts lov. Beer-Lamberts lov er gitt ved:

$$I = I_0 \exp(-\mu l) \qquad \text{Ligning 2-19}$$

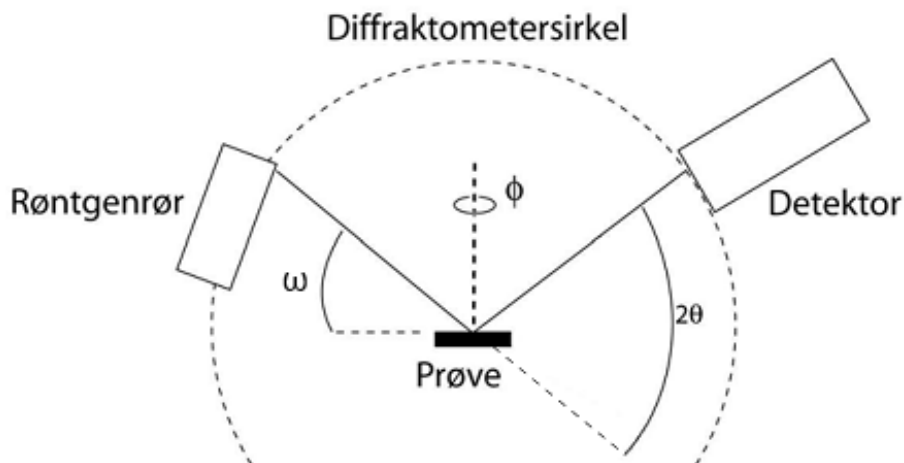
hvor I er intensiteten etter demping, I_0 er initiale intensiteten, μ er attenuasjonsfaktoren og l er lengden strålen beveger seg.

2.4.2.1 Vinkler og skanntyper for diffraksjon

Et diffraktometer kan kun måle intensitet som funksjon av forskjellige vinkler. Ulike diffraksjonseksperimenter krever at forskjellige vinkler på et diffraktometer skannes. I denne seksjonen vil vinkler på et diffraktometer og ulike skanntyper behandles. Teknikker for tynnfilm diffraksjon vil bli tillagt mest vekt.

Det mest vanlige diffraksjonseksperimentet er et θ - 2θ -skann eller ω - 2θ -skann. Eksperimentet gjøres i refleksjonsgeometri, for eksempel *Bragg-Brentano* geometri som er vist i Figur 42. Prøven ligger da på en flat plate. ω er vinkelen mellom planet prøven ligger i og røntgenkilden, 2θ er vinkelen mellom røntgenkilden og detektoren og ϕ er rotasjon rundt overflatenormalen til prøven. Et θ - 2θ -skann kalles ofte for et symmetrisk skann siden 2θ endres med det dobbelte av ω . Fra et θ - 2θ -skann får man informasjon som kan brukes til faseidentifikasjon eller Rietveld-tilpassing. Preferert orientering av krystallitter kan påvirke diffraktogrammet. Hvis ω er ulik fra θ ($\omega \neq \theta$) er det et ω -offset fra overflatenormalen for \mathbf{Q} . Symmetriske skann kan fortsatt gjøres ved å endre 2θ med det dobbelte av ω .

I stedet for refleksjonsgeometri kan diffraksjonsforsøk gjøres i transmisjonsgeometri. Prøven ligger i et kapillær, ikke på en plate. Samme informasjon som fra et refleksjonseksperiment blir innhentet, men kapillæret roteres og diffraktogrammet påvirkes ikke av preferert orientering, noe som kan være et problem i refleksjonsgeometri. Hvis prøven er sterkt absorberende, som molybden under kobberstråling, kan prøven absorbere nesten all den innkommende røntgenstrålingen. Annen bølgelengde eller geometri må da brukes. Andre vinkler kan også skannes og Tabell 7 lister ulike skanntyper for røntgendiffraksjon.



Figur 42: Diffraktometer i Bragg-Brentano oppsett.

Grating Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD) er en nyttig diffraksjonsmetode for tynnfilmer. I GIXRD gjøres et 2θ -skan hvor en innfallende vinkel, ω , nær den kritiske vinkelen til materialet brukes. Tynnfilmer har begrenset med materiale som kan spre

røntgenstrålen. Når den innfallende vinkelen er liten belyses et konstant volum av prøven under hele eksperimentet. For GIXRD burde prøven være polykrystallinsk grunnet Q sin bevegelse i det resiproke rom under et skann.

Avbildning av det resiproke rom, reciprocal space map (RSM), er et kart over intensitet i det resiproke rom. Fra et RSM kan informasjon om celleparametere, partikkelstørrelse og mossaistet hentes ut. Metoden gjøres helst på epitaksielle eller énkrySTALLINSKE filmer.

Rokkekurve er et ω -skann over en symmetrisk eller asymmetrisk refleks. Metoden gir informasjon om tiltet til krystallittene på substratet, men ikke rotasjonen i planet.

Tabell 7: Tilgjengelige skann med et vanlig tynnfilm diffraktometer. ω referer til vinkelen mellom den innkommende strålen og prøveoverflaten, mens 2θ er vinkelen mellom den innkommende strålen og den utgående strålen (detektoren).

Scann	Beskrivelse
$2\theta-\omega$	Den innfallende vinkelen ω og den utgående vinkelen 2θ blir flyttet med et angulært forhold på 1:2. Lengden til Q forandres, men retningen forblir den samme. Hvis det ikke er noe ω -offset er det et spekulært skann (parallelt med overflatenormalen til prøven). Er standard for pulverdiffraksjon.
$\omega-2\theta$	Samme som $2\theta-\omega$, men har ω som ledende vinkel. Dette betyr at ω kommer x-aksen på diffraktogrammet i stedet for 2θ . Vanlig for røntgenreflektometri (XRR).
2θ	Den innfallende vinkelen ω holdes konstant under skannet, mens den utgående vinkelen forandres. I det resiproke rom Q beveger seg langs kanten på Ewaldsfæren. Både retningen og lengden til Q forandres. Brukes for eksempel for transmisjonsekspesimenter på pulvere.
ω	2θ låses og prøven roteres rundt ω . I det resiproke rom beveger Q langs en sirkel med konstant avstand til origo. Lengden til Q er konstant, men retningen forandres
ϕ	Rotasjon rundt overflatenormalen til prøven. Lengden til Q er konstant, men prøven blir rotert og flytter det resiproke rom gjennom Q slik at Q forandrer retning i forhold til prøven.
χ	Samme som ϕ -skann, men prøven blir rotert rundt χ -aksen. χ -aksen er aksene hvor prøven blir rotert rundt den innkommende strålen ($\omega = 0$).

2.4.3 Røntgenreflektometri (XRR)

Røntgenreflektometri (XRR) er en ikke-destruktiv metode for å bestemme tettheten, tykkelsen og ruheten til tynnfiler og multilagsstrukturer. Et $\omega-2\theta$ -scan i spekulær retning blir gjort fra

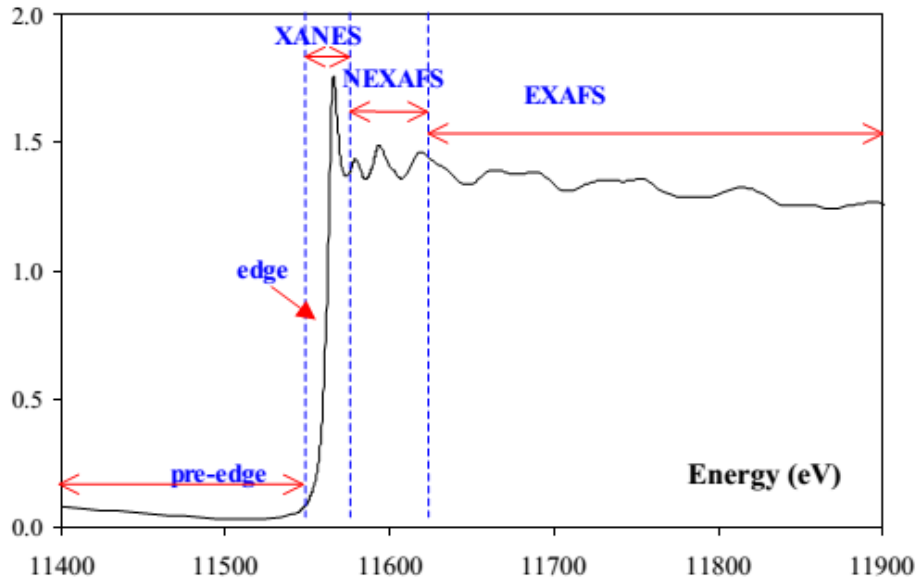
lav vinkel ($> 0,1^\circ$) til typisk $3-4^\circ$. Ved lav vinkel blir røntgenstrålen reflektert fra overflaten, før strålen så begynner å penetrere overflaten. Vinkelen hvor røntgenstrålen begynner å penetrere overflaten, kalles den kritiske vinkelen. Fra den kritiske vinkelen kan tettheten til filmen bestemmes. Videre når vinkelen økes vil konstruktiv interferens oppstå når bølgelengden, vinkelen og tykkelsen til filmen oppfyller Braggs lov (Ligning 2-13). Når Braggs lov ikke er oppfylt vil destruktiv interferens være tilfellet, og resultatet er oscillasjoner i den målte intensiteten kalt Kisseigsvingninger. Avstanden mellom toppene av Kisseigsvingningene er omvendt proporsjonal med tykkelsen til filmen. Ruheten bestemmes fra hvor raskt intensiteten faller etter den kritiske vinkelen.

2.4.4 Røntgenabsorpsjonsspektroskopi (XAS)

Røntgenabsorpsjonsspektroskopi (XAS) er en teknikk som er sensitiv for de lokale kjemiske og strukturelle omgivelsene til et element. En skarp økning i absorpsjon ved en spesifikk energi kalles absorpsjonskanten til et element og korresponderer med energien som skal til for å flytte et elektron fra kjernen til LUMO eller ut fra atomet (fotoelektron) [133]. Det er ulike absorpsjonskanter for de ulike skallene (K, L, M, ...) i et atom.

Posisjonen til absorpsjonskanten er definert som nullpunktet til den andrederiverte av absorpsjonskanten. Posisjonen til absorpsjonskanten for et element tilsvarer det gjennomsnittlige oksidasjonstallet i prøven. Alle typer prøver kan måles med XAS, inkludert amorfe prøver [134]. Synkrotroner er egnet for XAS forsøk siden bølgelengden må forandres under eksperimentet. Et XAS-spektrum kan bli delt inn i fire deler. Områdene er markert i Figur 43 og listet under.

1. Pre-edge, området med lavere energi enn absorpsjonskanten.
2. X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES), fra absorpsjonskanten til 10 eV over
3. Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS), fra 10 eV til 50 eV over absorpsjonskanten
4. Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), fra 50 eV til 1000 eV over absorpsjonskanten,



Figur 43: Områdene i et XAS-spektrum. Figuren er hentet fra Ref. [135].

2.4.5 Røntgenfluorescens (XRF)

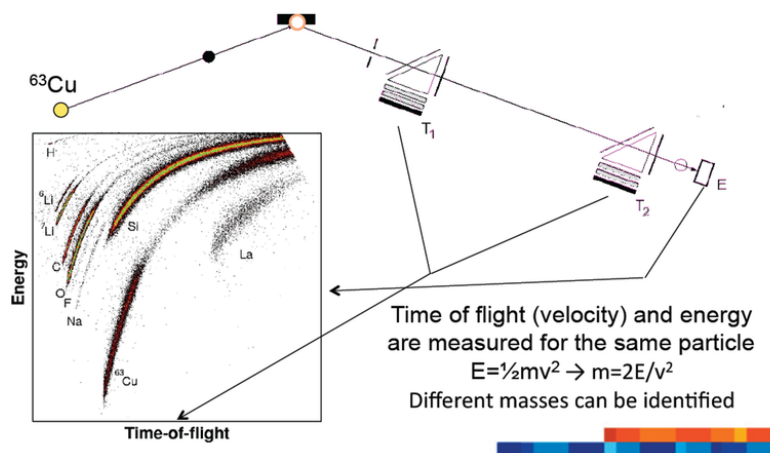
Røntgenfluorescens (XRF) er en ikke-destruktiv metode for å bestemme elementsammensetningen av et materiale. En hvit røntgenstråle lyses mot materialet og kjerneelektroner vil bli eksitert. Den påfølgende relaxeringen sender ut røntgenstråler som fluorescens. Hvert element har et unikt sett av elektroniske overganger og sammensetningen kan bli bestemt fra røntgenstrålene som sendes ut fra materialet.

2.5 Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (ToF ERDA)

Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) er en metode for å bestemme dybdefordelingen av elementer og sammensetningen i overflateområdet til et materiale. Metoden, som først ble beskrevet på 1970-tallet og har omtrent samme følsomhet for alle elementer. ERDA er en nyttig metode for analyse av lette elementer i tynnfilmer.

I ERDA blir prosjektiler med energi i MeV-området skutt mot prøven. Atomene i prøven blir skutt løs og detektert sammen med prosjektilene. For sammensetningsanalyse er det to metoder som er mye brukt, ($\Delta E - E$)-metoden og Time Of Flight (TOF). Med ($\Delta E - E$)-metoden skytes enten lette (for analyse av lette elementer som hydrogen) eller tyngre prosjektiler (for mellomtunge elementer) mot prøven. Energitalpet til atomene fra prøven måles for å bestemme sammensetningen.

I ToF brukes forandringen hastigheten til atomene som er skutt løs fra prøven til å bestemme sammensetningen. Mellomtunge prosjektiler, vanligvis klor, med energi rundt 30 MeV er vanlig å bruke for ToF. Dybdeoppløsningen til ERDA er avhengig av energien til prosjektilene og er rundt 5 – 10 nm. Den maksimale målingsdybden er fra 100 nm til 2,5 μm og er også avhengig av energien til prosjektilene. Figur 44 viser en skjematisk skisse av et ToF-ERDA oppsett. Ioner fra en kilde (i figuren kobber) mot prøven og hastigheten til atomene som er slått løs fra prøven bestemmes av tidsporene (T_1 og T_2) og energien i energidetektoren.



Figur 44: Skjematisk skisse av et TOF-ERDA oppsett. Figur hentet fra Ref. [136].

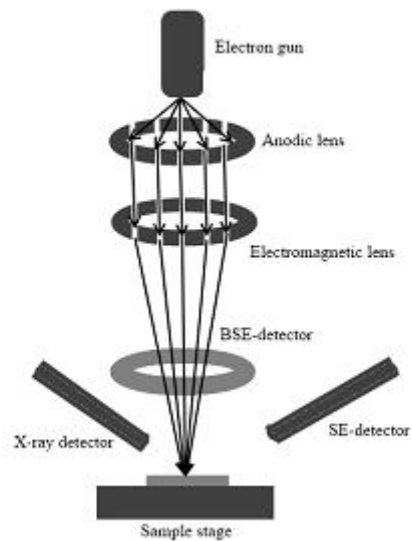
2.6 Termogravimetrisk analyse (TGA)

Termogravimetrisk analyse (TGA) er en termisk analysemetode for å bestemme fysiske og kjemiske egenskaper som funksjon av temperatur. I TGA måles massen til en substans som en funksjon av temperaturen. Masseendring som måles kan stamme fra sublimasjon, dekomponering eller desorpsjon.

2.7 Sveip elektronmikroskopi (SEM)

Sveip elektronmikroskopi (SEM) er en metode som bruker elektroner for å avbilde topografien og morfologien til en prøve. I SEM blir prøven belyst med en tynn og fokusert elektronstråle. Når elektronene treffer prøven kan de enten bli reflektert eller gå inn i prøven. Når elektronstrålen skannes over overflaten kan sekundære elektroner, tilbakespredte elektroner og røntgenstråle sendes ut fra prøven. De sekundære elektronene gir

dybdeoppløsning av bildene, de tilbakespredte elektronene gir elementkontrast, og røntgenstrålene gjør det mulig å finne den kjemiske sammensetningen til prøven. For lette atomer, som litium, karbon og oksygen, er det vanskelig å kvantifisere komposisjonen til prøver. I Figur 45 er en skjematisk skisse av en SEM presentert. Elektroner sendes ut, akselereres i elektronpistolen, og fokuseres med et sett av linser før de treffer prøven. Tre separate detektorer samler signaler fra sekundære elektroner, tilbakespredte elektroner og røntgenstråler som sendes ut fra prøven.



Figur 45: Skjematisk skisse av linsesystemet og elektronbanene for et skannende elektronmikroskop.

3. Eksperimentelt

Dette kapitlet gir detaljer rundt det eksperimentelle arbeidet som ble utført i løpet av prosjektet. Kapitlet er delt opp i to hoveddeler, en med fokus på syntese av forbindelser, og en med informasjon om instrumentering benyttet for karakterisering av forbindelsene.

3.1 Syntese

3.1.1 Syntese av filmer med ALD

Sentralt i prosjektet er syntese av tynne filmer. Alle filmene filmer i prosjektet ble deponert med ALD. Deponeringene ble gjort med en F-120 Sat varmveggsreaktor fra ASM Microchemistry (ALD#1) og en tilsvarende type reaktor laget av instrumentverkstedet til Kjemisk Institutt ved UiO (ALD#2). Denne reaktortypen har mulighet for seks individuelle forløpere i reaktoren, og kontroll av temperatur på hver forløper. Trykket i reaktorene var rundt 1-2 mbar. Filmene er deponert på et utvalg av forskjellige typer substrater. De ulike typene substrater er listet i Tabell 8.

Tabell 8: Ulike typer substrater brukt for å deponere filmer på.

Substrat	Dimensjon	Leverandør
Si (100) wafere (dopet med bor)	750-800 μm tykke, kuttet i biter med størrelse mellom $1 \times 1 \text{ cm}^2$ og $5 \times 5 \text{ cm}^2$	Universitywafer
Glass	$50 \times 76 \text{ mm}$ og 1 mm tykke	Glaswarenfabrik Karl Hecht KG
Ståldisker (316 stainless steel disks)	15,8-mm-diameter	MTI Corp., Richmond, CA
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)	Kuttet i biter på $\sim 1 \times 1 \text{ cm}^2$	Mtixtl

Før deponering ble stålsubstratene ble vasket i et ultrasonisk bad med etanol og av tørket med lofrie kluter før deponering. Andre substrater ble blåst av med trykkluft for å fjerne støv. Kjemikalierne som ble brukt for deponering av tynnfilmer er listet i Tabell 22 (Vedlegg A). $\text{Co}(\text{thd})_2$ ble sublimert før bruk for å rense forbindelsen. Eksperimentelle detaljer for sublimering er beskrevet i kapittel 3.1.4.

3.1.2 Rapid thermal annealing

Varmebehandling av filmer ble gjort i en OTF-1200X-4-RTP-UL ovn fra MTI. Noen filmer ble varmet under en gasstrøm av O₂. Oksyngengassen som ble brukt var fra AGA med en renhet på 99,9991 %.

3.1.3 Syntese av to-elementforløper for ALD

Tre to-elementforløpere for ALD ble syntetisert som en del av prosjektet, LiCo(thd)₃, LiCo(acac)₃ og LiNi(thd)₃. Syntesen for alle forbindelsene er basert på fremgangsmåte gitt i Ref. [137]. Metallklorider og litiumhydroksid ble brukt som reaktanter for syntesen. For syntese av 5 g LiNi(thd)₃ ble følgende fremgangsmetode brukt:

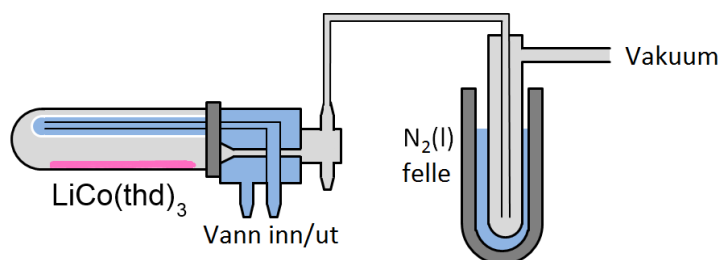
1. thd ble løst i 60 ml metanol
2. LiOH·H₂O ble tilsatt i løsningen av metanol og thd
3. NiCl₂·6H₂O ble løst i 20 ml metanol
4. Løsningen med nikkelklorid ble tilsatt løsningen med litiumhydroksid og thd dråpevis over en time
5. Bunnfallet ble filtrert med en vannstrålepumpe
6. Bunnfallet ble vasket med metanol og ionebyttet vann, 10 ml av gangen
7. Produktet ble tørket over natten under vakuum ved hjelp av vannstrålepumpe

Tilsvarende metode ble brukt for de andre forbindelsene. For LiCo(acac)₃ ble det benyttet acac i stedet for thd. Vasking av LiCo(acac)₃ ble gjort ved å filtrere bunnfallet mens den ble skylt med vaskemiddel, for eksempel tetrahydrofuran (thf), tre ganger.

Énkrystaller av forbindelsene ble laget ved hjelp av utfelling. En mettet løsning ble fremstilt ved å løse komponentene i et lite dramsglass med løsemiddel, men ikke nok løsemiddel til å løse alt materialet. Løsningen fikk stå i ro til overskudd av materiale hadde sunket til bunn. Løsningen ble så overført til et annet dramsglass og et lokk med hull ble satt på. Løsemiddelet dampet så sakte av og krystaller av forbindelsen ble dannet på veggene av dramsglasset. Kjemikaliene som brukt er listet i Tabell 23 (Vedlegg A).

3.1.4 Sublimering

Co(thd)_2 og to-elementforløpere ble sublimeret i en B-580 glassovn fra Büchi. Temperaturen på kjølevannet som gikk gjennom fingeren i sublimateuren ble holdt på 50 °C. En kjølefelle med flytende nitrogen ble brukt for å kondensere løsemiddel før pumpen. Trykket i sublimateuren var under én millibar. Figur 46 viser en skjematisk skisse av sublimateursøvn.



Figur 46: Skjematisk skisse av sublimateur og kjølefelle.

3.1.5 Syntese og nitrering av MoO_3 -nanobeler

Syntese av nanobelter av molybden(VI)oksid ble hentet fra metode beskrevet av Nesper *et al.*, se Ref. [98]. Stegvis fremgangsmåte er listet under.

1. 20 ml av 30 vekt% hydrogenperoksid ble målt ut i en flaske og satt i isbad
2. 2 g metallisk molybdenpulver ble tilsatt sakte under kraftig røring
3. Løsningen ble tynnet ut med 10 ml ionebyttet vann
4. En 30 ml autoklav ble fylt tre fjerdedeler med løsningen
5. Autoklaven ble lukket og varmet ved 180 °C i 12 timer og kjølt naturlig
6. Produktet ble sentrifugert på 15 000 rpm i 15 minutter og vasket tre ganger med ionebyttet vann
7. Produktet ble så frysetørket i 48 timer

Kjemikalier brukt for syntesen er listet i Tabell 24 (Vedlegg A). Nitrering ble gjort i en rørovn ved 300 °C med konstant gasstrøm av ammoniakk over prøven i 5 timer. Atmosfæren ble så byttet til argon og ovnen ble kjølt ned.

3.1.6 Syntese av $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gjennom resinsyntese

Syntese av $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ble gjort etter metode beskrevet av Mizushima *et al.* i Ref. [91]. Prosedyren som ble brukt var følgende.

1. 24,11779 g $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ble veid ut og løst i 100 ml ionebyttet vann
2. Løsningen ble helt igjennom kationbytter (resin) plassert i en flashkolonne
3. Deretter ble 100 ml 1 mol L^{-1} helt gjennom kationbytteren
4. Ionebyttet vann ble helt gjennom kationbytteren (~2 L) til pH var 4 - 5
5. Trinn 2. til 4. ble gjentatt 10 ganger

Produktet var ~250 ml løsning. 2 ml av løsningen ble tilsatt 20 ml 1 % HNO_3 løsning og tørket over natten på 50 °C med vannstrålepumpe. Produktet var et gult pulver ($\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Kjemikalier som ble brukt for syntesen er listet i Tabell 25 (Vedlegg A).

3.1.7 Syntese av elektrodetape

Syntese av katodetape vil gjennomgå i resultatdelen av oppgaven, se kapittel 4.9. Turbo-rører som ble brukt var en Vdi 12 turbo-rører fra VWR, strømvaktakeren var en 10 μm BF kobberfolie fra Circuit Foil Luxembourg, doktorbladeren var en Micrometer Adjustable Film Applicator – 150 mm fra MTI. Tapene ble tørket på en Heidolph MR3001 R varmeplate i avtreksskap og i en B-585 glassovn fra Büchi. Kjemikalier som ble brukt er listet i Tabell 26 (Vedlegg A). Det ble brukt to metoder for syntese av elektrodetape, kalt Metode 1 og Metode 2. Metode 2 ble satt sammen fra beskrivelse på mail fra Claire Villevieille og artikkel av Nesper *et al.*, se Ref. [98]. Metodene er stegvis gjennomgått under.

3.1.7.1 Metode1:

1. Aktivt materiale, karbon og binder (PVD-HFP) ble hatt i et begerglass
2. Aceton ble tilsatt til løsningen var tyntflytende
3. Løsningen ble satt til røring på en magnetrører over natt på ~3000 rpm med lokk
4. Lokket ble tatt av for at aceton kunne dampe av
5. Når løsningen hadde ønsket viskositet ble den helt i et glassbeger med flat bunn
6. Løsningen tørket over natta.

3.1.7.2 Metode 2:

1. Binder (PVD) ble løst i MNP
2. Aktivt materiale og karbon ble mortret sammen
3. NMP ble tilsatt det sammenblandede materialet og overført til et dramsglass
4. Slørrien med binder ble tilsatt
5. Turbo-rører ble brukt for å røre løsningen på 15 000 rpm i 5 minutter
6. Løsningen ble rørt rolig i én time (ca. 20 rpm) med magnetrører for å få vekk luftbobler fra turbo-røring
7. Løsningen ble helt over strømetaferen og doktorbladet til en tykkelse på 200 μm
8. Tapen ble tørket på varmeplate for at løsningen skulle tørke
9. Tapen ble tørket i vakuumovn på 120 °C over natta for å fjerne løsemidler

3.1.8 Batteripressing

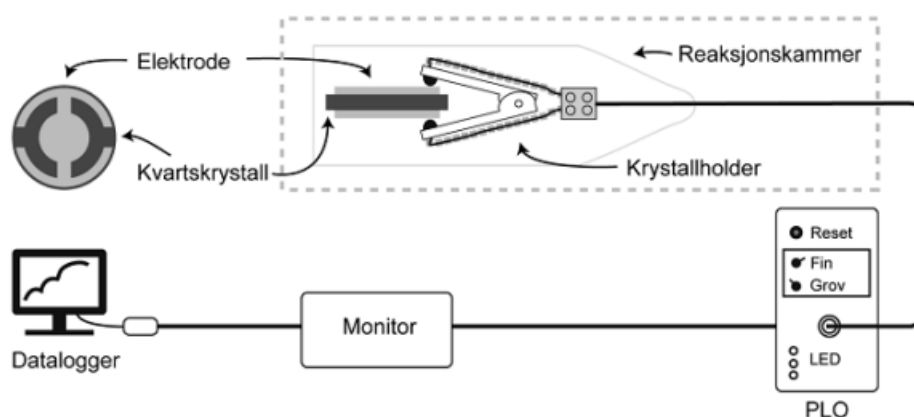
Alle batterier ble presset med en Hohsen automatisk batteripresse i 2032 celler (MTI Corp., Richmond, CA), 2016 celler (Hohsen) og kommersielle 2016 *in situ* transmisjonsceller (MTI Corp., Richmond, CA). Cellene bel satt sammen i en MBraun Labmaste hanskeboks fylt med argon atmosfære (99,999 % Ar, AGA). Litiummetall ble brukt som anode og en 1 mol L⁻¹ LiPF₆ løsning i 1:1 (volum %) etylkarbonat (EC) dimetylkarbonat (DMC) ble brukt som elektrolytt. Whatman glassmikrofiberark (type GF/C) ble brukt som separator. Kjemikalier brukt for batteripressing er listet i Tabell 27 (Vedlegg A).

3.2 Karakterisering

Instrumentering bruk for karakterisering er kort beskrevet i dette avsnittet. Beskrivelse av metodene er gitt i kapittel 0. Karakteriseringen er gjort ved UiO hvis annet ikke er nevnt.

3.2.1 Kvartskrystall mikrovækt (QCM)

QCM analyse ble gjort med kvartskrystaller fra Inficon/Maxtek. Krystallene ble plassert i hjemmelagede holdere og koblet til en PLO-10i fase-låser-oscillator fra Maxtek. Videre var PLO-en koblet til en TM-400 Thickness Monitor. Et hjemmelaget LabVIEW-program ble brukt til å logge frekvensendringene i en hastighet på 10 Hz.



Figur 47: Skisse av QCM-krystall, holdere, PLO monitor og datalogger. Figuren er hentet fra Ref. [138].

3.2.2 Røntgenkarakterisering

Faseidentifikasjon av prøver ble gjort i refleksjonsoppsett med en Bruker AXS D8 Discover med LynxEye detektor og en Ge(111) fokuserende monokromator for $\text{CuK}_{\alpha 1}$. Pulverdiffraksjon ble også gjort på et Bruker D8 A25 instrument med molybdenstråling med fokuserende speil og LynxEye detektor.

Røntgenmålinger på tynne filmer ble utført med en PANalytical Empyrean instrument med kobberstråling. Instrumentet har flere alternativer av optikk og detektorer som listet i Tabell 9. Forskjellige kombinasjoner av optikk og detektorer brukes for å få en ideell kombinasjon av intensitet og oppløsning for ulike målinger.

Tabell 9: Liste over tilgjengelig optikk og detektorer for tynnfilm diffraksjon. "P" markerer primær optikk, mens "S" markerer sekundær optikk.

Optikk og detektor	Beskrivelse
Parallell-stråle speil (P)	Et multilagsspeil som konverterer den divergente strålen fra røntgenrøret til en parallell og delvis monokromatisk stråle. Cu K_{β} blir redusert til under 0,5 % og hvit stråling blir nesten fjernet.
Hybrid monokromator (P)	En kombinasjon av ett parallell-stråle speil og en 2-krystall monokromator. Konverterer den divergente strålen fra røntgenrøret til en parallell stråle hvor $\text{Cu K}_{\alpha 2}$ er redusert til under 0,1 %.

Barthels monokromator (P)	Monokromator med $4\times\text{Ge}(220)$ asymmetriske krystaller som gir monokromatisk $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ stråling. Gir høy intensitet til å være monokromator, men noe høyere vinkeldivergens og spredning i bølgelengden. Divergens på 18 arcsec som tilsvarer $0,005^\circ$.
$0,27^\circ$ parallell plate kollimator (S)	Sekundær optikk for parallell stråle oppsett som slipper gjennom stråling med divergens under $0,27^\circ$. Består av parallelle plater vinkelrett på diffraksjonsplanet, avstanden mellom platene bestemmer divergensen som slippes gjennom.
Trippel akse monokromator (S)	2-bounce asymmetrisk monokromator for høy intensitet og oppløsning. Divergens på 22 arcsec som tilsvarer $0,0061^\circ$.
Proporsjonal detektor	En punktdetektor som består av et sylindrisk kammer med xenon og metan. Er effektiv for $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ (84 %).
PixCel 3D detektor	En veldig rask solid-state detektor med høy romlig oppløsning og høyt dynamisk område. Består av 65 000 piksler på $55 \mu\text{m} \times 55 \mu\text{m}$ som kan telle fotoner individuelt. Detektoren kan brukes som area-detektor, linjedetektor og punktdetektor.

Røntgenreflektometri (XRR) av filmer ble gjort for tykkelseanalyse. Filmer som var tynnere enn 100 nm ble målt med parallell stråle speil med $1/32^\circ$ divergensslit, $0,27^\circ$ parallell plate kollimator med kollimatorsnit, 0,04 rad sollerslits, automatisk nikkel attenuator og punktdetektor. XRR-opptakene ble tilpasset i X'Pert Refelctivity.

Oppvarmingsforsøk av filmer ble gjort med et Anton Paar DHS 1100 system. Av optikk ble parallell stråle speil, med $1/4^\circ$ divergensslit og PixCel 3D detektor som linjedetektor med 0,04 rad sollar brukt.

SXRD (synkrotron-XRD) på bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ og nanobelter ble gjort på A-stasjonen på SNBL med bølgelengder på henholdsvis $0,50566 \text{ \AA}$ og $0,50484 \text{ \AA}$. Rietveld-tilpassinger ble gjort med Jana og FullProf, mens stablefeil ble modellert og tilpasset med Discus.

Analyse av énkrystaller ($\text{LiCo}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_2$ og $\text{Co}(\text{thd})_2$) med røntgendiffraksjon ble gjort med Bruker D8 Venture APEX2 v2013.6–2 (Bruker AXS) med molybdenstråling. For detaljer for strukturløsning, se Vedlegg D. Strukturløsning og datainnsamling ble gjort av Sigurd Øien.

Énkrystalloptak ble også gjort på A-stasjonen på SNBL, ESRF. En bølgelengde på 0,70024 Å ble brukt. Datainnsamling ble gjort med en PILATUS2M (Dectris) detektor. Strukturløsning ble gjort av Sigurd Øien.

Bølgelengde for diffraktogrammer er 1,54 Å (kobberstråling) hvis annet ikke er nevnt i figurtekst.

3.2.3 Kjemisk sammensetningsanalyse

3.2.3.1 Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis (ToF-ERDA)

Sammensetningsanalyse av litiumholdige filmer ble gjort med time-of-flight elastic recoil detection analysis (ToF-ERDA) med en 50 MeV $^{127}\text{I}^{10+}$ stråle fra en 5 MV tandemakselerator. Målingene og analyse ble gjort av dr. Kenichiro Mizohata på Fysisk institutt ved Universitetet i Helsinki, Finland.

3.2.3.2 Røntgenfluorescens (XRF)

Den kjemiske sammensetning av natriumholdige filmer ble målt med en Phillips PW2400, og analysert med UniQuant programvare. Instrumentet tilhører Geologisk institutt ved UiO.

3.2.4 Termogravimetrisk analyse (TGA)

TGA målinger ble gjort med en Perkin Elmer Pyris TGA-7 med en oppvarmingsrate på 2 °C per minutt i nitrogenatmosfære. Renheten på nitrogengassen som ble brukt var 99,99 % fra AGA.

3.2.5 Sveip elektronmikroskopi (SEM)

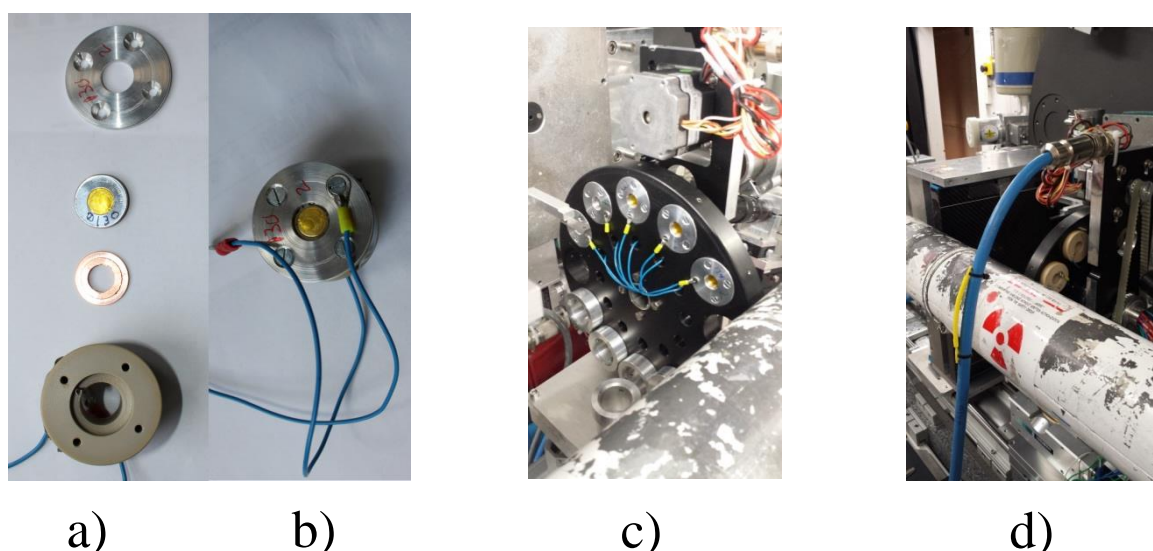
SEM ble gjort med en FEI Quanta 200 FEG-ESEM med EDAX EDS. Målingene ble gjort på filmer både på silisium- og stålsubstrater. SEM av nanobelter ble gjort av Pushpaka Samarasingha på en FEI Nova NanoSEM 650 som tilhører Sintef.

3.2.6 Elektrokjemisk testing

Elektrokjemisk testing ble gjort med Bio-Logic MPG-2 multikanalbatteritester. Instrumentet er egnet for å utføre CV- og GV-målinger på batterier.

3.2.7 *In-situ* batteri testing

In-situ batteritesting ble gjort på SNBLs B-stasjon ved ESRF i Grenoble, Frankrike. XAS målinger ble gjort med ionekammere, og for diffraksjonsmålinger ble en Dexela 2923 CMOS røntgendetektor brukt. Bølgelengde for diffraksjonseksperimentene var 0,506 Å. Diffraktogrammene ble integrert med Fit2D. Batteriene ble syklet med en Astral BatSmall galvanostat som kommuniserte med instrumentet ved hjelp av et program skrevet av Jonas Sottmann (NAFUMA, UiO) og strålelinepersonalet på den Sveits-Norske Strålelinjen (SNBL). Figur 48 holder for *in situ* batterier og oppsett på strålelinjen. Tabell 28 (Vedlegg A) lister kjemikalier som ble brukt for som referanseprøver for absorpsjonsmålinger. Absorpsjonsmålinger ble analysert med Athena.



Figur 48: Bilder av utstyr fra *in situ* eksperiment. a) *in situ* 2016 knappbatteri og holder for batteriet. Kobberringen gir elektronisk kontakt med anodedelen av batteriet og den store aluminiumskiven gir elektronisk kontakt med katodedelen. b) *in situ* batteri montert i batteriholderen. c) batteriholder montert på strålelinjen. d) batteriholder montert på strålelinjen. Den svarte platen foran batteriene er XRD-detektoren.

4. Resultater

I dette kapittelet vil resultater fra det eksperimentelle arbeidet presenteres. Kapitlet vil først ta for seg resultater fra deponering med ALD, før resultater fra arbeid med molybdenoksidsystemet legges frem.

4.1 Deponering av CoO_x med ALD

Første steg for å deponere LiCoO_2 og NaCoO_2 var å deponere koboltoksid med ALD. Co_3O_4 ($\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$) ble valgt som kilde for koboltoksid på bakgrunn av tidligere god erfaring med dette systemet i forskningsgruppa. En annen grunn til å deponere Co_3O_4 før prosessen ble kombinert med en litiumprosess var å bruke dette som testsystem for å undersøke at reaktor og forløpere virket som forventet. Filmene av koboltoksid ble deponert på glass, stålskiver og silisium. Forløperen ble lagt i en åpen glassbåt og plassert i sublimasjonssonen i reaktoren. Sublimeringstemperatur og pulseparametere er gitt i Tabell 10. Filmene ble deponert ved 225 °C da dette er en temperatur hvor alle systemene som er tenkt å kombineres viser stabil vekst. Komplette liste over deponeringer med ALD kan finnes i Vedlegg B.

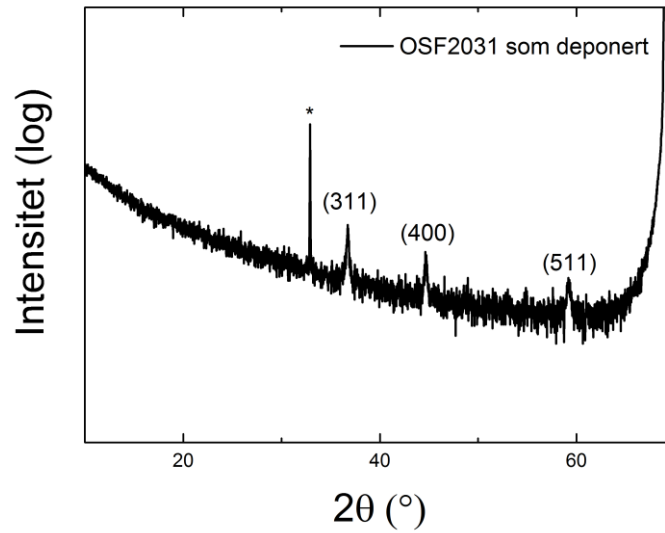
Tabell 10: Sublimasjonstemperatur (T_S) og pulseparametere for $\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ prosessen brukt i denne oppgaven.

Forløpere	T_S (°C)	Kationpuls (s)	Purge (s)	Anionpuls (s)	Purge (s)
$\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$	100	2	1	6	2

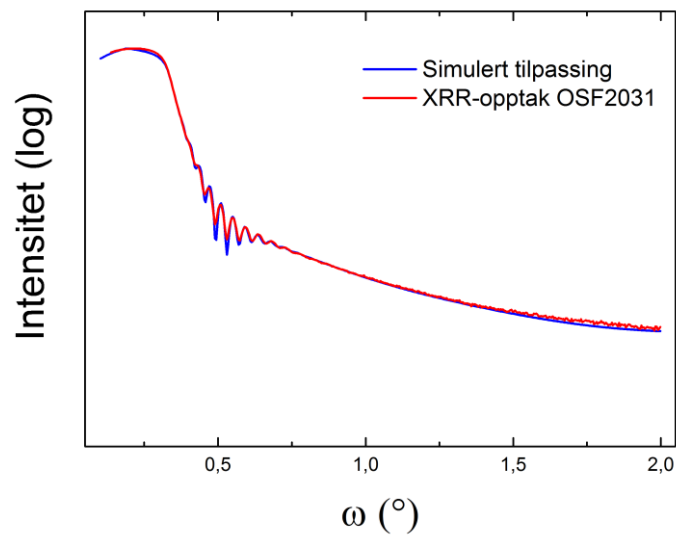
De deponerte filmene ble karakterisert med XRD/GIXRD som viste at etter deponering var filmene krystallinsk spinell Co_3O_4 , romgruppe Fd-3m. Figur 49 viser diffraktogram av en 80 nm tykk film deponert på 225 °C.

Filmene som ble deponert av Co_3O_4 var enten 40 og 80 nm. Analyse av filmene med XRR ga en vekstrate på rundt 20 pm per syklus. I Figur 50 og Tabell 11 er opptak og tilpassing av en av filmene presentert.

Da en av problemstillingene var å inkludere natrium i disse filmene ble en film med kun Co_3O_4 undersøkt med XRF for å bestemme om teknikken ga falsk respons på natrium. Dette var ikke tilfellet og videre XRF-analyse kunne gjøres uten korreksjoner.



Figur 49: Diffraktogram (XRD) av er omtrent 85 nm tykk (OSF2031) laget fra $\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3$ ved 225 °C. De indekserte toppene markerer Co_3O_4 -fasen (romgruppe Fd-3m). (*) markerer refleks fra substratet (Si(100)). Skalaen for intensitet er logaritmisk.



Figur 50: Plot av XRR-opptak for OSF2031 og simulert tilpassing. Prøven ble laget fra $\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3$ ved 225 °C. Parametere fra tilpassing er gitt i Tabell 11.

Tabell 11: Liste over parametere for OSF2031 funnet ved tilpassing av XRR-opptak. Prøven ble deponert ved 225 °C.

Lag nr.	Type lag	Materiale	Tetthet (g cm ⁻³)	Tykkelse (nm)	Ruhet (nm)
2	Film	Co ₃ O ₄	6,06	85,66	3,57
1	Film	SiO ₂	2,60	2,49	0,81
0	Substrat	Si	2,32	-	0,35

4.2 Deponering av Li-Co-O systemet med ALD

For å deponere LiCoO₂ ble fire forskjellige forløpere for deponering av LiOH og Li₂O kombinert med Co₃O₄ (kapittel 4.1). Sublimasjonstemperaturer for forløpere og pulseparametere for de ulike litiumprosessene er oppsummert i Tabell 12. Tilsvarende som for Co(thd)₂ ble litiumforløperne plassert i åpne glassbåter før de ble plassert i reaktoren i sublimasjonssonene. Deponeringene ble gjort på silisium-, glass- og stålsbstrater. Av forløperne ble LiO^tBu, LiTMSO og LiHMDS oppbevart i hanskeboks og tatt ut i et dramsglass før deponeringer for å minimere eksponeringen mot luft.

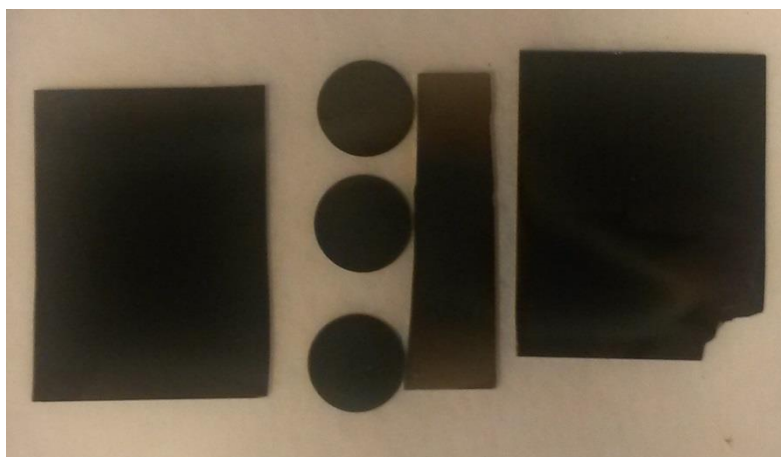
Tabell 12: Sublimasjonstemperatur (T_s) og pulseparametere for de ulike systemene for deponering av LiCoO₂.

Forløpere	T _s (°C)	Kationpuls (s)	Purge (s)	Anionpuls (s)	Purge (s)
Li(thd) + O ₃	130	2 - 30	3 - 60	6	2
LiO ^t Bu + H ₂ O	170	1 - 60	10	0,5	2,5
LiO ^t Bu + O ₃	170	1	10	10	2
LiTMSO + H ₂ O	165	5	2	0,5	2,5
LiHMDS + H ₂ O	70	3	1	0,5	2,5

Den første forløperen som ble forsøkt kombinert med Co₃O₄ var Li(thd) (Li₂O fra Li(thd) + O₃). Forskningsgruppen har fra tidligere god erfaring med å kombinere denne forløperen med innskuddsmetalloksider. Pulseforhold mellom litium og kobolt ble variert mellom 1:9 (10 % litiumsubsykluser) og 1:99 (1 %), og lengden på Li(thd) pulsen ble variert mellom 2 og 30

sekunder. Med stor andel litiumsubsykluser (1:9 til 1:19) ble det dannet noe som så ut som pulver på substratene. Pulveret var grått, gjorde overflaten veldig ru og kunne lett tørkes av.

Mekanismen for dannelse av pulveret er ukjent, men fargen tydet på at det enten bestod av karbon eller kobolt. Som en del av Co_3O_4 -prosessen pulses ozon så vi antok at pulveret ikke var karbon. En prøve med pulver (OSF2029) ble brent med en Bunsen-brenner for å se etter lilla farge fra litium. Det ble ikke observert noen lilla flamme, så det ble antatt at pulveret ikke bestod av litiumkarbonat.



Figur 51: Deponering med pulver. Li(thd) ble brukt som forløper med et pulseforhold på 1:19 mot kobolt (OSF2015).

For lavere andel litiumsubsykluser (1:49 til 1:99) ble filmene uniforme. Med pulseforhold 1:49 ble det deponert med Li(thd) puls på både 5 og 30 sekunder. På filmen deponert med 30 sekunders Li(thd) puls var det pulver på substratene, mens filmen deponert med 5 sekunders Li(thd) puls var uniform.

Fire uniforme filmer ble analysert med ToF-ERDA for å finne sammensetningen. Filmer hvor pulsetider og pulseforhold mellom litium og kobolt var variert, ble valgt. Sammensetningen til filmene er listet i Tabell 13 og profiler fra ToF-ERDA analysene er gitt i Vedlegg C. OSF2012 og OSF2013 har begge pulseforhold mellom litium og kobolt på 1:99, mens lengden på litimpulsen er forskjellig, henholdsvis 15 og 2 sekunder. OSF2012 har noe høyere litiuminnhold enn OSF2013, men ikke signifikant. OSF2014 har pulseforhold mellom litium og kobolt på 1:49 (2 %). Litium innholdet i filmen er omtrent dobbelt så høyt som OSF2012 og OSF2013, noe som er forventet.

I ingen av filmene var det ikke mer enn 2 % litium, hvilket er langt unna ønsket litiuminnhold for å lage LiCoO₂. Fra ToF-ERDA analyse kommer det også fram at det er var litiummangel på overflaten til OSF2012 og OSF2013. At det ikke var mulig å deponere uniforme filmer for høyere pulseforhold med litium tyder på en inkompatibilitet mellom de to prosessene, og annen litiumforløper ble derfor testet.

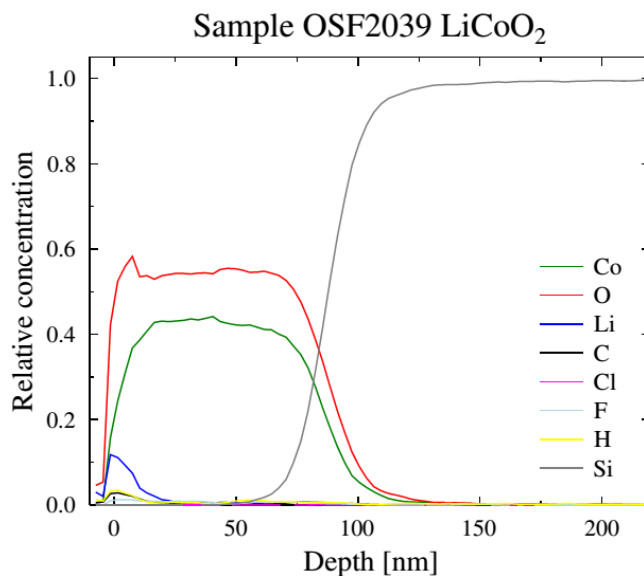
Fokus ble så endret til bruk av LiO^tBu som kilde for litium. Deponeringer med LiO^tBu + H₂O og LiO^tBu + O₃ ble kun gjort med et pulseforhold på 1:99 siden pulver ble dannet allerede ved dette pulseforholdet. Pulselengden for LiO^tBu ble variert mellom 1 og 10 sekunder og deponeringstemperaturer mellom 185 og 285 °C ble testet. Lengden på oppholdet etter H₂O og O₃ ble økt opp mot ett minutt uten at dannelse av pulver ble unngått. Pulsesekvensen H₂O + LiO^tBu + H₂O ble også testet uten annet resultat. Bakgrunnen for pulsesekvensen H₂O + LiO^tBu + H₂O var at det ble spekulert om at litiumforløperen måtte reagere med en OH-terminert overflate. Etter Co(thd)₂ + O₃ er overflaten terminert med oksygen eller oksygenradikaler, og vann ble pulset for å konvertere den til OH-grupper.

Tabell 13: Pulseforhold, lengde på litiumpuls og elementsammensetning av LiCoO₂ filmer fra ToF-ERDA.

	Co at-%	O at-%	Li at-%	C at-%	Li:Co pulseforhold	Li-puls lengde
OSF2012	39 ± 2	54 ± 3	1,7 ± 0,2	0,4 ± 0,1	1:99	15s
OSF2013	39 ± 2	55 ± 3	1,4 ± 0,2	0,14 ± 0,10	1:99	2s
OSF2014	39 ± 2	53 ± 3	2,2 ± 0,2	0,3 ± 0,1	1:49	5s
OSF2039	37 ± 2	54 ± 3	3,5 ± 0,4	1.4 ± 0,1	-	-

Miikkulainen *et al.* har rapportert om post-litiering av MnO₂ og V₂O₅ hvor en Li₂O (fra Li(thd) + O₃) deponeres på overflaten av en film av MnO₂ eller V₂O₅ og hvor litiumet beveger seg inn i filmen og danner henholdsvis LiMn₂O₄ og Li_xV₂O₅ [58]. De forsøkte også post-litiering av Co₃O₄ med Li(thd) + O₃, men rapporterte at det ikke var suksessfullt. Inspirert av dette gjentok vi forsøket, men med LiO^tBu og H₂O som forløpere, og filmen OSF2039 (~80 nm Co₃O₄ på Si(100)) ble forsøkt post-litert med LiO^tBu og H₂O. Filmen ble lagt i reaksjonskammeret på 225 °C og LiO^tBu + H₂O ble pulset over filmen 100 ganger. OSF2039 er filmen som inneholder størst andel litium fra ToF-ERDA, men Figur 52 viser at det er en

tydelig opphopning av litium på overflaten. Det må nevnes at dybdeoppløsningen til ToF-ERDA er dårlig, men likevel kan det sies sikkert at alt litiumet er på overflaten. Det er også mer karbon og hydrogen på overflaten, hvilket kan bety at litiumet forkommer som et karbonat eller et hydroksid. Post-litiering med $\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{O}_3$ ble også forsøkt og analyse med XRD viste at Li_2CO_3 ble dannet og at posisjonene til refleksene fra Co_3O_4 ikke endret seg. Det ble derfor antatt at post-litiering av filmen med $\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{O}_3$ ikke var vellykket.



Figur 52: ToF-ERDA dybdeprofil av OSF2039. Prøven, Co_3O_4 deponert på 225°C , ble post-litert med 100 sykluser $\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ på 225°C .

Neste litiumforløper som ble testet med Co_3O_4 var LiTMSO . To pulsesekvenser ble testet for forløperen, $\text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$ og $\text{H}_2\text{O} + \text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$, og i begge tilfeller ble det dannet pulver. Bakgrunnen for pulsesekvensen $\text{H}_2\text{O} + \text{LiTMSO} + \text{H}_2\text{O}$ var igjen at det ble spekulert i at litiumforløperen måtte reagere med en OH-terminert overflate.

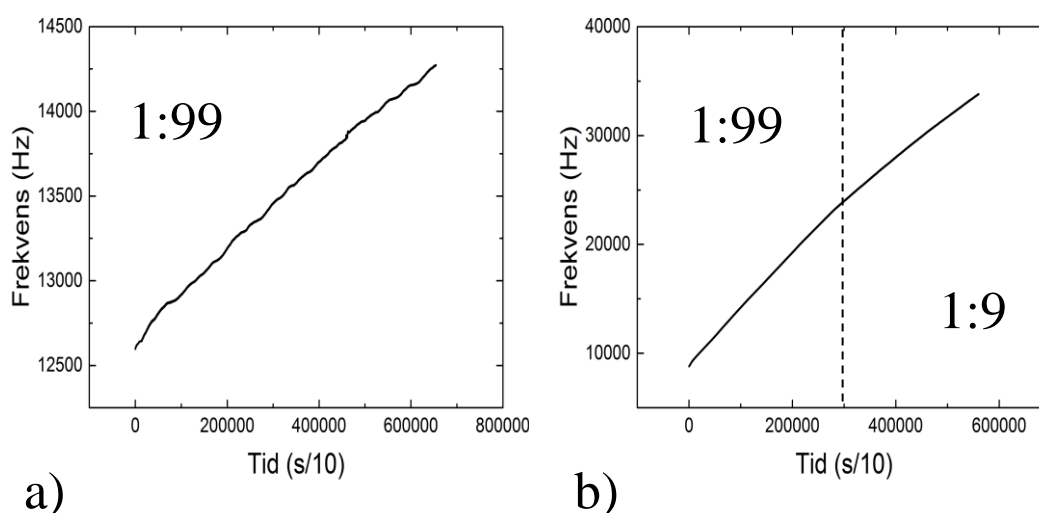
På dette stadiet av arbeidet ble det vurdert til å være lite sannsynlig at LiHMDS ville fungere for å deponere LiCoO_2 . Likevel ble én deponering forsøkt. $\text{H}_2\text{O} + \text{LiHMDS} + \text{H}_2\text{O}$ ble testet, og også i dette tilfellet ble det også dannet pulver. Argumentet for vannpulsene før kationforløperen er den samme som tidligere.

Alle kjente litiumprosesser var nå testet og ingen av dem hadde vært kompatible med $\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ prosessen. For å forstå hvorfor prosessene ikke var kompatible ble derfor *in situ* QCM målinger gjort. To vekstsystemer ble valgt undersøkt med QCM, $(\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3) +$

(Li(thd) + O₃) og (Co(thd)₂ + O₃) + (LiO^tBu + H₂O). For begge systemene ble deponeringer satt opp tilsvarende de som ga dannelse av pulver. Tanken var at den ukontrollerte veksten ville være synlig fra QCM.

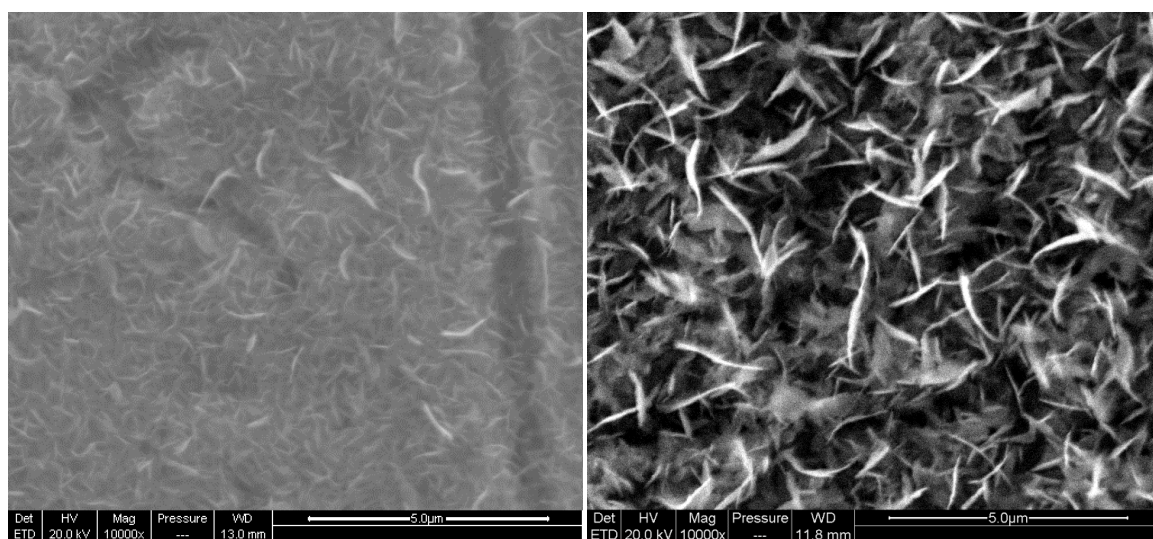
Masseendringen som funksjon av tid for 99x(Co(thd)₂ + O₃) + (Li(thd) + O₃) er vist i Figur 53 a. Veksten er tilnærmet linær, men med en del mindre fluktuasjoner. Den gjennomsnittlige masseendringen gjennom deponeringen skiller seg ikke så mye fra de 99 første syklusene med deponering av ren Co₃O₄. Etter QCM kjøringen var det tydelig dannelse av pulver på QCM-krystallen. QCM har tydelig vis ikke målt pulveret som ble dannet. Dette ble tilskrevet at pulveret ikke var bundet godt nok fast til overflaten til å bli målt.

QCM av (Co(thd)₂ + O₃) + (LiO^tBu + H₂O) ble gjennomført i to deler, 20 sykluser med 1:99 og 200 sykluser med 1:9 i pulseforhold mellom litium og kobolt. Masseendringen som funksjon av tid er vist i Figur 53-b som viser en mer linær for begge pulseforhold. QCM-krystallene var ikke dekket av pulver etter QCM-kjøringen. Det er usikkert hvorfor det ikke skjedde i dette tilfellet, men deponering med LiO^tBu har vist store gradienter og røe filmer ved tidligere anledninger.



Figur 53: a) QCM av 99x(Co(thd)₂ + O₃) + (Li(thd) + O₃). b) QCM av 20x(99x(Co(thd)₂ + O₃) + (LiO^tBu + H₂O)) + 200x(9x(Co(thd)₂ + O₃) + (LiO^tBu + H₂O)). De to ulike delene av QCM-målingen er markert i figuren.

For å få mer informasjon om pulveret ble det undersøkt med SEM. Bildene fra SEM viser at det som ble identifisert som pulver faktisk er veldig små fibre, nanofibre. SEM-bilder av pulver fra ulike deponeringer er vist i Figur 54, Figur 55 og Figur 56. Det er to ting som er verdt å merke seg, det første er at størrelsen på fiberne i Figur 54 a og b forskjellig. Forskjellen mellom deponeringene er pulseforholdet mellom litium og kobolt. At forskjellig pulseforhold mellom litium og kobolt påvirker størrelsen til fiberne kan indikerer at hva som deponeres fra litiumprosessen stopper veksten til koboltprosessen. For hver litiumsubsyklus nukleerer da nye fibre av Co_3O_4 , og størrelsen på fiberne blir avhengig av pulseforholdet.

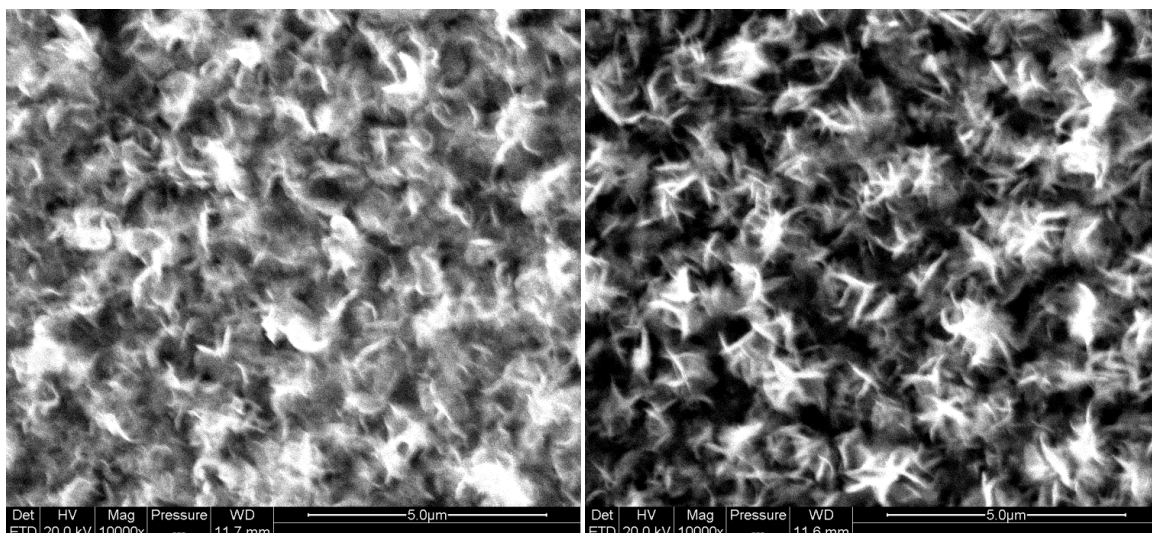


a)

b)

Figur 54: a) Fibere på OSF2007. Li(thd) ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:9. Bildet er zoomet x10 000. b) Fibere på OSF2015. Li(thd) ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:19. Bildet er zoomet x10 000.

For det andre er morfologien til fiberne i Figur 54 a og b lik, men ulik fra Figur 55 a, b og Figur 56, som også skiller seg fra hverandre, og forskjellen fibrene er litiumforløperen som ble brukt for deponeringen. Fiberne som blir dannet fra deponeringer med LiOtBu og LiTMSO er mer grenete. Det kan se ut til a de vokser opp fra substratet, men fiberne fra LiHMDS har ikke noen grener og det ser ut til at de ligger på hverandre.

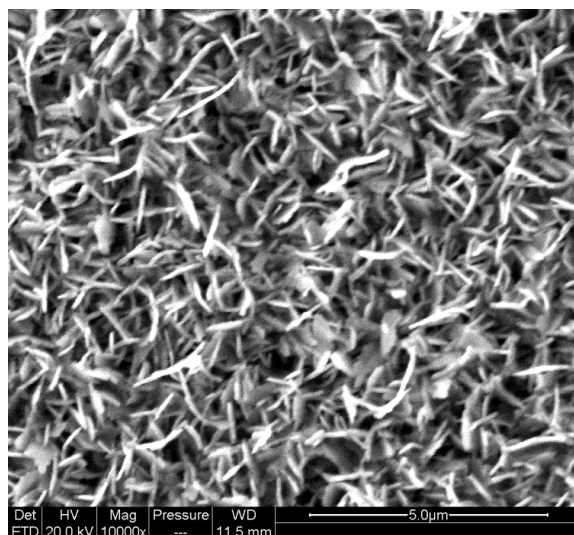


a)

b)

Figur 55: a) Fibere på OSF2029. LiO^tBu ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:99. Bildet er zoomet x10 000. b) Fibere på OSF2086.

LiTMSO ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:99. Bildet er zoomet x10 000.

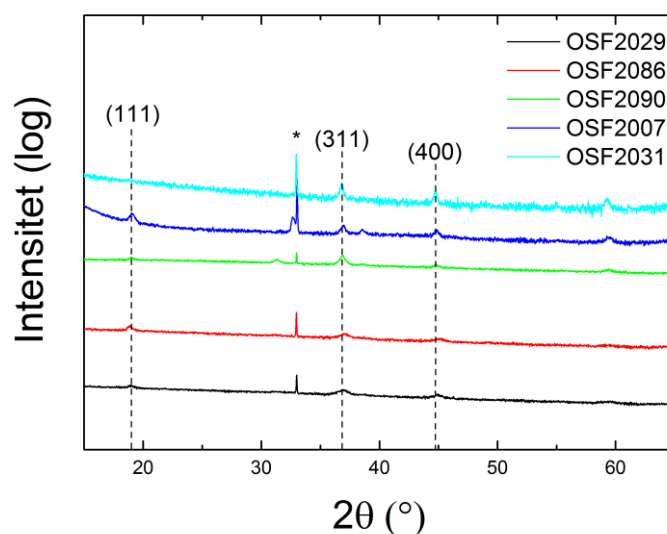


Figur 56: Fibere på OSF2090. LiHMDS ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:99. Bildet er zoomet x10 000.

XRD ble gjort på deponeringer med pulver på silisiumsubstrat for de ulike forløperne, vist i Figur 57. Diffraktogrammet viser at alle filmene er krystallinsk Co₃O₄ i spinellstruktur, slik som tynnfilm av Co₃O₄ (OSF2031). For OSF2031 er ikke (111)-refleksjonen fra Co₃O₄ synlig,

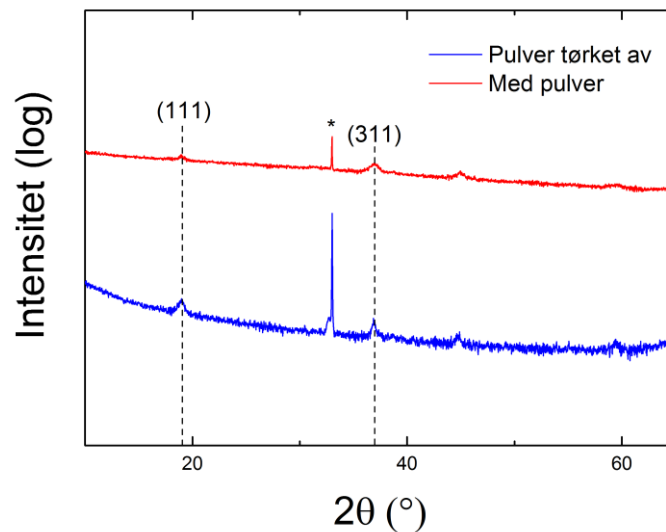
hvilket den er for pulveret. Dette skyldes at filmen (OSF2031) har delvis foretrukken orientering.

OSF2090 (pulver fra deponering med LiHMDS) har mer definerte reflekser, (311)-reflekse skiller seg spesielt ut som større. Fra SEM-bildene kan det se ut til at fiberne er mer definerte og ikke like grenete og tynne som for de andre litiumforløperne, og at fiberne sin morfologi påvirker diffraktogrammene er ikke overraskende.



Figur 57: XRD av deponeringer som ga pulver for ulike forløpere, Li(thd) (OSF2007), LiHMDS (OSF2090), LiTMSO (OSF2086) og LiO^tBu (OSF2029). (hkl) toppene som er markert er fra spinell Co₃O₄, (*) markerer topp fra substratet.

For å undersøke om koboltoksidfasen som ble indentifisert med XRD stammet fra pulveret ble en pulver tørket av et silisiumsubstrat, se Figur 58. XRD av substratet uten pulver viste svært tilsvarende krystallinitet som før pulveret var tørket vekk. Dette betyr at under pulveret ligger det en film av Co₃O₄. Likevel kan det ikke sies noe mer om krystalliniteten til pulveret enn at det enten er røntgenamorft eller Co₃O₄.



Figur 58: XRD av deponering av LiCoO_2 med LiO^tBu (OSF2029) med pulver og hvor pulver er tørket av.

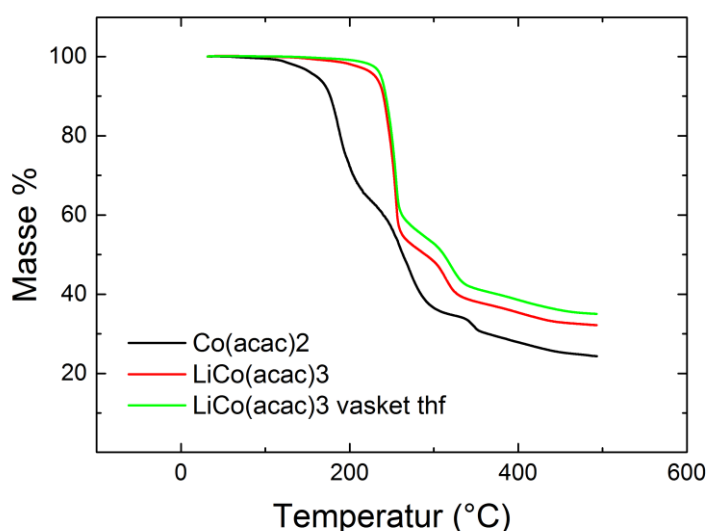
4.3 To-elementforløper for ALD

For å deponere LiCoO_2 ville en ALD-forløper som inneholdt både litium og kobolt i ønsket støkiometri gjøre deponeringen enklere. I dette arbeidet ble tre kandidater, to-elementforløpere, for å deponere LiMO_2 , $M = \text{Co}$ og Ni , syntetisert. Materialene som ble syntetisert var $\text{LiCo}(\text{acac})_3$, $\text{LiCo}(\text{thd})_3$ og $\text{LiNi}(\text{thd})_3$. thd- og acetylaceton (acac)-forbindelser ble valgt da det er kjent at thd- og acac- komplekser med innskuddsmetaller ofte har en sublumasjonstemperatur som gjør dem egnet for ALD. Nylig har også $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$ blitt rapportert som mulig forløper for å deponere LiMn_2O_4 med ALD [139], og dette arbeidet hadde som mål å lage tilsvarende forbindelser med kobolt og nikkel.

Av de syntetiserte forbindelsene ble løseligheten til $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ undersøkt med tanke på å oppnå énkrystaller for analyse. Dette ble gjort ved at litt av forbindelsen ble overført til et dramsglass, og løsemiddel ble tilsatt. Løsningen ble så filtrert og helt på et urglass. Løsningen dampet av og utfelt materiale lå igjen på urglasset. Dietyleter etterlot ikke noen avsetning, thf (tetrahydrofuran) etterlot seg hvit utfelling, og etanol etterlot seg rosa og hvitt utfelt materiale. Hvitt avsatt materiale ble antatt å være $\text{Li}(\text{acac})$, mens rosa utfelling kan være både $\text{Co}(\text{acac})_2$ og $\text{LiCo}(\text{acac})_3$. Det var brukt overskudd av litium og acac i syntesen og forbindelsen ble derfor vasket i thf for å fjerne eventuelt overskudd av $\text{Li}(\text{acac})$.

For å bestemme hvordan $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ sublimerer ble TGA-analyse gjort av $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ og $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ vasket i thf, Figur 59. $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ og $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ vasket i thf viser at de sublimerer ved samme temperatur. Den gjenværende massen til $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ og $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ vasket i thf er trolig $\text{Li}(\text{acac})$ som kommer fra syntesen.

$\text{LiCo}(\text{acac})_3$ vasket i thf har mer gjenværende masse enn $\text{LiCo}(\text{acac})_3$. Hensikten med vaskingen var å fjerne overflødig $\text{Li}(\text{acac})$. Den mest sannsynlige forklaringen på hvorfor det er mer gjenværende masse for den vaskede forbindelsen er at $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ løses i thf, og $\text{Co}(\text{acac})_2$ vaskes vekk. $\text{Li}(\text{acac})$ er mindre løselig og feller ut, og vaskes dermed ikke vekk. Dette vil føre til mer gjenværende masse i form av $\text{Li}(\text{acac})$ etter at forbindelsen har sublimerert.



Figur 59: TGA av $\text{Co}(\text{acac})_2$, $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ og $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ vasket i thf.

Énkrystaller av alle forbindelsene ble grodd ved to metoder, utfelling fra mettet løsning og sublimering. Tabell 14 oppsummerer sublimeringstemperaturen og løsemiddel for utfelling av énkrystaller for de ulike forbindelsene. $\text{LiCo}(\text{thd})_3$ degenererte raskt etter syntese, og endret farge fra rosa til brun. Forbindelsen ble sublimerert før den degenererte, men det ble ikke grodd énkrystaller av den. $\text{LiNi}(\text{thd})_3$ var ikke mulig å løse i stor nok grad til at vekst av énkrystaller var mulig gjennom oppløsning og utfelling.

Tabell 14: Sublimasjonstemperatur (T_s) og løsemiddel for vekst av énkrytaller av to-elementforløpere for ALD.

Forbindelse	T_s (°C)	Løsemiddel
LiCo(acac) ₃	180	Metanol
LiCo(thd) ₃	160	Degenerert
LiNi(thd) ₃	160	Ikke løselig

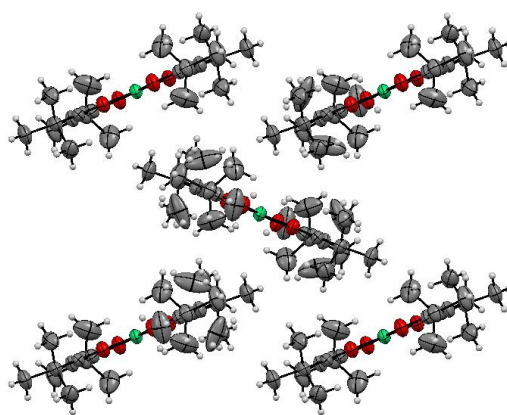
Etter syntese var LiCo(acac)₃ og LiCo(thd)₃ rosa, mens LiNi(thd) var grønt. Énkrytaller av grodd ved sublimering var LiCo(acac)₃, LiCo(thd)₃ og LiNi(thd)₃ alle lilla. Det var overraskende at LiNi(thd)₃ var lilla etter sublimering. Fra énkrytalldiffraksjon ble det funnet at strukturen til sublimert LiNi(thd)₃ faktisk var plankvadratisk Ni(thd)₂, se Figur 60. Videre ble det tilsvarende funn gjort for de andre forbindelsene. Sublimert LiCo(acac)₂ var faktisk Co(acac)₂ og sublimert LiCo(thd)₃ var Co(thd)₂.

Fargen til LiCo(thd)₃ endret seg fra rosa til brun etter noen uker. Forbindelsen ble ansett som degradert etter fargeendringen og strukturen ble derfor ikke løst. LiNi(thd)₃ var ikke mulig å løse i stor nok grad til å gro énkrytaller. Dermed ble heller ikke strukturen til denne forbindelsen løst.

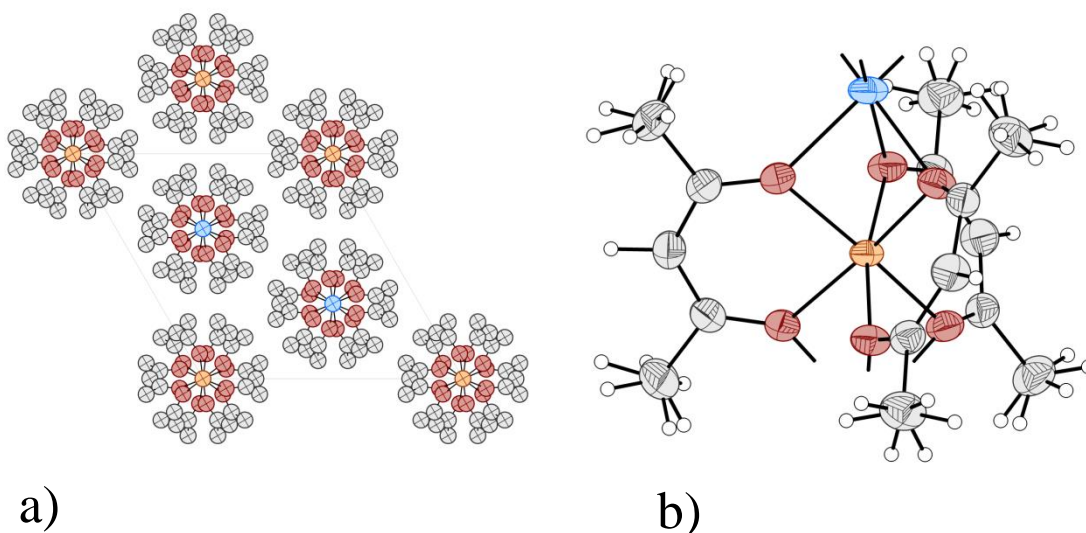
Énkrytaller LiCo(acac)₃ ble suksessfullt grodd fra en mettet løsning og strukturen ble løst. Strukturen til LiCo(acac)₃ er bygget opp av søyler hvor Li⁺ og enheter av Co(acac)₃⁻ er pakket alternerende. Søylen er orientert langs c-aksen. Strukturen til forbindelsen er ikke kjent tidligere, og er vist i Figur 61. Krystallografiske data er gitt i Vedlegg D. Siden alle de sublimerte forbindelsene var frie for litium kunne ingen av dem brukes som to-elementforløper for å deponere LiMO₂ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) med ALD. Forbindelsene kan likevel brukes som to-elementforløper i teknikker hvor man ikke er avhengig av at forløperne damper, som for eksempel pyrolyse.

Tabell 15: Struktur for de ulike forbindelsene fra énkrystaller grodd ved utfelling og sublimasjon.

Forbindelse	Utfelt forbindelse	Sublimert forbindelse
$\text{LiCo}(\text{acac})_3$	$\text{LiCo}(\text{acac})_3$ -struktur	$\text{Co}(\text{acac})_2$ -struktur [140]
$\text{LiCo}(\text{thd})_3$	Degenerert	$\text{Co}(\text{thd})_2$ -struktur
$\text{LiNi}(\text{thd})_3$	Ikke løselig	$\text{Ni}(\text{thd})_2$ -struktur [141]



Figur 60: $\text{Ni}(\text{thd})_2$ sett langs a-aksen. Nikkel har plankvadratisk orientering av thd-gruppene rundt seg. Hvert nikkelatom er koordinert til to thd-grupper.



Figur 61: a) $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ langs c-aksen, b) enhetscelle for $\text{LiCo}(\text{acac})_3$

4.4 Deponering av Na-Co-O systemet med ALD

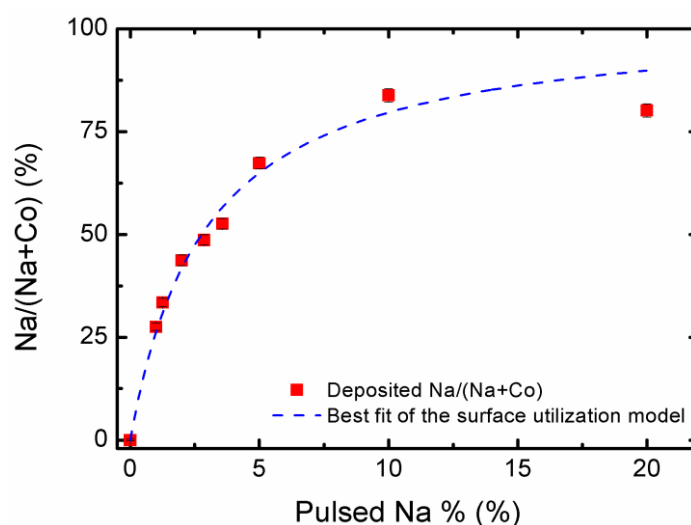
For å deponere NaCoO_2 ble Co_3O_4 (kapittel 4.1) kombinert med en prosess for deponering av NaOH ($\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$). NaO^tBu ble valgt som natriumforløper da dette var den eneste kjente natriumforløperen som var egnet for ALD. Na-Co-O systemet ble deponert ved $225\text{ }^\circ\text{C}$ på ALD#1. NaO^tBu ble oppbevart i hanskeboks på grunn av luftsensitivitet. Forseglede glass av enkeltportjoner med forløper ble hentet for hver ALD-deponering. Forløperen ble lagt i en åpen båt i sone 3 i reaktoren, som holdt $130\text{ }^\circ\text{C}$. Romtemperert ionebyttet vann ble brukt som anionforløper. Detaljer for deponering av $\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ er gitt i kapittel 4.1. Sublimasjonstemperatur og pulseparametere for subsyklusene er gitt i Tabell 14.

$\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ og $\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ er subsykluser i Na-Co-O systemet. Pulseforholdet mellom $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ og $\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$ ble variert mellom 1:4 (20 % av pulsene er $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$) og 1:99 (1 %). Filmer med høyere pulseforhold enn 1:79 (1,25 %) mellom natrium og kobolt hadde dannelse av hvitt materiale på overflaten som ble antatt å være natriumkarbonat.

Den kjemiske sammensetning til filmene ble bestemt med XRF og er presentert i Figur 62. Filmenes sammensetning følger forventet utvikling for et tertiært ALD-system og kan kontrolleres med å variere pulseforholdet mellom NaOH og Co_3O_4 .

Tabell 16: Sublimasjonstemperatur (T_s) for kationforløper og pulseparametere for subsyklene for deponering av natriumkoboltoksid med ALD.

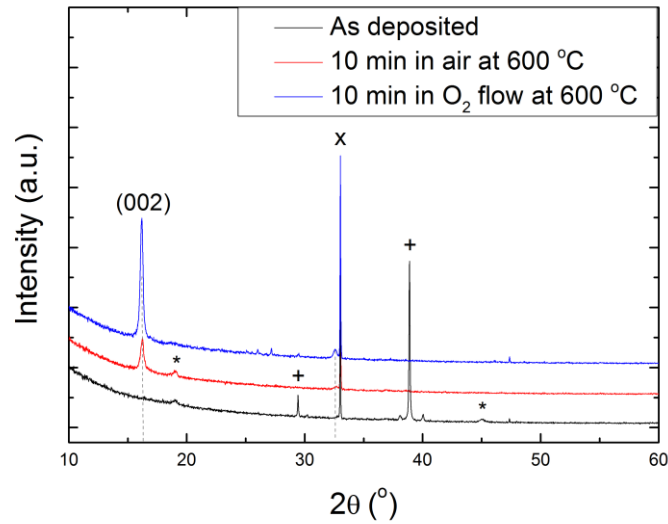
System	T_s ($^\circ\text{C}$)	Kationpuls (s)	Purge (s)	Anionpuls (s)	Purge (s)
$\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$	130	2	1,5	0,5	2,4
$\text{Co}(\text{thd})_2 + \text{O}_3$	100	2	1	6	2



Figur 62 Sammensetning av Na-Co-O prøver fra XRF deponert med ALD. Sammensetningen passer bra med en eksponentiell tilpasning.

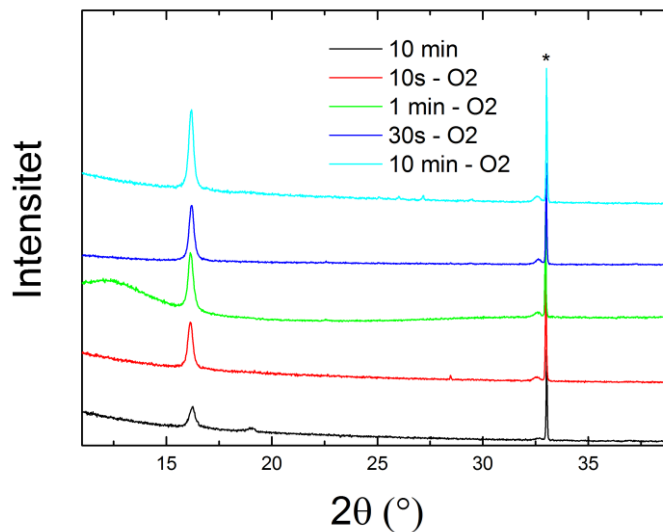
XRD analyse av filmene viste at etter deponering var filmene krystallisert i to faser, Co_3O_4 og Na_2CO_3 . At filmene inneholdt natriumkarbonat var ikke overraskende da det var observert et hvitt lag på filmene etter deponering. Natriumkarbonat er ikke noe som dannes i $\text{NaO}^t\text{Bu}^+ \text{H}_2\text{O}$ -prosessen, men CO_2 fra reaksjonen mellom $\text{Co}(\text{thd})_2$ og O_3 kan gi dannelse av karbonat.

For å forsøke å krystallisere filmene i NaCoO_2 -struktur ble et utvalg av filmene varmebehandlet i 10 minutter i luft og oksygenatmosfære ved 600 og 800 °C. Etter varmebehandling ved 800 °C i 10 minutter var alle filmene røtgenamorfe, og det ble tolket at varmebehandling ved 800 °C var for høyt og at filmen dekomponerte eller reagerte med substratet. Noen av filmene som var varmet ved 600 °C i 10 minutter krystalliserte i en heksagonal Na_xCoO_2 struktur, men reflekser fra Co_3O_4 var fortsatt synlig i diffraktogrammet. En film med sammensetningen $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ som deponert (OSF1442) krystalliserte til kun Na_xCoO_2 -fasen etter varmebehandling ved 600 °C under O_2 -atmosfære i 10 minutter. XRD av filmen viste da fasen Na_xCoO_2 uten tegn til Co_3O_4 , som Figur 63 viser.



Figur 63: XRD av som deponert og varmebehandlede NaCoO_2 prøver. Varmebehandlingen ble gjort på 600 °C i luft og i oksygenatmosfære. (*) symboliserer reflekser fra Co_3O_4 , (+) symboliserer reflekser fra Na_2CO_3 og (X) symboliserer refleks fra $\text{Si}(001)$.

Filmen med sammensetningen $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ ble videre undersøkt med tanke på effekter av forskjellige varmebehandlinger. Biter av filmen ble varmebehandlet mellom 10 sekunder og 10 minutter under O_2 -atmosfære, og intensiteten til refleksen ved $\sim 16^\circ$ viser at Na_xCoO_2 -fasen blir mer krystallinsk når filmen blir varmet lengere, se Figur 64. Dette betyr også at natrium ikke damper av filmen ved 600 °C .

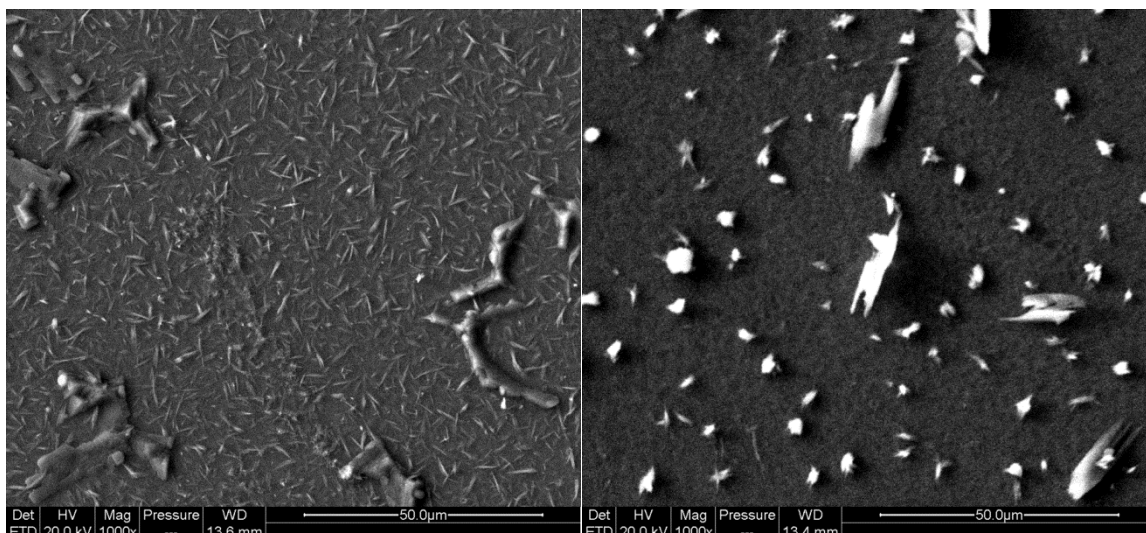


Figur 64: Varmebehandling av $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ i RTP med forskjellig tid og atmosfære. (*) markerer topp fra substratet. Den merkelige bakgrunnen for noen av prøvene kommer trolig fra prøveholderen.

Siden filmene hadde et hvitt belegg ble de også karakterisert med SEM. Figur 65 viser SEM-bilder av filmen med sammensetning $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ som deponert og etter varmebehandling på $600\text{ }^\circ\text{C}$ i luft. Som nevnt tidligere var det identifisert visuelt og med XRD natriumkarbonat på overflaten eller i filmen. SEM-bildene av filmen som ikke er varmebehandlet viser partikler på overflaten med høyt natrium-, karbon- og oksygeninnhold, og består etter alt å dømme natriumkarbonat. Selve filmen ser ut til å bestå av små fiber med en størrelse i mikrometer regimet. Det var ikke mulig å bestemme sammensetningen til disse fibre med EDS.

Etter varmebehandling er det fortsatt store partiklene på overflaten, men de er ikke synlig røntgendiffraktogrammet. EDS-analyse viser at partiklene inneholder mye natrium, karbon og oksygen, og er derfor trolig natriumkarbonat. Natriumkarbonat dekomponerer vanligvis ikke ved $600\text{ }^\circ\text{C}$, og partiklene kan være amorfe partikler av natriumkarbonat.

Det var ikke mulig å bestemme tykkelse av filmene med XRR da de var for røye og da heller ikke vekstraten. Resultater fra Na_xCoO_2 -systemet ble presentert i en poster under Kjemi grand Prix på UiO, se Vedlegg H.



a)

b)

Figur 65: a) SEM bilde av OSF1442 som deponert. EDS viste at de hvite partiklene inneholdt mye natrium, karbon og oksygen. b) SEM bilde av OSF1442 varmebehandlet på 600 °C i 10 minutter. EDS viste at de hvite partiklene inneholdt my natrium, karbon og oksygen.

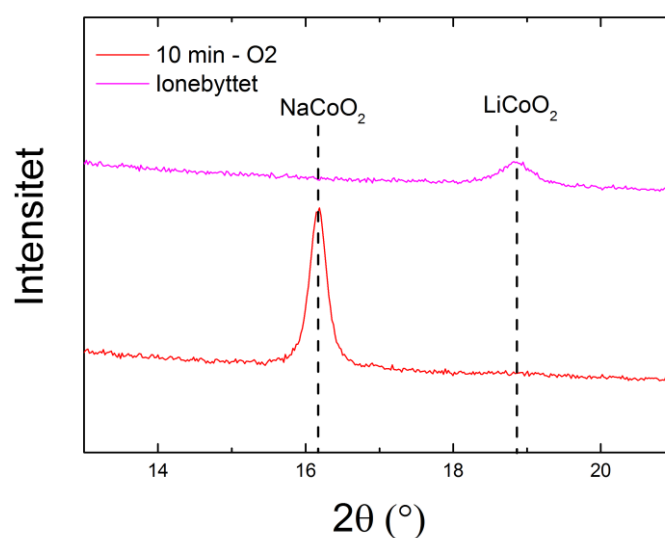
4.5 Konvertering av Na_xCoO_2 tynnfilmner til LiCoO_2 gjennom gassfase-indusert ionebytting

Filmer av Na_xCoO_2 var syntetisert med ALD. Det er kjent at materialer kan ionebyttes gjennom for eksempel væskefase [142]. Mäntymäki *et al.* rapporterte om deponering av LiF hvor magnesium i MgF ble ionebyttet med Li(thd) gjennom gassfase. Forsøket er beskrevet i mer detalj i kapittel 1.6.1.3. På bakgrunn av dette ble det forsøkt ionebytting av Na_xCoO_2 for å lage LiCoO_2 med Li(thd). En film med sammensetning $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ etter deponering og som var krystallisert til Na_xCoO_2 ved varmebehandlet i 10 minutter under O_2 -atmosfære ved 600 °C ble lagt inn i ALD-reaktoren ved 225 °C. Li(thd) i en åpen båt ble satt i sone 3, som holdt 170 °C i ALD-reaktoren og Li(thd) ble pulset over filmen.

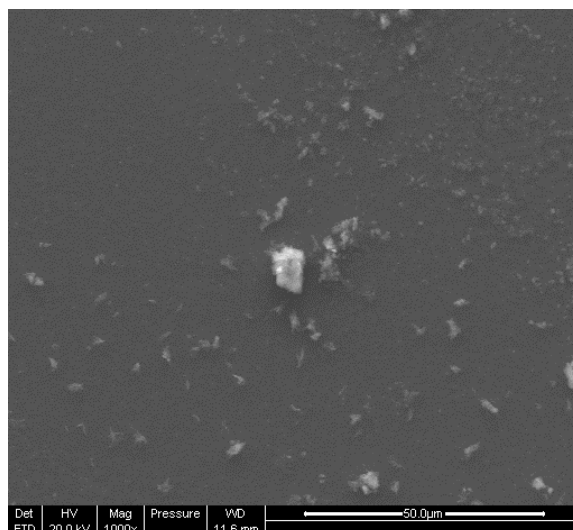
Figur 66 viser diffraktogram av filmen før og etter ionebyttforsøket. Refleksjonen fra Na_xCoO_2 ved $\sim 16^\circ$ har forsvunnet helt, og en refleks rett under 19° har kommet og stammer trolig fra en LiCoO_2 -fase. Co_3O_4 har en refleks tett ved LiCoO_2 , men da må natrium ha forsvunnet fra filmen uten at litium har kommet inn. Natrium kan ikke dampe av som Na_2O ved temperaturen og trykket ALD-reaktorer opererer på.

Filmen ble analysert med XRF etter ionebytting for å bestemme natriuminnholdet i filmen. XRF viste at det fortsatt var ganske mye natrium i filmen, sammensetning beregnet ut fra XRF-analyse ville vært $\text{Na}_{0,71}\text{CoO}_2$ etter ionebytting. $\text{Na}_{0,71}\text{CoO}_2$ er en forbindelse som er stabil, og det er mulig at det er den fasen som blir dannet etter varmebehandling. Likevel er det under halvparten av natriumet som var i filmen før varmebehandling.

SEM-bilder av filmen etter ionebytting viser noe om kan identifiseres som natriumkarbonat, se Figur 67, og igjen så må natriumkarbonatet være røntgenamorft siden det ikke var synlig i XRD. Det ble forsøkt å deponere fler filmer med sammensetningen $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ for å gjøre fler forsøk med ionebytting, men problemer med reaktoren gjorde at det ikke var mulig. Det ble ikke gjort ToF-ERDA av filmen som var ionebytting siden den ble vurdert til å være for tynn.



Figur 66: Røntgendiffraktogram av NaCoO_2 før og etter ionebytting med Li(thd) i ALD-reaktor. Toppen rett over 16° kommer fra Na_xCoO_2 -fasen, mens toppen ved 19° er fra LiCoO_2 .



Figur 67: SEM bilde av ionebyttet film. De hvite partiklene på overflaten er Na_2CO_3 .

4.6 Na-C-O systemet

Natriumkarbonat ble i utgangspunktet kun deponert for å teste forløper for deponering av natriumkoboltoksid. Likevel ble systemet karakteriser med tanke på vekst med QCM da dette arbeidet ikke var gjort tidligere.

Deponeringer av Na-C-O systemet ble gjort med NaO^tBu , vann og CO_2 som forløpere. NaO^tBu ble lagt i en åpen båt i sone 3, som holdt $130\text{ }^\circ\text{C}$, mens reaksjonssonen holdt $225\text{ }^\circ\text{C}$. Anionforløperne som ble benyttet, ionebyttet vann og CO_2 , holdt begge romtemperatur. Passende pulseparametere bestemt fra QCM er oppsummert i Tabell 17 og ble brukt for å deponere Na_2CO_3 på safir(001) og Si(100). ALD-vinduet for systemet ble ikke undersøkt.

Tabell 17: Sublimasjonstemperatur (T_s) for NaO^tBu og pulseparametere for deponering av Na_2CO_3 bestemt fra QCM.

Forløpere	T_s ($^\circ\text{C}$)	Kationpuls (s)	Purge (s)	Anionpuls 1 (s)	Purge (s)	Anionpuls 2 (s)	Purge (s)
$\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	130	0,5	1	0,5	2,5	5	2

QCM ble brukt for å karakterisere veksten til systemet. Parametere som ble variert i QCM-kjøringen var pulselengdene, purgelengdene og i tillegg ble kun én av anionforløperne brukt om gangen og rekkefølgen på den ble byttet om. Vekstraten til systemet for ulike

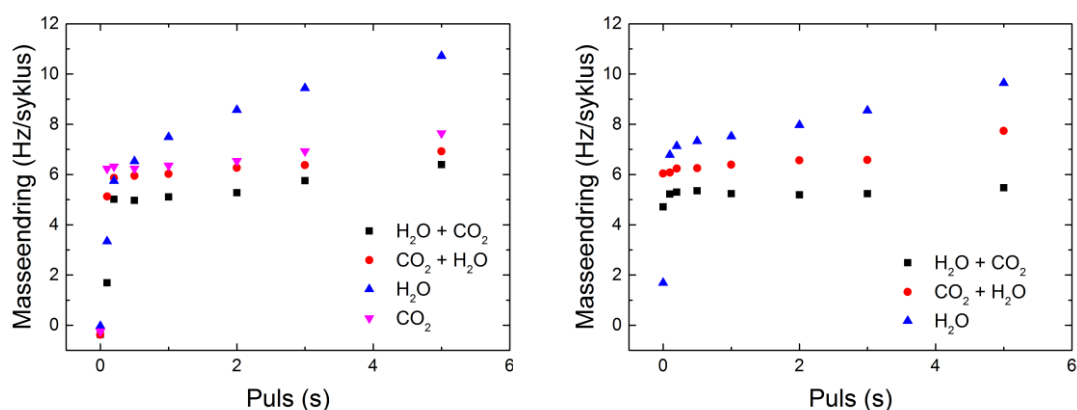
pulsesekvenser som funksjon av pulselengden for NaO^tBu er vist i Figur 68 a. Fra figuren ser man at innen 0,5 sekunder er overflaten mettet og det ble derfor bestemt at 0,5 sekunders puls var passende lengde for kationpulsene.

For deponering med kun H_2O som anionforløper øker vekstraten med lengden på NaO^tBu pulsen. Dette tyder på en reaksjon mellom NaO^tBu og filmen. Vekstraten til de andre pulsesekvensene øker også svakt med økende lengde på NaO^tBu -pulsene, men det er normalt med en svak økning. Når kun NaO^tBu og H_2O pulses sammen er det ingen karbonkilde og natriumkarbonat skal ikke kunne dannes. Filmen som deponeres består derfor av NaOH eller Na_2O , og det er kjent at begge materialene er veldig hygroskopiske. Vann lagret i strukturen kan derfor forklare hvorfor vekstraten til NaO^tBu og H_2O øker med økende pulselengde av NaO^tBu .

CO_2 skal ikke reagere med NaO^tBu , likevel viser $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{CO}_2$ stabil vekst som er sammenlignbar med $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Muligheten for at det er vann i CO_2 -gassen som reagerer med NaO^tBu er til stede, men mengden vann burde være liten. CO_2 -gassen som ble brukt var industriell grad, og det er også mulighet for lekkasje på gasslinjen mellom gassflasken og reaktoren. Det er derfor ikke mulig å konkludere med at CO_2 reagerer med NaO^tBu uten at alle feilkilder blir systematisk undersøkt, noe det ikke var mulighet for i dette arbeidet.

Lengden på vannpulsene ble også variert, og vekstraten for de ulike anionsekvensene er illustrert i Figur 68 b. Vekstraten for $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ øker tydelig med økende lengde på vannpulsene, slik som observert for økende lengde på NaO^tBu -pulsene, og kan tilregnes vann lagret i filmen. $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vokser også raskere enn $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Veksten til systemet er mest sannsynlig begrenset av OH-grupper på overflaten til filmen og lavere vekstrate for $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ enn $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ kan komme fra færre OH-grupper på overflaten etter CO_2 -pulsene.

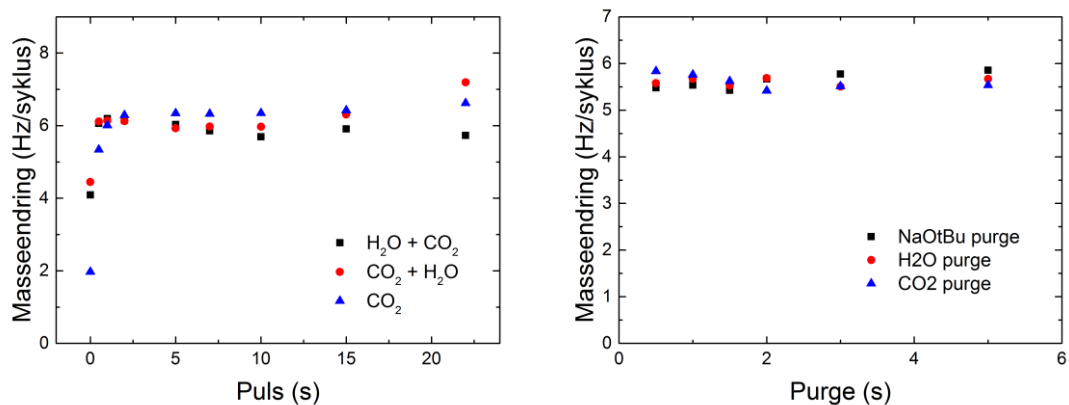
Når lengden på CO_2 -pulsene ble variert, ble det observert svært lik vekstrate for de ulike anionsekvensene, som vist i Figur 69 a. Systemet mettes raskt og veksten er stabil for pulselengder mellom 2 og 22 sekunder. Lengden på CO_2 eller pulsesekvensen av anionforløperne ser ikke ut til å påvirke vekstraten.



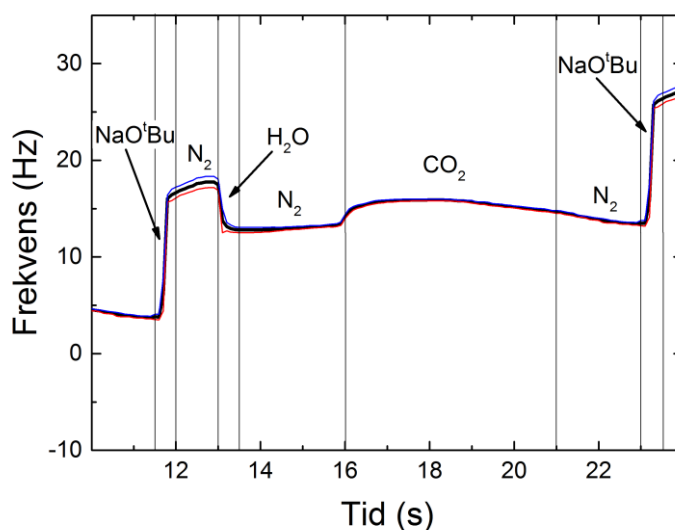
Figur 68: a) vekstrate for Na₂CO₃ som en funksjon av NaO^tBu pulselengden. Figuren viser NaO^tBu pulset sammen med 1) H₂O og CO₂ 2) CO₂ og H₂O 3) CO₂ 4) H₂O. b) vekstrate som funksjon av lengden på vannpuls. Figuren viser følgende sekvenser av anionpuls: 1) H₂O + CO₂ 2) CO₂ + H₂O 3) H₂O

Figur 69 b viser vekstraten til systemet som funksjon av purgelengde for alle forløperne. Fra figuren ser det ut til at 0,5 sekunders purge er tilstrekkelig for alle forløperne, men det viste seg senere at for å gro uniforme filmer, var det nødvendig med lengre purge (ca. ett sekund).

Masseendringen gjennom en lengre syklus for NaO^tBu + H₂O + CO₂ er vist i Figur 70. NaO^tBu dekker overflaten raskt, og stabiliseres under purgesekvensen. Vannpuls reagerer med NaO^tBu-gruppen og liganden forlater overflaten. CO₂ introduseres så og en liten masseøkning observeres hvor karbonatet blir dannet. Vekstraten til Na₂CO₃ ble bestemt til å være rundt 1 Å per syklus med ellipsometri.



Figur 69: a) vekstrate som funksjon av lengden på CO_2 -puls. Figuren viser følgende pulsesekvenser av anionpulser: 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 3) CO_2 . b) vekstrate som funksjon av purgelengden for de ulike forløperne. Pulsesekvens for purgesekvensene: $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (0,5s + 0,5s + 5s).



Figur 70: Figuren viser QCM-opptak av $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (0,5s + 1s + 0,5s + 2,5s + 5s + 2s).

4.7 Krystallisering av MoO_3

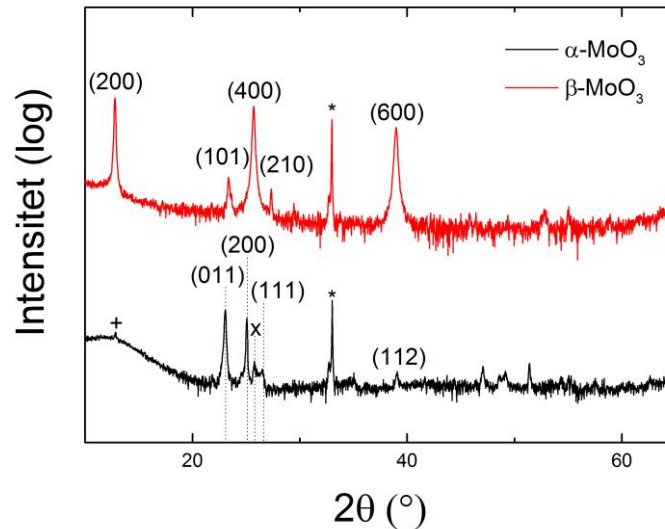
Som en del av oppgaven skulle molybden(VI)oksid studeres som katodemateriale og tynne filmer skulle brukes som modellmateriale. Første steg var å framstille de ulike fasene av materialet. Etter deponering var filmene av MoO_3 amorfe. De to krystallinske fasene av MoO_3 , α - og β - MoO_3 , har forskjellige elektrokjemiske egenskaper, og det var derfor viktig å

kunne krystallisere filmene faserent i ønsket struktur. α - MoO_3 er den stabile fasen og filmer skal normalt krystallisere i fasen etter varmebehandling på 600 °C [108]. β -fasen er metastabil og kan framstilles ved å varmebehandle filmer i 12 minutter på 500 °C. Alle filmer som ble varmebehandlet i dette arbeidet hadde en tykkelse på ~100 nm. Tykkelsen til filmene ble bestemt med XRR, parametere fra tilpassing av en XRR måling er vist i Tabell 18. Tilpassingen ble gjort med et lag på overflaten med lavere tetthet, derav to MoO_3 lag. Fra tykkelseanalyse ble vekstraten anslått til rundt 1 Å per syklus.

Tabell 18: Liste over parametere for OSF1017 funnet ved tilpassing av XRR-opptak. Prøven ble deponert ved 180 °C.

Lag nr.	Type lag	Materiale	Tetthet (g cm^{-3})	Tykkelse (nm)	Ruhet (nm)
3	Film	MoO_3	3,34	4,34	0,51
2	Film	MoO_3	4,09	97,84	0,87
1	Film	SiO_2	2,27	0,26	0,52
0	Substrat	Si	2,33	-	-

Amorfe filmer ble varmebehandlet ved 300, 400 og 500 °C i 10 sekunder og 10 minutter i RTP på ulike oppvarmingsrater og diffraktogrammer for oppvarming på 300, 400 og 500 °C er gitt i Vedlegg E. Det ble ikke funnet tegn til at oppvarmingshastigheten påvirket krystalliseringen til filmene. Filmer varmebehandlet ved 500 °C krystalliserte faserent i α - MoO_3 strukturen, mens filmene som ble varmebehandlet ved 400 °C er en blanding mellom α - og β - MoO_3 . Ved 300 °C viste filmene hovedsakelig reflekser fra β - MoO_3 , men noen reflekser fra α - MoO_3 var også synlige. For å fremstille faseren β - MoO_3 er altså 300 °C for varmt. Det var derfor ansett nødvendig å studere oppvarmingforløpet for å finne betingelsene der man kan oppnå faserene β - MoO_3 -filmer. Figur 71 viser diffraktogram av en film varmet ved 300 °C og en ved 500 °C i 10 minutter. Vi ser at filmen varmet ved 500 °C er orientert i (100)-retningen.

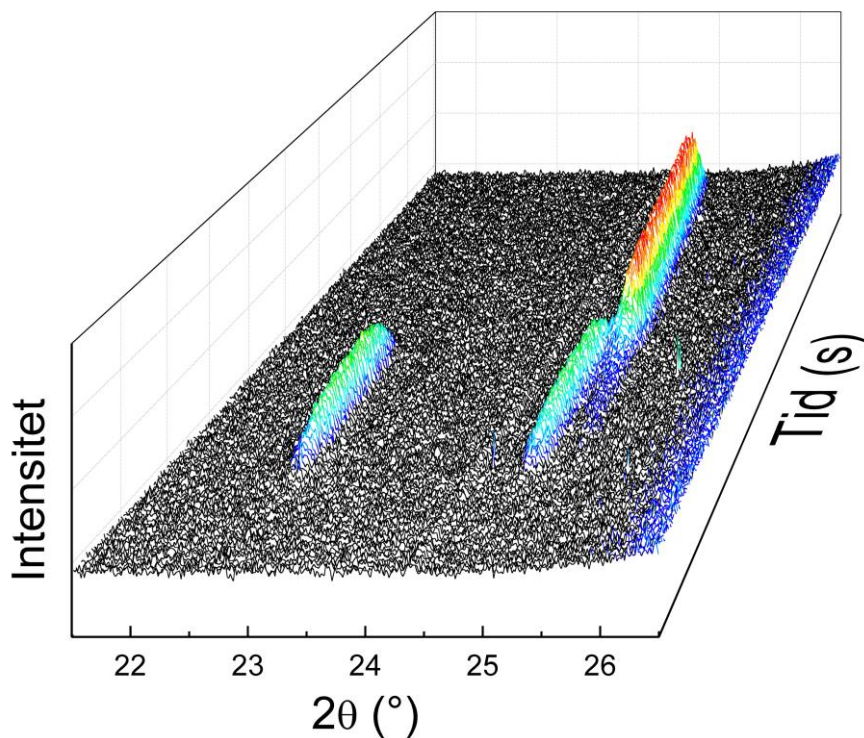


Figur 71: Varmebehandling av amorfe MoO_3 -tynnfiler ved 300 °C (oppvarmingshastighet 50 °C/s) og 500 °C (20 °C/s) i 10 minutter. Indeksene markerer Braggreflekser fra de respektive fasene. β - MoO_3 filmen har noen reflekser fra α - MoO_3 (angitt i henhold til romgruppe Pnma) og de mest tydelige er markert (+) og (x). (*) markerer topp fra silisiumsubstratet, Si(100).

For å fremstille faseren β - MoO_3 ble et *in situ* krystalliseringeksperiment utført. En film av amorf MoO_3 ble varmet mens krystalliniteten til filmen ble undersøkt med røntgendiffraksjon. MoO_3 filmene var polykrystallinske etter oppvarming, hvilket betyr man ikke er avhengig av å gjøre θ - 2θ -opptak, men kan gjøre for eksempel GIXRD. Detektoren som ble brukt hadde en utstrekningen på $6,75^\circ$ 2θ , og ble plassert med sentrum av detektoren litt til siden av (011)-refleksene ($23,00^\circ$), den mest intense refleksene for β - MoO_3 . Sentrum av detektoren ble plassert litt til siden på grunn av støy fra en mekanisk skjøt midt i detektoren. Detektoren ville da dekke området fra $21,00^\circ$ til $27,75^\circ$, og (200)-refleksene ($25,00^\circ$) til β - MoO_3 ville da også være synlig. Når α - MoO_3 dannes vil de sterke (101)- ($23,32^\circ$), (400)- ($25,70^\circ$) og (201)-refleksene ($25,88^\circ$) komme til syne, i tillegg vil (210)-refleksene kunne være synlig hvis den ikke blir skjult av i bidraget fra karbonkuppelen (fra 27° til 30°) som ble brukt for å isolere varmesystemet.

Diffraksjonsdata ble innsamlet mens prøven ble varmet fra 250 °C til 650 °C. Ett opptak tok 2 sekunder og mellom hvert skann ble temperaturen økt med 2 °C (med en hastighet på 30 °C i minuttet). I Figur 72 er krystalliseringen av filmen visualisert i et 3D-plott. Ved 310 °C krystalliserer filmen i β - MoO_3 , hvor (011)- og (200)-refleksene blir synlige. Toppene vokser

seg sterkere med økende tid og temperatur, og ved 340 °C kan konturer av(400)-toppen fra α - MoO_3 sees. Ved 420 °C begynner toppene fra β - MoO_3 å avta i intensitet, mens toppen fra α - MoO_3 blir sterkere, og ved 440 °C er det ikke lenger tegn til β - MoO_3 -fasen. Intensiteten til toppen fra α - MoO_3 er stabil frem til 610 °C hvor den begynner å avta i intensitet, og ved 630 °C er den ikke lenger synlig. Etter nedkjøling var filmen røntgenamorf.

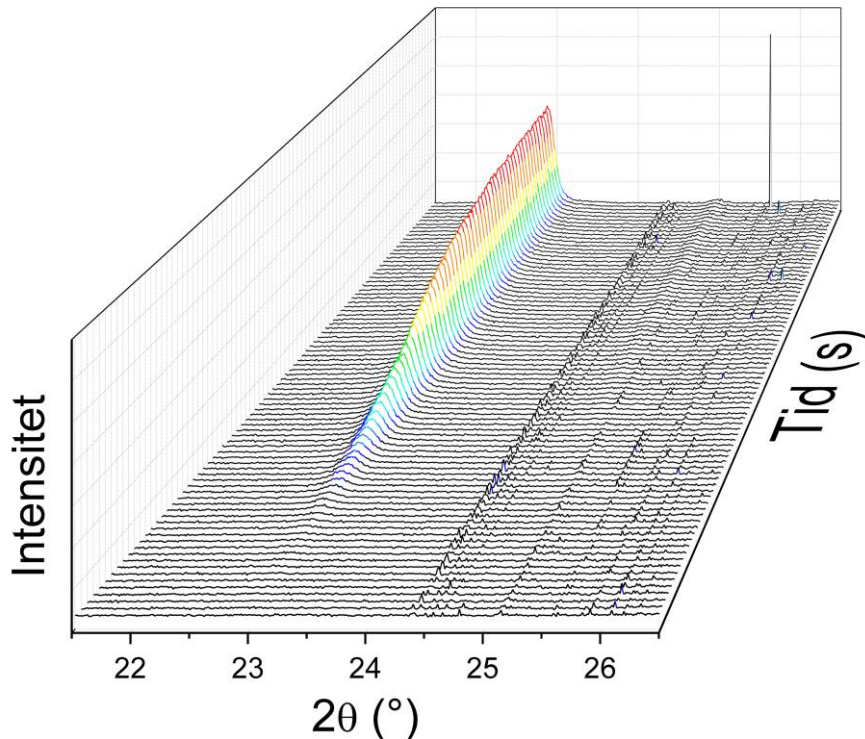


Figur 72: *In situ* diffraksjonsstudie under oppvarming av MoO_3 tynnfilm fra 250 til 652 °C. Refleksene på 22,8° og 24,9° er β - MoO_3 , mens refleksen på 25,2° er α - MoO_3 . Merk at ved høyre temperatur blir toppene flyttet mot lavere vinkel (forventet ved termisk ekspansjon).

Et nytt oppvarmingseksperiment ble gjennomført for å bestemme temperaturområdet hvor β - MoO_3 er stabil, hvis et slikt område overhodet finnes. En film ble varmet til 260 °C og holdt der i én time mens et opptak ble gjort hvert femte minutt. Allerede etter ti minutter begynte β - MoO_3 å krystallisere, og etter 30 minutter kom en refleks fra α - MoO_3 . Det betyr at 260 °C er for høyt i temperatur for å kunne lage fasen β - MoO_3 .

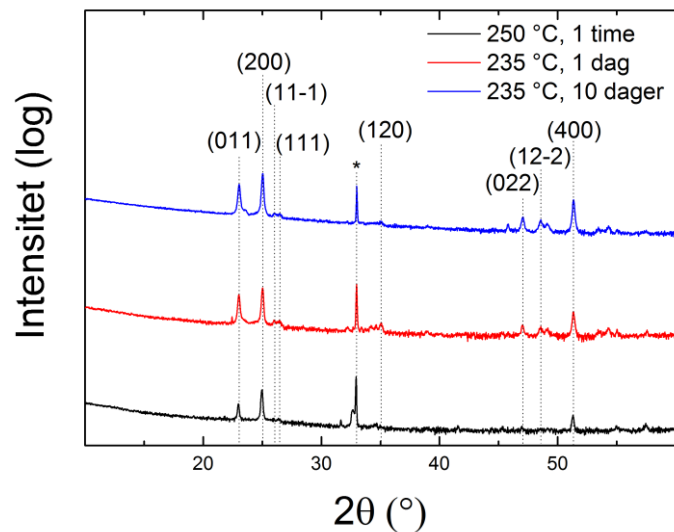
Derfor ble et nytt forsøk foretatt. Eksperimentet startet ved 210 °C og dataopptak som tok 30 sekunder ble gjort hvert 5 minutt. Prøven ble holdt på 210 °C i én time før den ble varmet opp 5 °C. β - MoO_3 krystalliserte ved 225 °C ((011)-toppen ble synlig på diffraktogrammene), og

intensiteten på toppen økte ved videre oppvarming til 235 °C. Eksperimentet ble avsluttet på 250 °C. Krystalliseringen er visualisert i Figur 73.



Figur 73: Oppvarming av amorf MoO₃ tynnfilm fra 220 til 250 °C. Refleksjonen som vokser frem er (011)-refleksjonen til β-MoO₃.

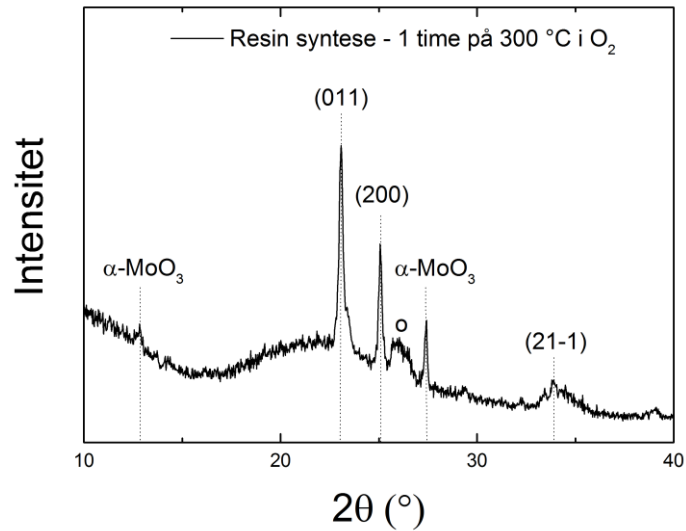
Resultatene kan ikke bestemme om β-MoO₃ er stabil eller metastabil som tynnfilm ved de undersøkte betingelsene. Imidlertid så er faseovergangen til α-MoO₃ så treg at det synes mulig å krystallisere fasen β-MoO₃ rundt 230 – 240 °C. For å verifisere at β-MoO₃ kunne stabiliseres på dette viset, ble to filmer varmet i en rørovn på 235 °C i henholdsvis 1 og 10 dager. I tillegg ble en film varmet i én time ved 250 °C under bruk av en RTP ovn. XRD-analyse av filmene etter varmebehandling viste at alle filmene var fasen β-MoO₃. Filmen som var varmebehandlet i 30 dager hadde mer markante topper enn de andre to filmene. Diffraktogrammer av filmene varmet i rørovn er vist i Figur 74. Det ble derfor konkludert at filmer av β-MoO₃ kan fremstilles faserent ved varmebehandling i intervallet mellom 225 og 250 °C over lenger tid.



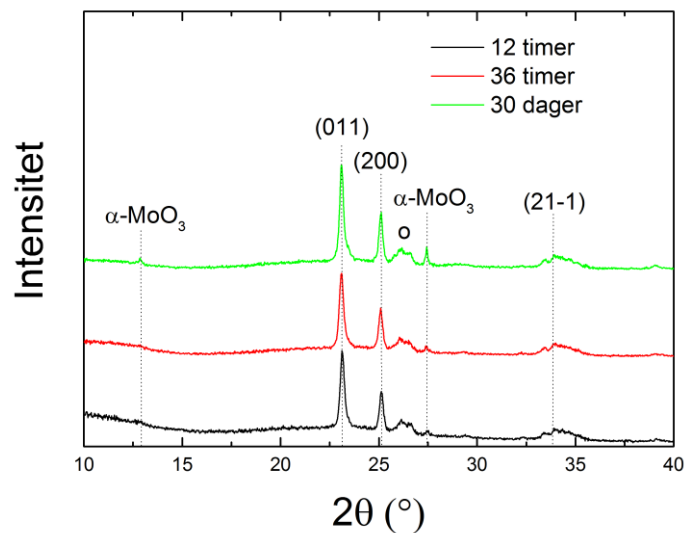
Figur 74: Tynnfilm av MoO_3 varmet på $235\text{ }^\circ\text{C}$ i 1 og 10 dager og én time på $250\text{ }^\circ\text{C}$. Refleksene som er indeksert er fra $\beta\text{-MoO}_3$. (*) markerer silisiumsubstratet, $\text{Si}(100)$.

For å ta arbeidet et steg videre ble pulver av $\beta\text{-MoO}_3$ forsøkt fremstilt. Et amorft pulver av $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (diffraktogram finnes i Vedlegg F) fra en kationbytte- eller resinsyntese ble varmebehandlet for å fremstille $\beta\text{-MoO}_3$. Syntesen er beskrevet i kapittel 3.1.6. Litteraturen angir at $\beta\text{-MoO}_3$ dannes etter varmebehandling på $300\text{ }^\circ\text{C}$ i oksygenatmosfære [90]. $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ble derfor varmebehandlet under nevnte betingelser, men XRD-analyse viste at $\alpha\text{-MoO}_3$ var til stede etter varmebehandling. Diffraktogram er vist i Figur 75.

Tynnfilmer kan krystallisere ved både lavere og høyere temperatur enn bulk materialer. Det ble valgt å varmebehandle $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ videre på $240\text{ }^\circ\text{C}$ i luft, tilsvarende temperaturen som ble brukt for tynnfilmer, for muligens å kunne danne $\beta\text{-MoO}_3$. Varmebehandlinger ble gjort for både 12 timer, 36 timer og 30 dager. Diffraktogrammer fra de varmebehandlede prøvene er vist i Figur 76. Etter 12 timer på $240\text{ }^\circ\text{C}$ er det tegn til $\alpha\text{-MoO}_3$, men fasen dannes etter varmebehandling i 36 timer.



Figur 75: Røntgendiffraktogram av amorft MoO₃·2H₂O varmet i oksygenatmosfære på 300 °C i én time. De indekserte og toppene markert «o» er fra β-MoO₃. Topper fra α-MoO₃ er markert.



Figur 76: Varmebehandling av MoO₃·2H₂O varmet i 12 timer, 36 timer og 30 dager. De indekserte refleksene og toppene markert «o» er fra β-MoO₃. Reflekser fra α-MoO₃ er markert.

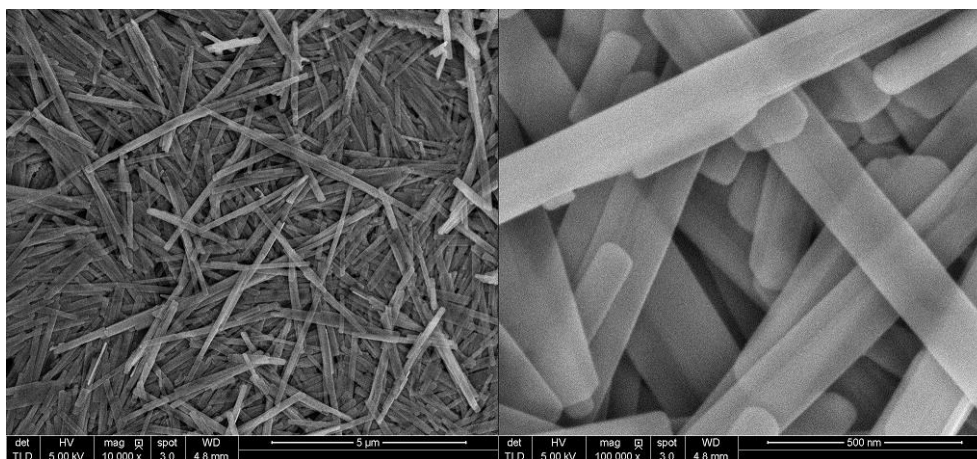
4.8 Tilpassing av diffraksjonsdata for bulk og nanobelter av MoO₃

I dette kapitlet vil tilpassing av SXRD-opptak og modellering av stablefeil for nanobelter presenteres. Forfatteren gjorde tilpassing av bulk og nanobelter med Rietveld-metode, men

som det vil komme frem var ikke tilpassinger med denne metoden tilfredsstillende. Arbeidet ble derfor tatt videre av Wojciech Slawinski. Han har utført tilpassingene som blir presenter her og all modellering av stabefeil.

Når størrelsen til en partikkel reduseres ned til nanometerregimet forandres egenskapene til materialet. Strukturen til nanopartikler kan også skille seg fra strukturen til bulkmaterialet. Ved Rietveld-tilpassing av diffraksjonsdata kan parametere relatert til strukturer bestemmes, men begrenset til partikler større enn 5-10 nm. I denne oppgaven ble SXRD-data av bulk α - MoO_3 og nanobelter tilpasset med strukturmodeller. Hensikten ved tilpassingene var i første rekke å bestemme den krystallografiske orienteringen og størrelsen til nanobelte, men naturlig nok vil også krystallografiske data for de ulike materialene oppnås.

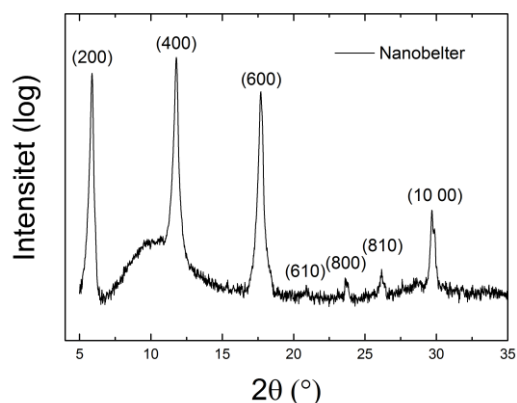
Nanobelte av MoO_3 har en spesiell morfologi, vist i Figur 76. Beltene er lange i én retning (noen mikrometer), smale i én retning (noen hundre nanometer) og veldig tynne i en retning (noen nanometer). Dette betyr at nanobelte foretrekker å ligge med den korteste retningen opp når de er lagt på en plate. Diffraksjonseksperimenter i refleksjonsgeometri er derfor sterkt påvirket av den foretrukne orienteringen til beltene. Den sterke prefererte orienteringene av krystallittene under pulverdiffraksjonsmålinger i refleksjonsgeometri kommer tydelig fram i Figur 78.



Figur 77: SEM-bilde av nanobelte. Angitt målestokk på 5 µm (venstre) og 500 nm til (høyre).

SXRD-dataene for bulk α - MoO_3 ble tilpasset først for å verifisere publiserte strukturdata for forbindelsen, og samtidig ha et godt utgangspunkt for strukturmodell til forfiningene av diffraksjonsdataene for nanobelte. Det var enkelt å få god tilpassing for bulk MoO_3 , se

Figur 79 a og b. Tilpassingen ble gjort med anisotropisk forbredning og stress i strukturen (*strain*). Fra tilpassingen ble enhetscelleparametere og atomposisjoner bestemt, og er gitt i Tabell 19 og Tabell 20. Noen refleksjoner, hovedsakelig med høy *l*-verdi, hadde en uvanlig form og var vanskelige å tilpasse. Overenstemmelsesfaktoren R_w var 6,14 for tilpassingen.



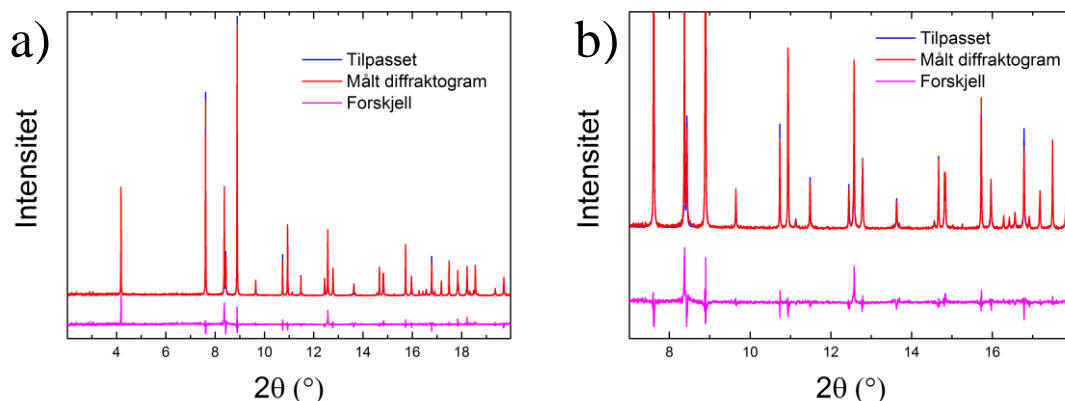
Figur 78: Diffraktogram av nanobelter i refleksjonsgeometri. Refleksene som indeksert er fra α - MoO_3 (P nma). Opptaket er gjort med molybdenstråling ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$).

Tabell 19: Enhetscelleparametere for bulk MoO_3 bestemt fra SXRD-data. Beregnet standardavvik i parentes.

$a = 13,8533(2) \text{ \AA}$	$b = 3,69609(4) \text{ \AA}$	$c = 3,96121(5) \text{ \AA}$
------------------------------	------------------------------	------------------------------

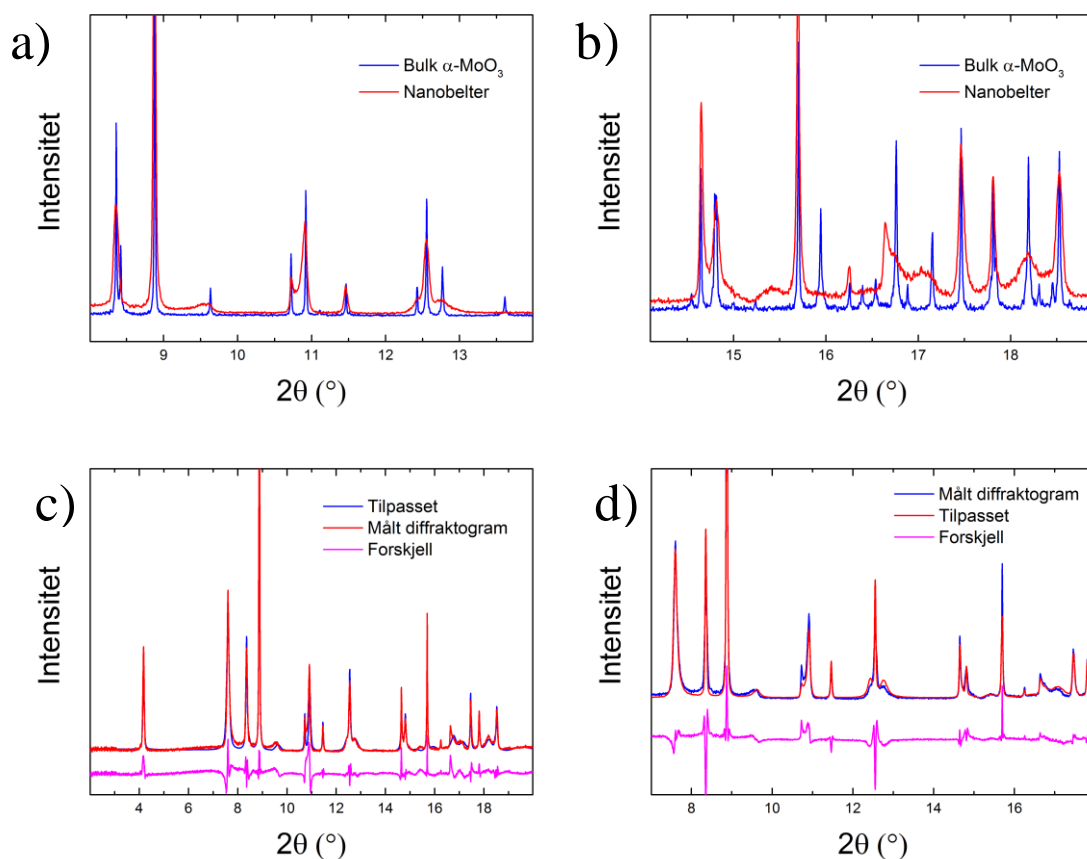
Tabell 20. Atomposisjoner, koordinater og temperaturfaktor (Biso) for bulk MoO_3 fra tilpassing av SXRD-data. Romgruppe Pnma. Beregnet standardavvik i parentes.

	x	y	z	Biso
Mo (4c)	0,10134(11)	0,25	0,08141(35)	0,38(04)
O1 (4c)	0,08756(73)	0,25	0,5431(24)	0,67(13)
O2 (4c)	0,22177(73)	0,25	0,0416(27)	0,67(13)
O3 (4c)	0,43090(67)	0,25	0,4973(23)	0,67(13)



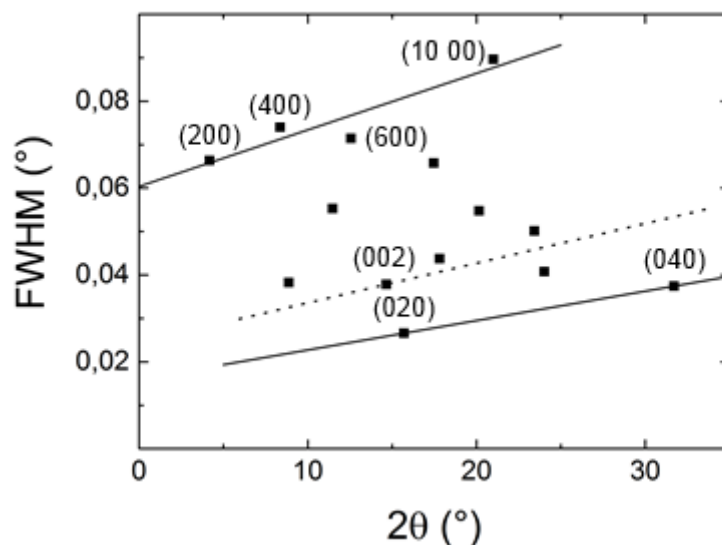
Figur 79: Figurene viser målt diffraktogram, tilpassing og forskjellen mellom målt og tilpasset diffraktogram for bulk α -MoO₃ ($\lambda = 0,50566$ Å).

Figur 80 a og b sammenligner de målte diffraktogrammene av bulk α -MoO₃ og nanobelte. I Figur 80 a ser vi at refleksjonen ved 9,5° ser ut til å bli smurt ut over et stort 2 θ -intervall når vi går fra bulk til nanobelte. Andre refleksjoner, som den ved 13°, forsvinner helt. I Figur 80 b ser vi også at det er mye topper med uvanlig form og mange topper (som forventes å være tilstede ut fra bulk dataene) mangler. Forbredning, rar refleksform og manglende topper kan forklares med at nanobelte er veldig tynne i én retning. Nanobelte ble derfor tilpasset med kraftig anisotropisk forbredning for partikkelstørrelse (samtidig også med en faktor som beskriver stress i strukturen). Likevel var det ikke mulig å få en fullgod tilpassing. Beste tilpassing av nanobelte er vist i Figur 79 c og d. Tilpassingen viser signifikante uoverensstemmelser med det målte diffraktogrammet. Refleksjoner som mangler er tilpasset med ekstrem forbredning fra krystallittstørrelsen. Intensitet mellom refleksjoner kan ikke forklares med *hkl*-avhengig forbredning.



Figur 80: a) og b) sammenligning av SXR-data for bulk α -MoO₃ og nanobelter. c) og d) observert, beregnet og differanseprofil for Rietveld-tilpassing av SXR-data for nanobelter ($\lambda = 0,50484 \text{ \AA}$).

Bredden til refleksene til nanobelte er vist i Figur 81. Reflekser med bidrag fra kun én Millerindeks er markert. Kun reflekser som ikke overlapper med andre reflekser er plottet. Vi ser fra figuren at ($h00$)-refleksene er mye bredere enn de andre familiene med reflekser. Fra dette er det rimelig å foreslå at dette er den ultratynne retningen til nanobelte. ($0k0$)-refleksene er de smaleste er trolig retningen belte vokser i.

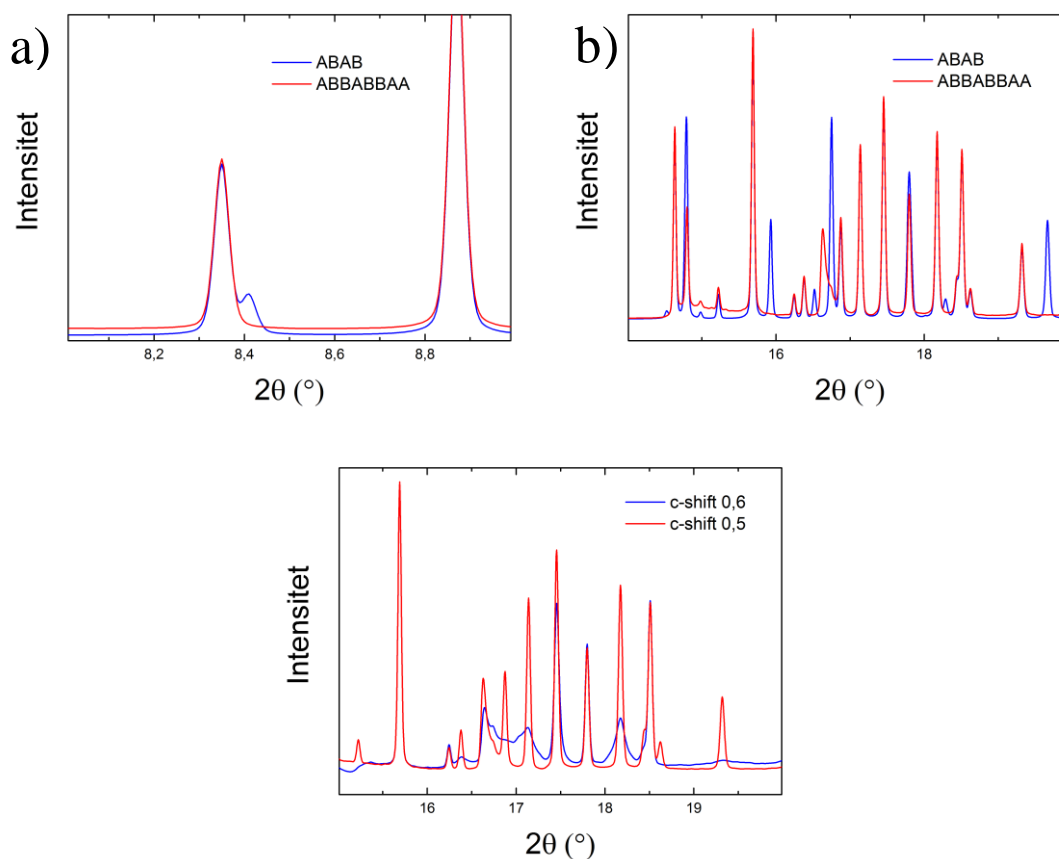


Figur 81: FWHM (full bredde ved halv maksimum) av reflekser som ikke overlappet for SXRD-opptak av MoO₃ nanobelter. Linjene er funnet ved linærregresjon. Den stiplede linjen forslår et mulig stigningsstall da det kun er ett koordinat.

Det er velkjent at den lagdelte strukturen til α -MoO₃ gir platelignende krystallitter og at foretrukken orientering opptrer i refleksjons XRD data. Imidlertid er dette ikke årsaken til de markerte forskjellene mellom pulver (bulk) og nanobelter av α -MoO₃. En mulig forklaring er her angitt. Siden α -MoO₃-strukturen er lagdelt kan det foreligge stablefeil, og dette kan gi refleksforbredning og spesielle diffraksjonseffekter langt utover det som opptrer på grunn av anisotropisk forbredning knyttet til partikkelstørrelse. Strukturen er bygget opp av to lag (A og B) stablet alternerende langs c -aksen som nevnt i kapittel 1.6.4. En modell ble laget hvor lagene var tilfeldig stablet. Figur 82 a og b viser sammenligning mellom beregnede diffraktogrammer med periodisk stabling og tilfeldig stabling. Vi ser i a at toppen ved 8,4° forsvinner. Videre ser vi i Figur 82 b at flere topper har forsvunnet fra diffraktogrammet. Bakgrunnen er også noe høyere i visse 2 θ -områder for diffraktogrammet med stablefeil.

Uorden i strukturen kan også tenkes å innebære en forflytting av de 2D-strukturelementene for α -MoO₃. En modell som forflyttet planene langs c -aksen når to like lag ble stablet på hverandre ble derfor generert, og benyttet i tilpasningene, se Figur 82 c for resultat. I den ideelle strukturen skal forflyttingen mellom lagene være 0,5, mens i modellen med stablefeil ble laget forskjøvet fra 0,5 til 0,6. Diffraktogrammet går gjennom større forandringer på grunn av disse forflyttingene og man observerer forbredning og asymmetri av toppene. Bakgrunnen

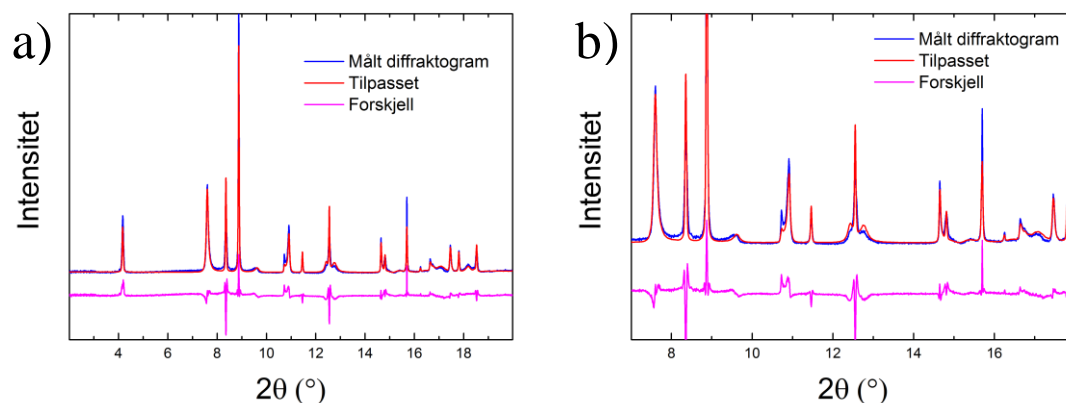
blir også mer fremtredende. Dette ble vurdert til å være et riktig og viktig steg for å kunne tilpasse diffraksjonsdata til nanobelte. En forflytning langs a -aksen ble også undersøkt, men det ga ingen signifikant forbedring.



Figur 82: a) og b) modellerte diffraktogrammer av α - MoO_3 uten stablefeil (markert ABAB) og med tilfeldig stablefeil (markert ABBABBAA). c) modellerte diffraktogrammer med (c-shift 0,5) og uten (c-shift 0,6) forskyvningsmodell av lagene langs b -aksen.

De målte diffraksjonsdatane ble så tilpasset modellen med tilfeldig stabling av plan og shift mellom like plan. Forbredning fra partikkelstørrelse kan ikke tilpasses i Discus programmet som genererer modellene som brukes for stablefeil og uorden og inngår således ikke i denne mer avanserte tilpassingen av nanobelte. Figur 83 viser SXR D tilpassingen av nanobelte med modellen for stablefeil og uorden. Tilpassingen er ikke perfekt, men tydelig bedre enn tilpassingen hvor den forbredning ble tilegnet partikkelstørrelsen. Fra tilpassingen ble celleparametere bestemt, gitt i Tabell 21. Sannsynligheten for at et B-lag skulle ligge over et A-lag ble bestemt til å være 45,45 %. Forflytningen for to like lag over hverandre endret seg

fra 0,5 til 0,5816 og mens det ikke ble funnet å være noe forflytting involvert for to like lag plassert rett over hverandre.



Figur 83: Målt diffraktogram av nanobelter av α -MoO₃, tilpasning med stablefeil og forskyvningsmodell, og forskjell mellom tilpasning og målt diffraktogram.

Tabell 21: Enhetscelleparametere for nanobelter av α -MoO₃ funnet fra tilpassing av SXRD-data med modell for stablefeil og uorden.

$$a = 13,84626 \text{ \AA}$$

$$b = 3,696152 \text{ \AA}$$

$$c = 3,959595 \text{ \AA}$$

4.9 Elektrodetape

Elektrodetape ble syntetisert for elektrokjemisk testing av katodematerialer. I en elektrodetape integreres elektrodematerialet, karbon for å gi tapen god elektronisk ledningsevne og en *binder* for å holde katodetapen sammen. Elektrodetape ligger som regel på en strømvtager, vanligvis av aluminium for katodematerialer og kobber for anodematerialer, for å gi god elektronisk kontakt. Katodetape i kommersielle batterier inneholder kun et par prosent karbon og binder, mens for forskningsformål brukes taper med 10 – 20 % karbon og binder. Alle taper i dette arbeidet hadde et masseforhold mellom aktivt materiale, karbon og binder på 80:10:10.

Taper av bulk α -MoO₃, β -MoO₃, MoO₃-nanobelter og nitrerte MoO₃-nanobelter ble laget i dette arbeidet. I starten av dette prosjektet ble en nedarvet syntese brukt for å lage taper. Syntesen er stegvis gjennomgått i kapittel 3.1.7 som Metode 1. Hele syntesen tok om lag tre dager. Siden løsningen ble overført til et glassbeger ble ikke oppnådd god kontakt mellom

strømvtageren og tapen. I tillegg hang tapene ofte fast i glassbegeret, og det viste seg umulig å syntetisere én eneste vellykket tape med nanobelter. Syntesen tillot heller ikke noen kontroll over tykkelsen til tapene, og den elektrokjemiske karakteriseringen viste lav reproduserbarhet. Et bilde av tapen er vist i Figur 84. Tapen er klumpete og tykkelsen er opplagt lite uniform.



Figur 84: Katodetape syntetisert etter Metode 1. Tapen ligger i en glasskål.

I litteraturen er N-metyl-2-pyrrolidinon (NMP) det vanligste løsemidlet for syntese av katodetaper. Aceton ble derfor erstatt av NMP, da NMP damper av mye saktere. Tanken var at tapen ikke skulle henge fast i glassbegeret etter den hadde tørket siden løsemidlet dampet saktere av. Utfordringen var at NMP dampet av så sakte at det tok to dager før løsningen oppnådde ønsket viskositet. Når løsningen ble helt over i glassbegerene var den igjen vanskelig å tørke. Glassbegerene ble derfor puttet i en eksikator, og en vannstrålepumpe ble brukt for å evakuere eksikatorene og tørke tapene. Metoden var veldig tidskrevende og ble av den grunn lagt til side.

En ny syntesemetode for katodetape, etter råd fra Claire Villevieille (Paul Scherrer Instituttet, PSI, Sveits), ble derfor testet. Metoden har blitt brukt for å lage taper av MoO_3 -nanobelter tidligere i EU-prosjektet MAHEATT (koordinert fra vår forskningsgruppe; arbeid utført ved PSI), og ble derfor ansett som lovende. En turbo-rører eller homogenisator skulle brukes for å blande løsningen på 15 000 rpm, noe som ville blande løsningen mye bedre enn magnetrøreren. NMP skulle brukes som løsemiddel og tapene skulle strykes ut med en kniv kalt *doktorblade*. Tapen skulle legges på en strømvtager for å få god kontakt mellom tape og strømvtager samt kontrollere tykkelsen på tapen. Binder ble også byttet fra PVD-HFP til

PVD siden PVD-HFP er spesielt egnet for aceton. Syntesen er stegvis gjennomgått i kapittel 3.1.7 som Metode 2.

Fra syntese av tapen startet til den var klar for å bli testet gikk kun 24 timer. Syntesen ble også testet uten å mortre det aktive materialet og karbon. Figur 85 viser bilde av katodetape hvor pulverne ble mortret og hvor pulverne ikke ble mortret. Tapen hvor pulverne er mortret er mer uniform, mens den som ikke er mortret er ujevn. Det ble derfor valgt å mortre pulvere for alle synteser av katodetape. Den elektrokjemiske testingen viste god reproduserbarhet og metoden ble brukt for videre elektrokjemisk testing.



Figur 85: Bilde av katodetape hvor pulver ble mortret før turbo-røring (nede) og hvor pulver ikke ble mortret (oppe). Tapene ble doktorbladet til samme tykkelse.

4.10 Elektrokjemisk karakterisering av MoO_3

For å karakterisere de elektrokjemiske egenskapene til materialene ble batterier laget. Resultater fra elektrokjemisk karakterisering for filmer og bulk materialer blir presentert hver for seg. Elektrokjemisk testing av tynnfilm vil presenteres da karakteriseringen av bulk materialer bygger på resultater fra tynnfilmene.

Etter arbeid med krystallisering av filmer av MoO_3 kunne filmer av α - og β - MoO_3 fremstilles. Filmer med en tykkelse på ~100 nm på stålsubstrater ble varmebehandlet for å fremstille de to aktuelle MoO_3 fasene. Filmer med α - MoO_3 ble krystallisert med varmebehandling på 500 °C i ti minutter. β - MoO_3 ble fremstilt ved varmebehandling på 250 °C i én time og 235 °C i én dag. Filmene ble syklet mot litium i ulike potensialvinduer.

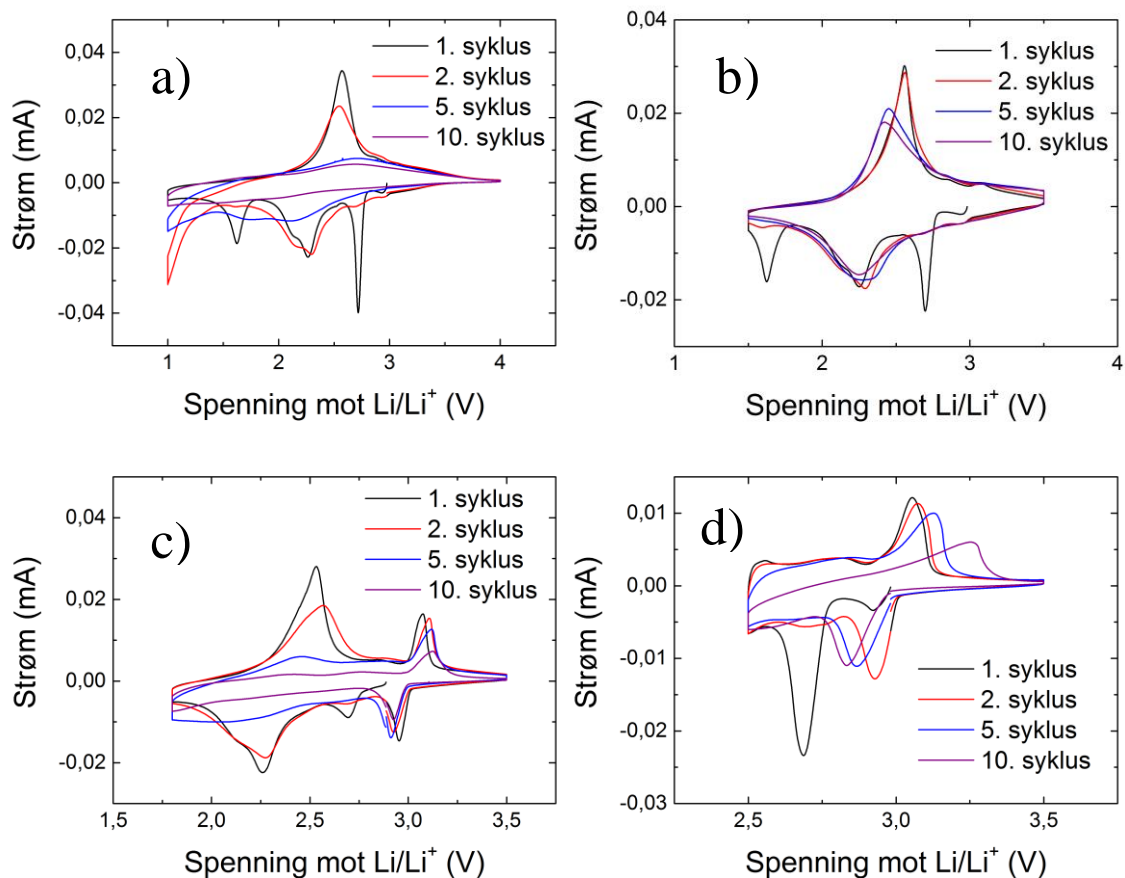
Syklisk voltammetri (CV) hvor batteriet ble syklet mellom 1,0 og 4,0 V ble gjort på et batteri med α -MoO₃, vist i Figur 86 a, for å undersøke hvordan materialet oppførte seg. I figuren er det to irreversible reaksjoner, lokalisert ved henholdsvis 1,6 og 2,7 V. Toppen ved 2,3 V er bred, og ut fra formen til kurven kan det se ut til at dette kan komme fra to reaksjoner. Videre er det kun én reaksjon for litium-ekstraksjon fra strukturen. I andre syklus er det kun én topp for litiuminterkalasjon, igjen ser den ut til å ha bidrag fra to reaksjoner. Ved lavt potensial er det en reaksjon med ukjent opphav. Reaksjonen skjer ved lav spenning og denne representerer en uønsket reaksjon for et katodemateriale. Videre ser det ut til at kapasiteten til batteriet faller raskt. Det ble derfor bestemt å sykle et tilsvarende batteri i et mindre potensialvindu.

Figur 86 b viser CV av et batteri med α -MoO₃ syklet mellom 1,5 og 3,5 V. Ideen var at i dette potensialvinduet ville den uønskede reaksjonen ved 1 V unngås. Figuren viser at det fortsatt er to irreversible reaksjoner ved 1,6 og 2,7 V. Det er ikke lenger mulig å se om toppen ved 2,3 V kommer fra to reaksjoner, men bredden indikerer at redoksreaksjonen går over et større område. Kapasiteten for dette batteriet bevares meget bra, ulikt batteriet som ble syklet mellom 1 og 4 V. Etter 10 sykluser er det nesten ikke noen synlig nedgang i kapasiteten. Det er derfor rimelig å anta at 1,5 til 3,5 V er et godt potensialvidu for å sykle dette katodematerialet

Potensialvinduet for sykliske voltammetri ble justert ytterligere ved at et batteri med α -MoO₃ ble syklet mellom 1,8 og 3,5 V, vist i Figur 86 c. I dette batteriet var ikke den irreversible toppen på 2,7 V like markant som på de andre batteriene. Grunnen til dette er ukjent. Det interessante med dette batteriet er at det er en reversibel reaksjon på rundt 3V. Reaksjonen ved 2,3 V er nesten utslukket etter 5 sykluser, mens reaksjonen ved 3 V holder seg ganske stabil. Det kan spekuleres i om reaksjonen er fra ett eller ett halvt litiumatom som interkaleres i strukturen, men det er ikke mulig å si noe konkret. Dette er også det eneste av batteriene med α -MoO₃ som viser to topper når litium fjernes fra strukturen. Grunnen til at reaksjonen ved 3 V er synlig i dette potensialvinduet kan være at den irreversible reaksjonen ved 1,5 V er utenfor potensialvinduet og at denne reaksjonen forandrer strukturen slik at litium ikke kan fjernes fra strukturen.

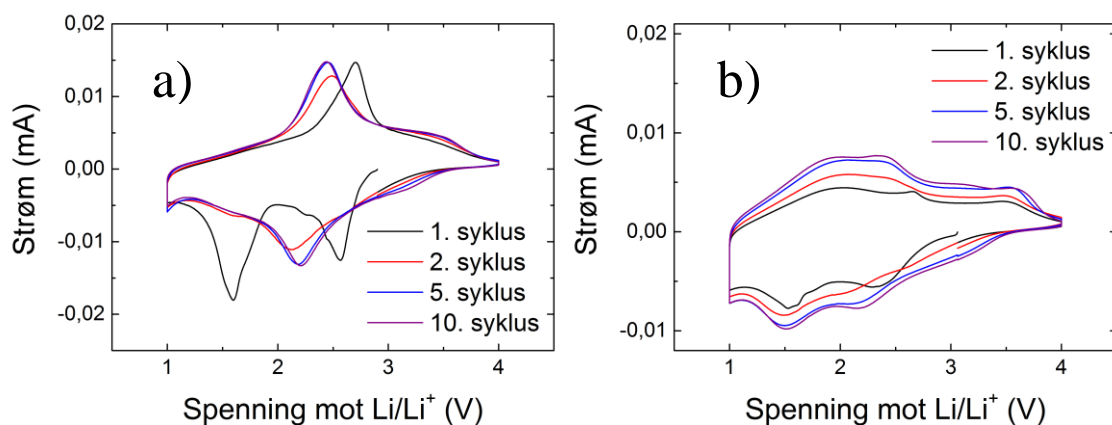
For å bygge videre på reaksjonen ved 3 V ble et batteri syklet mellom 2,5 og 3,5 V, vist i Figur 86 d. Det er tydelig at det er den samme reaksjonen ved 3 V, men CV-kurvene blir

utslukket raskt og etter ti sykluser er toppene langt fra hverandre i spenning. Potensialvinduet ble derfor definert som uegnet for syklung av MoO_3 katodematerialet.



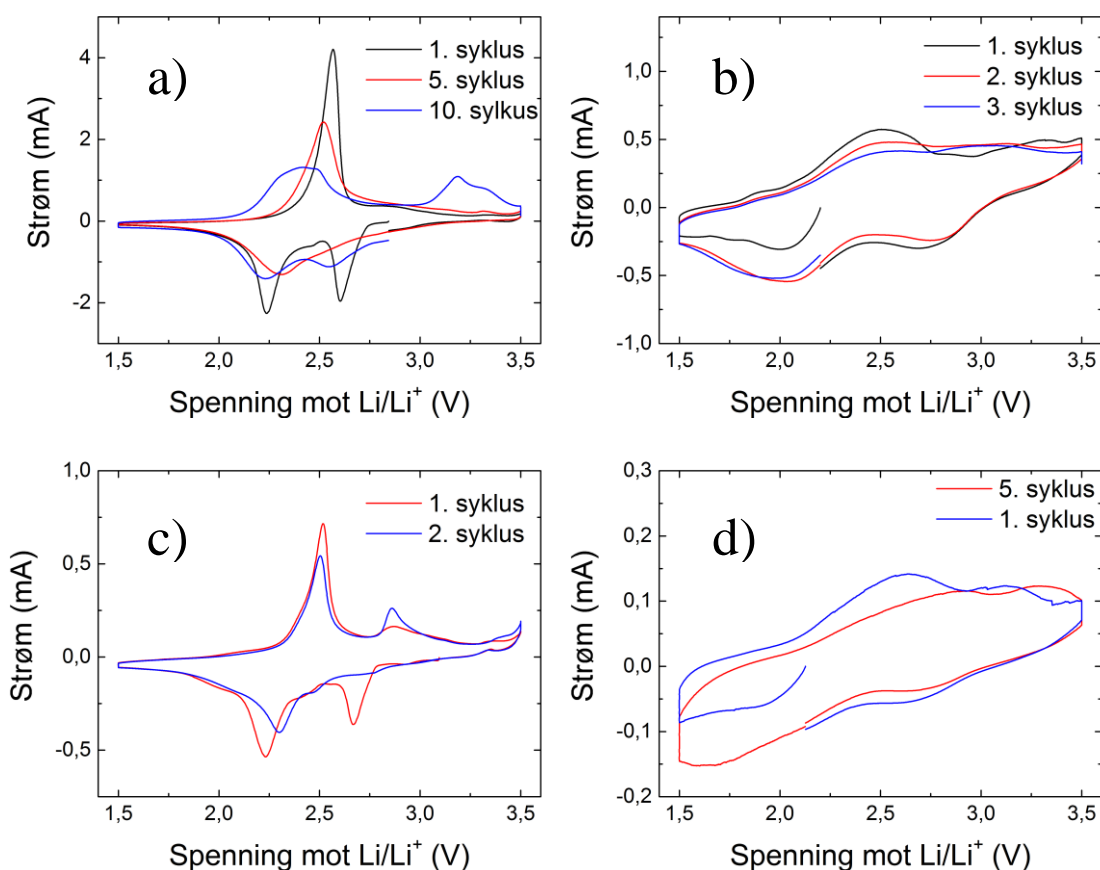
Figur 86: Tynnfilm av $\alpha\text{-MoO}_3$ syklet mellom a) 1 og 4 V b) 1,5 og 3,5 V c) 1,5 og 3,5 V og d) 2,5 og 3,5 V. Filmene ble varmebehandlet på 500 °C i 10 minutter.

Katodetapene som ble syntetisert i kapittel 4.9 ble elektrokjemisk karakterisert for å studere MoO_3 som batterimateriale. Batterier med både bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ og nanobelter ble laget. Fra erfaring med tynnfilmer og litteratur ble det bestemt å sykle batteriene mellom 1,5 og 3,5 V. Det ble først gjort CV-målinger på batteriene, etterfulgt av hundre sykluser med GV og til slutt nye CV-målinger. Figur 88 viser CV for batteriene for de første syklusene og etter hundre sykluser. For både bulk MoO_3 og nanobelter er det en irreversibel reaksjon ved 2,6 V. Det er også en reversibel reaksjon ved 2,3 V. Etter hundre sykluser er kurvene smurt ut og interkaleringen av litium går over et større spenningsområde.



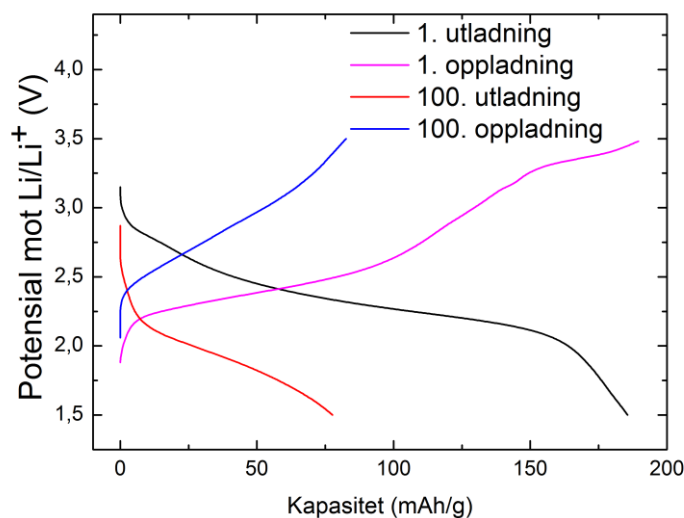
Figur 87: Tynnfilm av β -MoO₃ syklet mellom a) 1 og 4 V (filmen ble varmebehandlet på 235 °C i ett døgn) og b) 1 og 4 V (filmen ble varmebehandlet på 250 °C i én time).

Katodetapene som ble syntetisert i kapittel 4.9 ble elektrokjemisk karakterisert for å studere MoO₃ som batterimateriale. Batterier med både bulk α -MoO₃ og nanobelter ble laget. Fra erfaring med tynnfilmer og litteratur ble det bestemt å sykle batteriene mellom 1,5 og 3,5 V. Det ble først gjort CV-målinger på batteriene, etterfulgt av hundre sykluser med GV og til slutt nye CV-målinger. Figur 88 viser CV for batteriene for de første syklusene og etter hundre sykluser. For både bulk MoO₃ og nanobelter er det en irreversibel reaksjon ved 2,6 V. Det er også en reversibel reaksjon ved 2,3 V. Etter hundre sykluser er kurvene smurt ut og interkaleringen av litium går over et større spenningsområde.

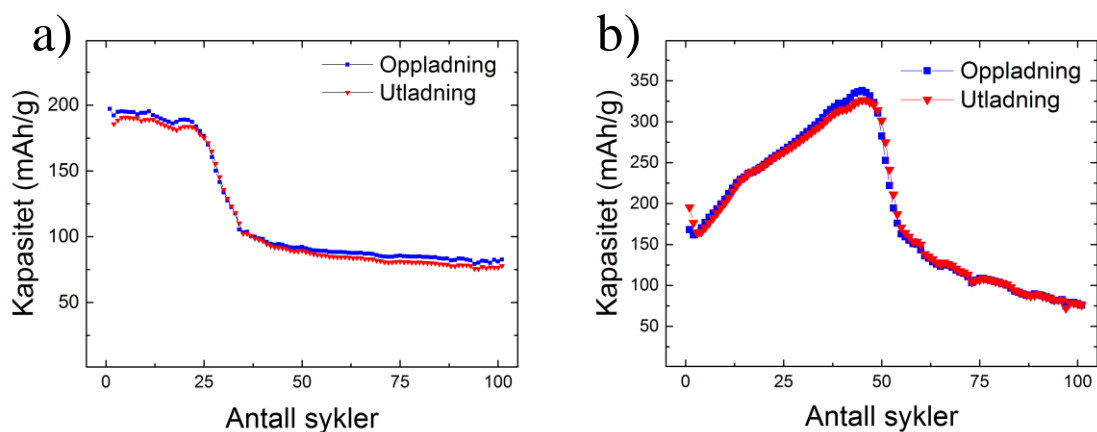


Figur 88: CV-kurver for bulk α -MoO₃ for syklus a) 1, 5 og 10, og b) 112, 113 og 114, og nanobelter for syklus c) 1 og 2, og d) 112 og 116.

Figur 89 viser GV av bulk MoO₃ for første og siste GV-måling. Kurvene viser ingen markerte plataer og det er tydelig at interkaleringen går jevnt over et større spenningsområde. Etter hundre sykluser er kapasiteten tydelig redusert. Fra GV-målingene ble kapasiteten til batteriene bestemt, se Figur 90. Den opprinnelige kapasiteten til begge materialene er sammenlignbar. For begge materialene starter kapasiteten rundt 200 mAh g⁻¹, men for nanobelte stiger kapasiteten til nærmere 325 mAh g⁻¹ etter 50 sykluser. Likevel er det mest interessante at for begge batteriene faller kapasiteten brått; etter 25 og 50 sykluser for henholdsvis bulk MoO₃ og nanobelte.



Figur 89: Galvanostatisk syklung av bulk α -MoO₃ for første syklus og syklus nummer 100.



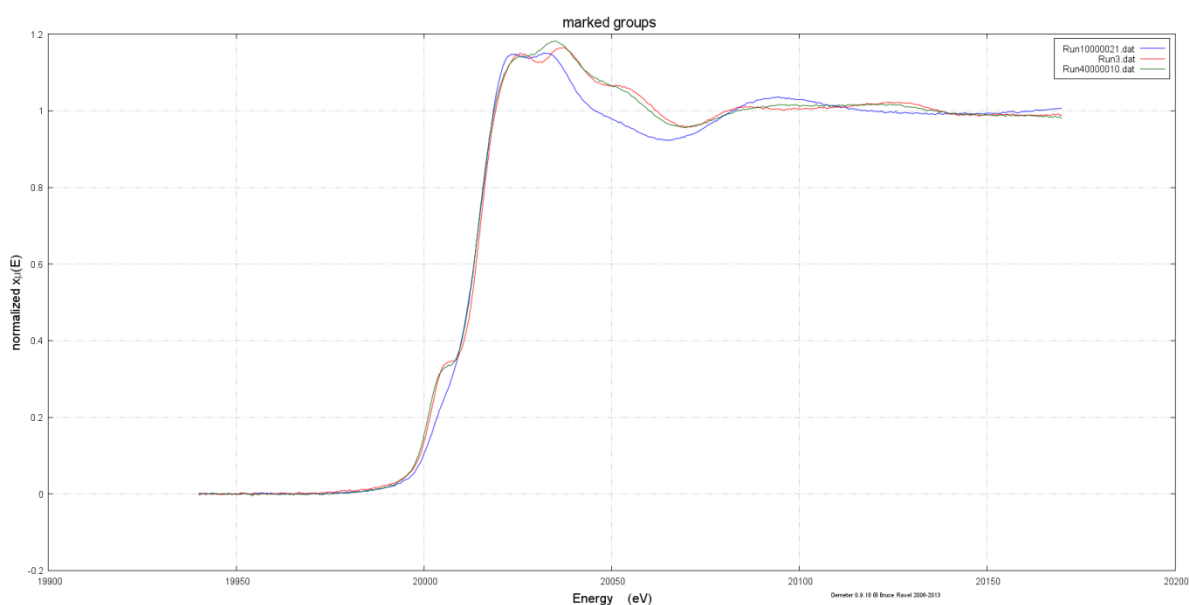
Figur 90: Kapasitet for bulk α -MoO₃ og nanobeltes som funksjon av antall sykluser.

4.11 *In-situ* batteritestung

Motivasjonen for å gjøre *in situ* batteritestung av MoO₃ var for å forstå degraderingsmekanismen som ble observert for MoO₃ i kapittel 4.10. Batterier med bulk MoO₃, nanobeltes og nitrerte nanobeltes av MoO₃ ble tatt med til SNBL for å gjøre diffraksjon- og absorpsjonsmålinger mens batteriene ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V. Batteriene ble syklet med en hastighet på omtrent C/10. Opp- og utladning ville da ta rundt 24 timer. Tre batterier ble syklet samtidig, ett med bulk MoO₃, ett med nanobeltes og ett med nitrerte nanobeltes. Absorpsjonsmålinger og diffraksjonsmålinger på alle batteriene tok rundt

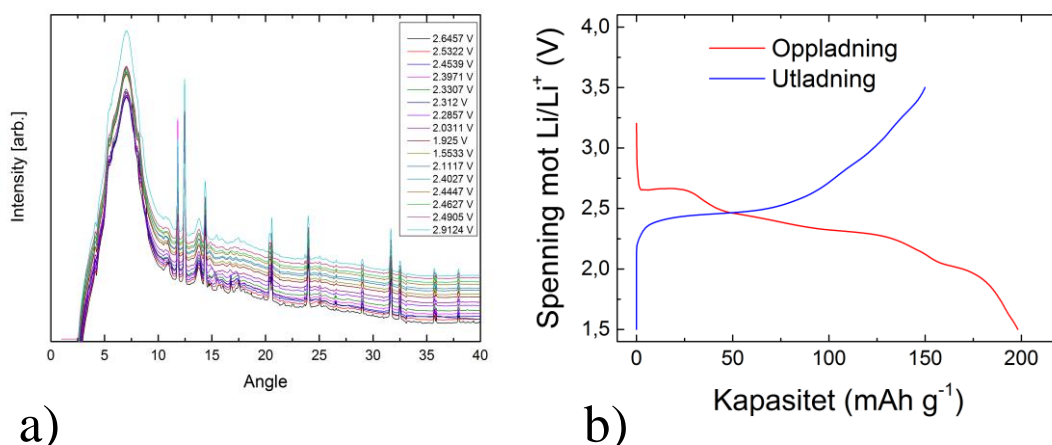
50 minutter. Dette betyr at vi fikk om lag 20 datapunkter for én ut- og oppladning av hvert batteri.

Absorpsjonsdata for første utladning av batteriet med bulk MoO_3 er presentert i Figur 91. Under ut- og oppladning flytter absorpsjonskanten til molybden seg. Analyse av absorpsjonsdata bekreftet av oksidasjonstallet til molybden gikk mellom seks til fire ved sykling mellom 1,5 og 3,5 V. Fra absorpsjonsdata (EXAFS analyse av nærmeste naboatomer) kommet det frem at de interatomære avstandene i strukturen smøres ut allerede etter én syklus.

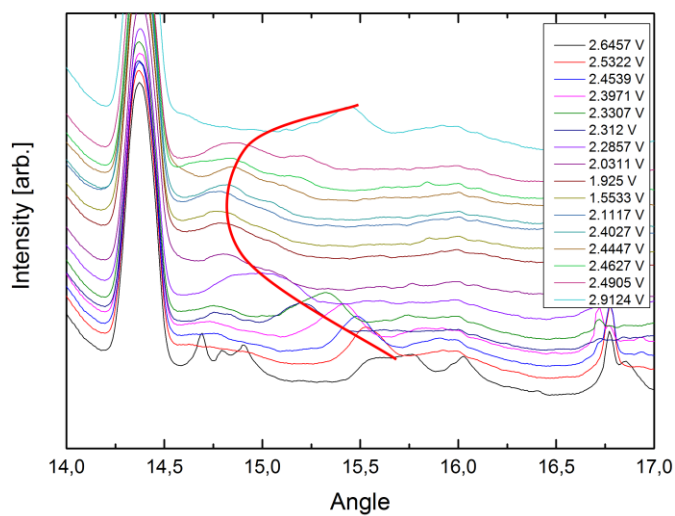


Figur 91: Absorpsjonsmålinger for et batteri med bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ syklet mellom 1,5 og 3,5 V. Rød graf markerer batteriet før sykling, blå markerer utladet batteri og grønn markerer oppladet batteri etter én syklus.

Diffraksjonsdata som ble målt var av relativt lav kvalitet, se Figur 92 a. Cellene som ble brukt ga veldig mye støy ved lav vinkel. Det er også reflekser fra aluminiumet i strømvagterne. Likevel var det noen interessante observasjoner. Figur 92 b viser GV av batteriet som ble syklet. GV-kurven viser et mindre platå ved 2,6 V og ett større ved 2,3 V. Figur 93 viser hvordan (020)-refleksjonen til $\alpha\text{-MoO}_3$ flytter seg under sykling. Dette er markert med en rød linje i figuren. Under utladning flytter refleksjonen seg med omtrent $0,9^\circ$. Dette innebærer reversibel ekspansjon og kontraksjon av b -aksen til $\alpha\text{-MoO}_3$.



Figur 92: a) diffraktogram for batteriet med bulk α -MoO₃ katode som ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V ($\lambda = 0,506 \text{ \AA}$). b) GV av batteriet med bulk α -MoO₃ katode som ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V.



Figur 93: Nærbilde av (020)-refleksen til MoO₃ (Pnma) for et batteri med bulk α -MoO₃ som ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V. Den røde streken markerer forflyttingen til refleksen ($\lambda = 0,506 \text{ \AA}$).

5. Diskusjon

5.1 Deponering av LiCoO₂ med ALD

Gjennom arbeidet som er vist i denne oppgaven har det ikke lyktes å deponere tynne filmer av LiCoO₂ med ALD ved direkte bruk av Co(thd)₂ og noen av de til nå kjente Li-forløperne (Li(thd), LiO^tBu, LiTMSO og LiHMDS). Etter disse deponeringene var reaksjonskammeret og substratene i stedet fulle av pulver. Selv om målet var å deponere LiCoO₂, ble mindre vekt lagt på karakterisering av egenskapene til pulveret, men et minimum av undersøkelser var påkrevd som basis for forståelse av problemets art.

SEM-bilder viste at pulveret har forskjellig morfologi for de ulike forløperne som ble brukt. Dette skyldes trolig forskjellig overflatekemi for de ulike forløperne. Sammensetningen til pulveret er ikke kjent. EDS-analyse ga ingen håndfast sammensetning.

ALD er en teknikk hvor veksten ikke begrenses av mangel på sikt til overflaten, slik som ved fysisk pådampning (PVD). Hvis et pulver ligger på en overflate kan likevel film deponeres på overflaten under pulveret, samt på selve pulveret og således lage en enhet av dette. I motsetning til forsøkene beskrevet over viste QCM målingene ingen dekomponering eller ukontrollert vekst. Grunnen til at dette ikke ble målt kan muligens skyldes at pulveret ikke satt godt nok fast til overflaten på QCM-krystallene til å endre deres egenfrekvens. Likevel ble det fastlagt at film ble deponert under pulveret på QCM-krystallene. For QCM-deponering med LiO^tBu ble det ikke observert pulver på krystallene. Det har tidligere blitt observert filmer uten pulverdannelse, men med store gradienter under deponering med LiO^tBu. Siden det var gradienter på QCM-krystallene ble det antatt at deponeringen var vellykket.

Det er ikke tvil om at kombinasjonen av Co(thd)₂ og de utvalgte Li-forløperne ga opphav til unaturlig vekst av pulver, og at dette ikke er et resultat av tekniske problemer med ALD reaktoren. Mengden litium som pulses ser ut til å påvirke dannelsen av pulver. Koboltoksid er kjent for å være katalytisk aktivt [45] og pulveret kan stamme fra en dekomponering av litiumforløper katalysert av koboltoksid. Dette vil forklare hvorfor dannelsen av pulver ser ut til å være avhengig av mengden litium som pulses.

LiCoO₂ er tidligere deponert av en gruppe som brukte Co(Cp)₂ og LiO^tBu som forløpere [37]. Det er sannsynlig at disse også har forsøkt termisk deponering av LiCoO₂, men møtt noen av de samme utfordringene som vi ser her, men dette er ikke rapportert

5.2 Deponering av Na-Co-O systemet med ALD

Systemet ble undersøkt for å teste hypotesen om at det kunne være mulig å kombinere en ALD-alkalimetallprosess med Co(thd)₂ + O₃. Dette var i utgangspunkt tvilsomt basert på foreliggende data. Imidlertid oppførte systemet seg som et vanlig ternært ALD-system. Støkiometrien i de deponerte filmene kunne kontrolleres i hele sammensetningsområdet, Figur 62.

Varmebehandling av filmene viser at oksygenatmosfære var nødvendig for at filmene skulle krystallisere til fasen Na_xCoO₂. Filmene inneholdt mye natriumkarbonat som deponert og dette reagerer med koboltoksid under oppvarming. Det er sannsynlig at tilførsel av ekstra oksygen ikke er nødvendig for å dekomponere natriumkarbonat, men det kreves derimot for å få koboltoksidet til å reagere og innta høyt oksidasjonstrinn. Forholdet mellom kobolt og oksygen er forskjellig i Co₃O₄ og Na_xCoO₂, og derfor antas det at oksygenatmosfære er nødvendig for at reaksjonen skal gå og at produktet skal kunne stabiliseres.

Figur 65 viser SEM-bilder av filmene før og etter varmebehandling ved 600 °C i 10 minutter under oksygenatmosfære. I begge bildene kan en se noen store partikler som ble antatt å være natriumkarbonat. I tillegg inneholder prøven før varmebehandling mange mindre partikler som ser ut til å ligge i selve filmen. Diffraksjonsanalyse av prøven før varmebehandling viste ingen tegn til Na_xCoO₂-fase, men det kom frem at både Co₃O₄ og Na₂CO₃ var i filmen. Det er derfor mulig at filmen faktisk består av små partikler av natriumkarbonat som ligger fordelt i en film av Co₃O₄. Etter varmebehandling av filmen ble de små partiklene borte, men større partikler som tydelig ligger på overflaten er dannet. Disse partiklene er mest sannsynlig natriumkarbonat som har agglomerert til større partikler, De små partiklene av natriumkarbonat kan da ha reagert med koboltoksid og dannet Na_xCoO₂ og filmen fremstår dermed som fri for de små partiklene.

De store partiklene som var synlig på overflaten ble bestemt fra EDS til å være natriumkarbonat. Man må dog være forsiktig når man benytter EDS for å bestemme sammensetningen, særlig hvis lette atomer er involvert. Likevel kan det med sikkerhet sies at

partiklene var natriumkarbonat da signifikante verdier av natrium, karbon og oksygen ble observert.

5.3 Deponering av $A\text{CoO}_2$ med ALD ($A = \text{Li}, \text{Na}$)

Som ALD-system oppførte Li-Co-O- og Na-Co-O-systemene seg veldig forskjellig. I utgangspunktet er den eneste forskjellen mellom systemene de to ulike alkalimetaller som er involvert. Så hvorfor gir deponeringene så ulikt resultat?

Den mest opplagte forskjellen mellom systemene er at filmene fra Na-Co-O systemet er preget av mye natriumkarbonat som deponert, i motsetning til Li-Co-O systemet som ikke viser noen tegn til dannelse av litiumkarbonat, men heller et pulver på overflaten (som dog er lite analysert). Filmene fra Na-Co-O systemet er konforme og flate og det er betydelig innhold av natrium i filmene. Som diskutert i kapittel 5.2 kan filmene av Na_xCoO_2 bestå av natriumkarbonat løst i koboltoksid etter deponering. Røntgenanalyse for litiumsystemet viser imidlertid ingen tegn til litiumkarbonat, men hvis litiumkarbonatet er røntgenamorft kan det likevel foreligge i filmene. Natriumkarbonatet legger seg i filmene, men litiumkarbonat trenger ikke å gjøre det samme. Hvis litiumkarbonat danner partikler som ligger på overflaten kan koboltoksidfilmen vokse under partiklene. Hvis disse partiklene ikke henger godt fast i overflaten kan dette forklare hvorfor de ikke ble målt med QCM. Flammetesten som ble gjort av filmene viste ingen lilla farge og derav intet litiuminnhold. Dog materialet i en film er meget begrenset, så det resultatet fra flammetesten trenger ikke å være avgjørende for konklusjonen.

En annen mulighet er at litiumforløperne dekomponerer på en overflate av koboltoksid. Hvis dette er tilfellet og NaO^tBu ikke dekomponerer må det finnes en rimelig forklaring. Natrium er mer basisk enn litium, og O^tBu er den mest basiske av ligandene som har blitt brukt for deponering av $A\text{CoO}_2$. For litiumforløperne vil det da være enklere å dele kovalente bindinger mellom metallet og liganden enn for NaO^tBu . Hvis NaO^tBu er tilstrekkelig basisk til at forløperen ikke katalytisk dekomponerer og kan derfor kombineres med koboltoksid for deponering av tynne filme med ALD.

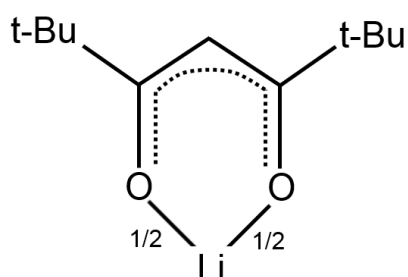
5.4 Konvertering av Na_xCoO_2 tynnfilm til LiCoO_2 gjennom gassfase-indusert ionebytting

Eksperimentet med gassfase-indusert ionebytting ble gjort med bakgrunn i hypoteser og nysgjerrighet om det kunne være mulig å gjennomføre et slikt ionebytting på tilsvarende vis som ionebytting i væskefase. Det er tidligere rapportert et lignende eksperiment hvor Mäntymäki *et al.* deponerte LiF med $\text{Mg}(\text{thd})_2$, TiF_4 og $\text{Li}(\text{thd})$ som forløpere [59]. De deponerte først ett monolag med MgF_2 før de ionebyttet magnesium med litium gjennom en $\text{Li}(\text{thd})$ -puls. Prosessen er tidligere beskrevet i kapittel 1.6.1.3. Den store forskjellen mellom Mäntymäki og vårt eksperiment er at nåværende eksperiment ble ~40 nm film ionebyttet gjennom gassfase.

Mäntymäki *et al.* sitt forsøk kan forklares med klassisk ALD-teori. Utgangspunktet er en overflate av MgF_2 hvor $\text{Li}(\text{thd})$ kjemisorberer på overflaten fra gassfase. På overflaten er det (thd)-grupper som magnesium kan reagere med og danne $\text{Mg}(\text{thd})_2$. $\text{Mg}(\text{thd})_2$ damper av og monolaget av MgF_2 er byttet ut med ett monolag av LiF.

Først må det nevnes at vår prosess sannsynligvis baseres seg på at $\text{Na}(\text{thd})$ er en flyktig forbindelse. Natrium må forsvinne fra filmen på en eller annen måte. Det er sannsynlig at dette skjer gjennom dannelse av en flyktig forbindelse. Dette er mest sannsynlig $\text{Na}(\text{thd})$. Andre mulige alternativer som Na_2O og Na krever betydelig temperatur enn 225 °C.

Det er to viktige aspekter med ionebytingen av Na_xCoO_2 til LiCoO_2 som skiller denne fra eksperimentet til Mäntymäki *et al.*. Det første er at det damper av et monovalent atom bundet til en ligand, og monovalente atomer passer ikke inn i klassisk ALD-teori. I klassisk ALD-teori har forløperne to eller fler ligander slik at en av ligandene kan bli på overflaten og hindre videre reaksjon. Hvordan kan forløper med et monovalent metall gjøre tilsvarende? Først må litium sin koordinering i $\text{Li}(\text{thd})$ vurderes. (thd)-liganden er et β -keton og kan derfor ha to bindinger til et metallkation. Selv om det monovalente atomet ikke kan ha bindinger til mange ligander og anioner siden ladningsnøytralitet og bindingsstyrkekrav må opprettholdes, så ønsker det et høyt koordinasjonstall. Bindingsvalensen trenger ikke å være heltallig, og litium kan være koordinert til begge oksygenatomene hvis bindingsvalensen i snitt er $\frac{1}{2}$. Figur 94 illustrer dette.

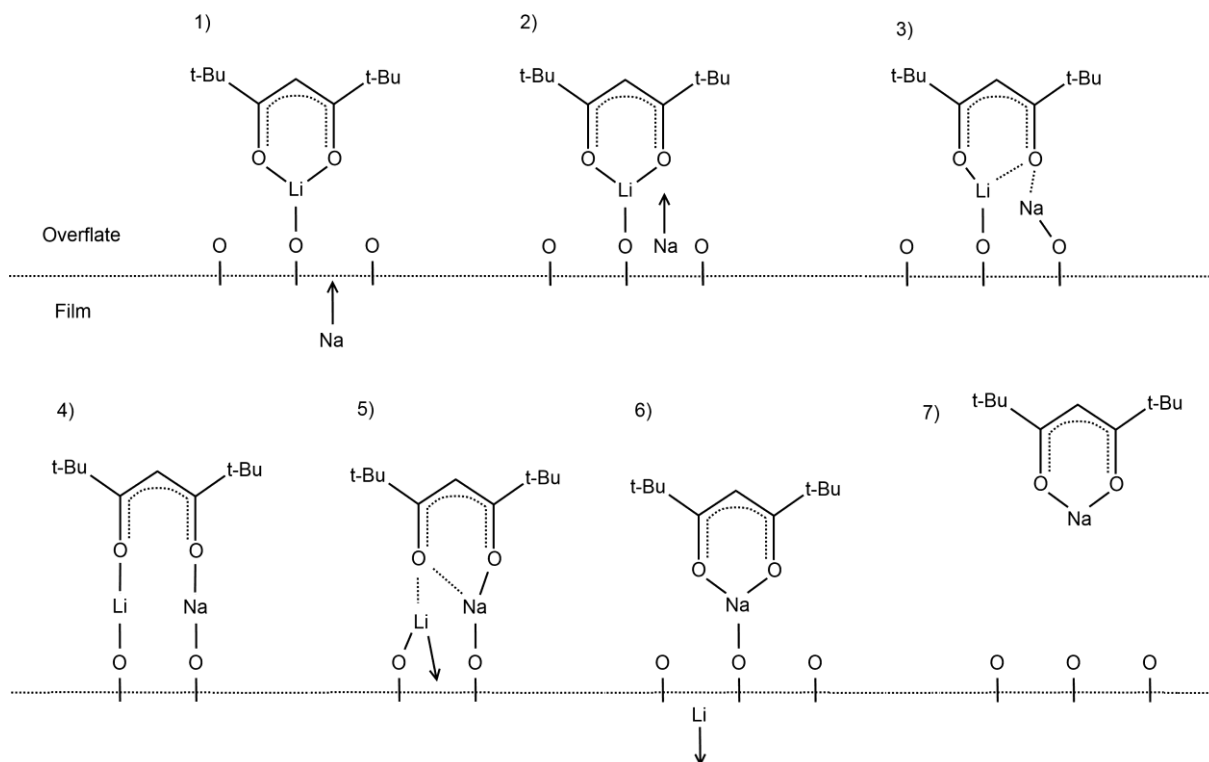


Figur 94: Foreslått bindingsvalens for Li(thd).

Det må nevnes at flere litiumforløpere er rapportert til å være oligomerer i både som faststoff og i gassfase for å øke koordineringen til alkalimetallene. For eksempel damper LiO^tBu som heksamere [143].

For det andre er trolig både natrium og litiumatomene så mobile i filmen at de kan bevege seg gjennom hele filmen selv om den er 40 nm tykk. Alle natriumatomene må ha beveget seg til overflaten og tatt del i overflatereaksjoner der som resulterer i ionebytting. I tradisjonell ALD-teori er det kun overflaten som bidrar til vekst, men dette forsøket indikerer at hele filmen er involvert i hva som skjer på overflaten.

Drivkraften for ionebyttereaksjonen kan forklares ved å se på likevekten mellom filmen og gassfase under antagelsen at litium kan ta plassen til natrium i filmen og at både Li(thd) og Na(thd) er flyktige forbindelser. Når forsøket starter er det høy konsentrasjon av natrium i filmen og litium i gassfase. Etter hvert som ionebyttingen finner sted vil konsentrasjonen av Li i gassfase forbli relativt konstant da ny Li(thd) konstant tilføres, mens Na(thd) kontinuerlig fjernes. En slik prosess er illustrert i Figur 95.



Figur 95: Foreslått mekanisme for ligandbytte for litium koordinert til ett oksygenatom på overflaten. 1) Li(thd) er bundet til overflaten og natrium beveger seg fra filmen og mot komplekset. 2) Natrium kommer opp fra overflaten og angriper en av litium sine bindinger til thd-gruppen. 3) thd-gruppen begynner å binde seg til natrium. 4) thd-gruppen er bundet til både litium og natrium. 5) Litium begynner å bevege seg ned fra overflaten mot filmen. 6) Litium har beveget seg ned i filmen og Na(thd) er dannet på overflaten. 7) Na(thd) damper av overflaten.

5.5 Deponering av Na_2CO_3 med ALD

Resultatene i denne oppgaven har vist at NaO^tBu er en forløper som er egnet for å deponere Na_2CO_3 . Filmene var uniforme og QCM-analyse viser at systemet følger ALD-prinsippene.

QCM-analyse viste at natriumkarbonat vokste selv om kun CO_2 ble brukt som anionforløper. Det var ikke forventet at CO_2 alene skulle reagere alene med NaO^tBu . Likevel kan det ikke utelukkes at det er vann i CO_2 -gassen. Det ble brukt CO_2 av industriell grad som kan inneholde nok mengde forurensning til å gi merkbar reaksjon (99,8 % CO_2 , viktigste urenheter er vann (< 100 ppm) og oksygen (< 20 ppm)), i tillegg kan ikke lekkasje på gasslinjen utelukkes. Dersom mengden vann som forurensning i CO_2 var tilstrekkelig, betyr

det at i prinsippet ble CO_2 og vann pulset samtidig. Det er tidligere rapportert at sampulsing av anionforløpere har gitt økt vekstrate for ALD systemer. For eksempel økes veksten merkbart når O_3 og H_2O sampulses for deponering av MoO_3 [108], men der vil trolig O_3 reagere med vann og danne andre typer radikaler. Lignende reaksjoner er lite trolig med CO_2 og H_2O . Veksten til natriumkarbonat ved bruk av kun CO_2 er ikke nevneverdig høyere enn sekvensiell pulsing. Vi antar derfor at vår CO_2 inneholder nok vann til å gi samme type reaksjon som en eventuell sampulsing.

Forløpersystemet gir filmvekst også med kun vann som anionforløper. Fra prosessen $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ kan det ikke opplagt bli dannet natriumkarbonat fordi vann ikke forbrenner ligandene slik som O_3 og danner CO_2 , og vann er dermed ingen indirekte karbonatkilde. Det er derfor rimelig å anta at det dannes Na_2O eller NaOH . Veksten til et ALD-system er begrenset av antall forløpermolekyler som kan kjemisorbere på overflaten. Dette betyr at størrelsen til O^tBu -liganden begrenser overflatemetningen og om det deponeres Na_2CO_3 eller Na_2O har ingen ting å si for antall forløpermolekyler som kjemisorberer på overflaten. Na_2O har lavere molar masse enn Na_2CO_3 , og vekstraten til Na_2CO_3 burde derfor være høyere enn for Na_2O .

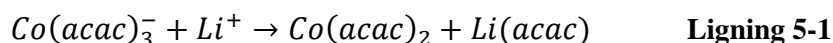
Vekstraten til Na_2O er derimot høyere enn for Na_2CO_3 og vekstraten til $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ øker med lengden på både NaO^tBu - og vannpulsene, mens de andre prosessene som resulterer i Na_2CO_3 har mer stabil vekstrate som funksjon av pulselengdene, se Figur 68 a. Fra $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ dannes NaOH eller Na_2O som begge er hygroskopiske forbindelser. Den økende vekstraten til $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ kan skyldes vann lagret i filmen. Vannet i filmen virker som et reservoar som kan komme til overflaten og reagere med NaO^tBu under kationpulsene gjennom en mekanisme som ikke er direkte overflatemettet – det vil si reservoareffekten.

I Figur 68 b viser forskjell i vekstraten for $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ og $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Av disse vokser $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ raskest på grunn av reservoareffekten til filmen som dannes. Som nevnt dannes Na_2CO_3 ved reaksjon mellom NaO^tBu og CO_2 . Når vann pulses etter CO_2 -pulsene øker vekstraten litt. Det er to mulige forklaringer på dette. Vannpulsene kan gi flere aktive posisjoner på overflaten som NaO^tBu kan kjemisorbere på, eller vann lagres i filmen og gir en mild reservoareffekt. Begge alternativene kan forklare den observerte effekten.

For å gjøre reservoareffekten svakere kunne det være aktuelt å deponere filmene ved høyere temperatur. Alle natriumkarbonatfilmene i dette arbeidet ble deponert på 225 °C. Derfor, det å øke deponeringstemperaturen opp mot 300 °C ville kunne redusere nevnte effekter.

5.6 To-elementforløper for ALD

Énkrystalldiffraksjon av alle de sublimerede forbindelsene av to-elementforløperne viste at ingen av dem inneholdt litium. Forbindelsene må dermed ha dekomponert ved sublimering. Dette kan forklare hvorfor TGA av $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ damper ved høyere temperatur enn $\text{Co}(\text{acac})_2$. Ligning 5-1 foreslår hvordan $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ kan dekomponere.



Det var problematisk å fremstille énkrystaller av forbindelsene. Strukturen til de syntetiserte pulverne med nominell sammensetning $\text{LiCo}(\text{thd})_3$ og $\text{LiNi}(\text{thd})_3$ ble ikke løst. Siden de sublimerede som henholdsvis $\text{Co}(\text{thd})_2$ og $\text{Ni}(\text{thd})_2$ er det rimelig å anta at de også vil dekomponere i en ALD prosess. Videre er trolig strukturene til $\text{LiCo}(\text{thd})_3$ og $\text{LiNi}(\text{thd})_3$ ioniske på samme vis som $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ -strukturen. Ioniske bindingsforhold i strukturene til forløperne gjør at de neppe vil foreligge på molekylær form, og dermed er de ikke flyktige som sådanne, men vil dekomponere ved oppvarming. Hvis to-elementforløperne av litium og kobolt/nikkel for ALD skal utvikles må ligander som ikke danner ioniske strukturer, men molekylære strukturer velges. Forløperen kan likevel brukes for teknikker som ikke er avhengig av at den damper.

5.7 Krystallisering av MoO_3

Krystallisering av tynnfilmer av MoO_3 viste at det var mulig å fremstille fasen $\beta\text{-MoO}_3$ som tynnfilmer. Resultatene viser at faseovergangen fra amorf film til $\beta\text{-MoO}_3$ er en veldig treg reaksjon, og krystalliniteten øker med økende lengde av varmebehandlingen. Siden faseovergangen til $\beta\text{-MoO}_3$ er så vidt treg kan det argumenteres for at faseovergangen er en første ordens rekonstruktiv faseovergang med nukleasjon og vekst. Fra forsøk med RTP ble det funnet at oppvarmingshastigheten ikke spilte inn på krystalliseringen. Igjen indikerer dette at faktorene som bestemmer krystalliniteten til filmene er temperatur og tid.

For å fremstille β -MoO₃ i form av bulk prøver har prosedyren til nå vært å varmebehandle MoO₃·2H₂O ved 300 °C. Det er ikke mulig å si noe om hvordan krystalliseringstemperaturer mellom tynnfilmer og bulk er korrelert. Likevel er det tegn på at varmebehandling på 300 °C for bulk kan være for varmt hvis faseren β -MoO₃ skal fremstilles.

5.8 Elektrodetape

For reproducerbar elektrokjemisk karakterisering er kvaliteten på katodetapen avgjørende. Rutinene i forskningsgruppa for syntese av katodetape ga dårlig reproducerbarhet for molybdensystemet. I tillegg var det utilstrekkelig kontroll over tykkelsen til tapene og disse satt ofte fast i glassbegrene de ble syntetisert i. En ny metode ble derfor utviklet for fremstilling av elektrodetape for molybdensystemet.

Flere faktorer med den nye metoden gjorde den overlegen den gamle metoden. For eksempel ble tapen lagt på en strømvatager. Dette sikrer god elektronisk kontakt mellom tapen og strømvatageren. Videre ble tapen «doktorbladet», noe som sikret uniform og kontrollerbar tykkelse av tapene. Kanskje den viktige nye faktoren var bruk av turbo-røring og mortring av pulver. Dette sikrer at det aktive materiale og karbonet er blandet godt og homogent. Metoden var også lite tidskrevende og anbefales implementert for syntese av andre materialer.

5.9 Tilpassing av diffraksjonsdata for bulk og nanobelter av MoO₃

Tilpassing av diffraksjonsdata av nanobelter av MoO₃ viste seg å være vanskeligere enn først antatt. Rietveld-tilpassing med kraftig anisotropisk forbredning og stress ga ikke en tilfredsstillende tilpassing av diffraktogrammet. Utfordringene med tilpassingen ble i første omgang tilskrevet morfologien til nanobelte. Det ble antatt at den ultratynne retningen ga en så kraftig forbredning at toppen ble smurt utover flere grader 2θ ($\lambda = 0,50484 \text{ \AA}$). Problemet var at forbredningen ikke var forenelig med h , k , l avhengig forbredning og derfor vanskelig å tilpasse.

Bredden til toppene ga en indikasjon om hvilke retninger som påvirket av partikkelstørrelse. Figur 81 viser halvverdbredden til toppene og reflekser med bidrag fra kun én Millerindeks er markert. Fra denne figuren er det rimelig å anta at (001) er den ultratynne retningen til nanobelte, (010) er den andre korte retningen og (100) er den lange retningen. Retningene ble bekreftet med TEM-data fra Reinhard Nesper (Eidgenössische Technische Hochschule

Zürich), som tidligere har arbeidet nanobelter av MoO_3 i samarbeid med vår forskningsgruppe.

Forbredning og manglende reflekser ble bestemt til å stamme fra stablefeil og uorden i strukturen til nanobelte. Tilpassingen som ble gjort var tilfredsstillende og bedre enn tilpassingen med anisotropisk forbredning fra partikkelstørrelse og stress i strukturen. Likevel er nok ikke sannheten at all forbredning kommer fra stablefeil. Nanobelte er fortsatt nanopartikler og noe forbredning kommer trolig fra partikkelstørrelsen. Det er derfor trolig at nanobelte har forbredning av refleksene fra stablefeil, uorden, partikkelstørrelse og stress. En tilpassing hvor stablefeil, uorden, partikkelstørrelse og stress tilpasses samtidig vill vært ideelt, men per i dag finnes det ingen dataprogrammer for å gjøre alt dette samtidig.

Ved høye verdier for l ble det observert forbredning av noen reflekser for bulk MoO_3 . Forbredningen kunne ikke forklares med forbredning fra partikkelstørrelse eller stress i strukturen. Det er derfor mulig at denne forbredningen også kommer fra stablefeil i materialet. Dessverre var diffraktogrammet ikke av god nok kvalitet til mer detaljert analyse av stablefeil.

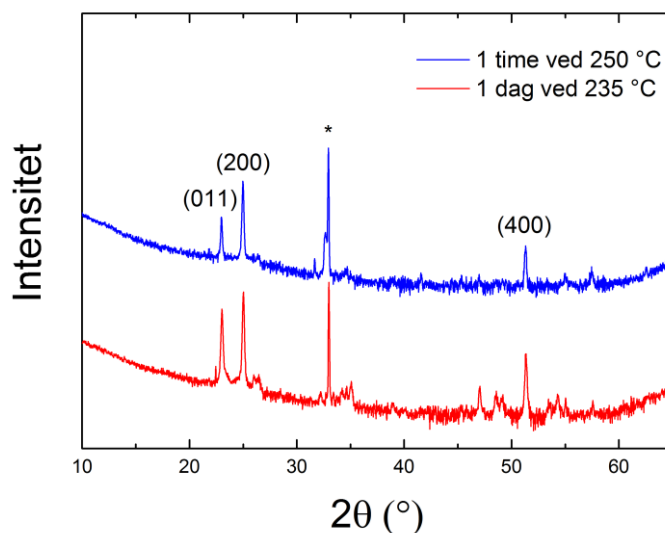
5.10 Elektrokjemiske karakterisering av MoO_3 og *in situ* batteritesting

Filmer, bulk og nanobelte ble karakterisert med tanke på elektrokjemiske egenskaper. CV-målinger viser store likhetstrekk for de ulike formene av molybden(VI)oksid. Alle forbindelser av $\alpha\text{-MoO}_3$ viste en irreversibel reaksjon ved 2,6 V under den første syklusen. Dette tyder på at noe litium blir lagret i strukturen. Dette stemmer godt overens med hva Nesper *et al.* har beskrevet i Ref. [144]. De rapporterer at litium blir irreversibelt fanget i materialet under den første syklusen og at den tilgjengelige mengden litium for Li_xMoO_3 er $0,1 < x < 1,5$.

I Figur 87 ble CV av to batterier av $\beta\text{-MoO}_3$ presentert og begge batteriene ble syklet mellom 1,0 og 4,0 V. Forskjellen mellom batteriene er hvor lenge filmene var varmebehandlet, henholdsvis én time ved 250 °C og én dag ved 235 °C. CV-kurvene er veldig ulike noe som indikerer store forskjeller i krystallinitet og involverte prosesser. Diffraktogrammer av de to relevante filmene deponert på silisium og deretter gitt tilsvarende varmebehandling er vist i Figur 96. Krystallstrukturen til filmene er definitivt den samme. Likevel er refleksene til filmen varmebehandlet i én dag mer intense ved høyere vinkel. De elektrokjemiske egenskapene til filmene viser store forskjeller. Filmen som er varmebehandlet i én dag har i

større grad reversible elektrokjemiske reaksjoner. Filmen har også kun en tydelig redoksreaksjon. Filmen som er varmebehandlet i én time derimot fremstår som elektrokjemisk lite aktiv.

Ut i fra den elektrokjemiske karakteriseringen, sammen med diffraksjonsmålingene, er det tydelig at krystalliseringen av β - MoO_3 er avhengig av varigheten for varmebehandlingen. Dette strider mot det som ble observert for varmebehandling av filmene i RTP. Likevel kan det sies ganske sikkert at krystalliseringen av β - MoO_3 er avhengig av lengden på varmebehandlingen og de elektrokjemiske egenskapene til β - MoO_3 er igjen avhengig av krystalliniteten til filmen.



Figur 96: Tynnfiler av MoO_3 varmebehandlet i RTP ved $250\text{ }^\circ\text{C}$ i én time og i rørovn ved $235\text{ }^\circ\text{C}$ i én dag. Indekserte reflekser fra β - MoO_3 . (*) markerer refleks fra silisiumsubstratet ($\text{Si}(100)$).

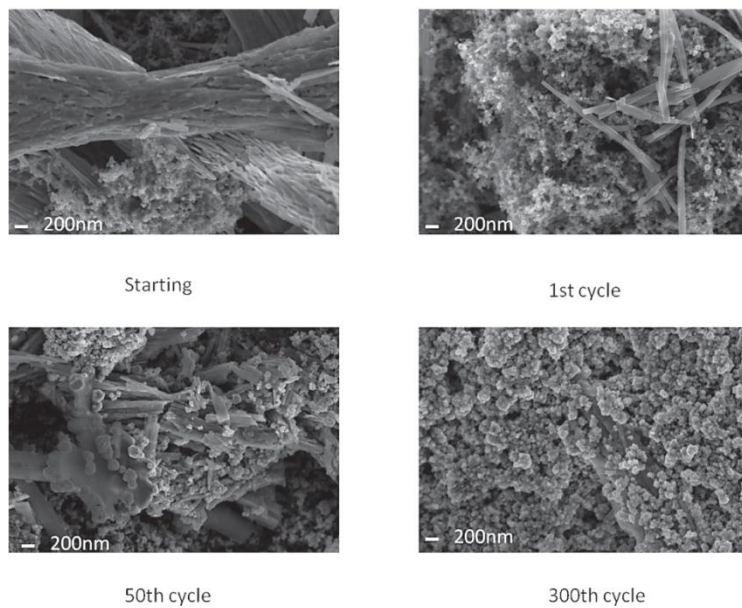
En effekt som er tydelig for både bulk, nanobelter og tynnfiler MoO_3 er at bredden til toppene i CV kurvene øker etter den første syklusen, se Figur 86 og Figur 88. Effekten er ikke ukjent for MoO_3 [144]. Når litium interkaleres ekspanderer materialet. Ekspansjonen fører til at materialet sprekker opp. Materialet sykles derfor i en amorf tilstand. Dette ble bekreftet i *in situ* synkrotroneksperimenter. At batteriet sykles i amorf tilstand forklarer hvorfor bredden på toppene øker. Fra *in situ* batteritestning ble det bekreftet at bulk MoO_3 starter overgangen til

amorft materiale allerede etter én syklus. Dette stemmer godt overens med rapportert litteratur.

I Figur 92 er *in situ* diffraksjonsdata av bulk MoO₃ presentert. Det mest iøynefallende er den enorme toppen mellom 5 og 10°. Denne toppen kommer fra battericellene. Bakgrunnen fra cellene gjorde utførelsen av eksperimentet vanskelig. I battericellen er det allerede aluminium, litium, separator og elektrolytt som reduserer intensiteten og sprer røntgenstrålen. Bakgrunnen fra battericellen skjulte derfor mange reflekser fra det aktive materiale som skulle studeres. (I parentes bemerkes at det dessverre oppstod problemer med diffraksjonsdetektoren underveis, slik at større deler av eksperimentene ble utført uten mulighet for diffraksjon; kun XAS).

Når litium interkaleres i molybden(VI)oksid øker lengden på *b*-aksen, se Figur 93. Refleksen forflytter seg mot lavere vinkel med om lag 0,9°. Dette tilsvarer 3,22 Å utvidelse langs *b*-aksen. Den ioniske radiusen til litium er 76 pm (se Tabell 1 i kapittel 1.4). Enhetscellen til strukturen øker altså med to ganger den ioniske diameteren til litium. Fra dette er det rimelig å anta at litium plasserer seg i lagene av MoO₆-oktaedere og ikke mellom som man ville forvente for lagdelte strukturer. Ut fra de resultatene fra dette arbeidet er det ikke mulig å trekke entydige konklusjoner Dette krever grundigere analyse og mer eksperimentelt arbeid.

Den store forskjellen mellom bulk og nanobelter av MoO₃ vises i Figur 90, hvor kapasiteten er plottet som funksjon av antall sykluser. Den initielle kapasiteten er sammenlignbar, men kapasiteten til nanobeltene stiger. Begge batteriene dør plutselig, etter 25 og 50 sykluser for henholdsvis bulk og nanobelte. Nesper *et al.* rapporterte en studie av nitrerte nanobelte av MoO₃ og forslo en mulig forklaring på hvorfor kapasiteten faller brått [98]. De gjorde *post mortem* analyse med SEM og EDX (energioppløst røntgenspektroskopi) og observerte at materiale ble deponert på nanobeltene under sykling, se Figur 97. Før sykling var nanobeltene agglomerater, men etter én syklus begynte agglomeratene å løses opp. Når agglomeratene ble løst opp ble nye overflater tilgjengelige og denne effekten gir økt kapasitet. Når laget på nanobeltene når en viss tykkelse, kan ikke litiumionene lenger bevege seg gjennom laget og kapasiteten faller. Dette arbeidet har ikke klart å tilføre noen ny innsikt i hvorfor kapasiteten til nanobeltene faller. Derfor står forklaringen til Nesper *et al.* fortsatt som den beste. Dog, dette arbeidet har tilført forskningsgruppen erfaring på *in situ* eksperimenter som vil brukes for å videre utforske dette interessante, men krevende materialet.



Figur 97: SEM-bilder fra *post mortem*-analyse av nitrerte MoO₃ nanobelter før sykling og etter 1, 50 og 300 sykluser. Bildet er hetnet fra Ref. [98].

6. Konklusjon

I denne masteroppgaven har det blitt utviklet nye ALD-prosesser for å deponere tynne filmer av katodematerialer for litium- og natriumionbatterier. Arbeidet har vært utført som en del av et større prosjekt for å utvikle mikrobatterier og strukturerte 3D-batterier. LiCoO_2 er et sentralt katodemateriale for litiumionbatterier. Imidlertid viser det seg at ALD-prosessen for deponering av Co_3O_4 var inkompatibel med alle kjente litiumprosesser. En mulig løsning var å bruke to-elementforløpere som inneholder både litium og kobolt. Ved metallorganisk syntese ble tre kandidater for deponering av LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}$) fremstilt. Strukturen til den nye forbindelsen $\text{LiCo}(\text{acac})_3$ ble bestemt ved énkrystalldiffraksjon. Ingen av de fremstilte forbindelsene ble funnet egnet for deponering med ALD da forbindelsene ikke består av molekylære enheter som sublimerer som en enhet.

Derimot har det vært mulig å utvikle en ny ALD-prosess for deponering av Na_xCoO_2 ved kombinasjon av NaO^tBu , H_2O , $\text{Co}(\text{thd})_2$ og O_3 som forløpere. Natriumforløperen (NaO^tBu) ble også funnet egnet for deponering av Na_2CO_3 med ALD. Veksten til tynne filmer ble undersøkt med *in situ* QCM og krystalliniteten med røntgendiffraksjon. Etter deponering foreligger filmene i Na-Co-O-systemet som Co_3O_4 og Na_2CO_3 . Varmebehandling av filmene i oksygenatmosfære er påkrevd for å konvertere filmene til det ønskede produktet, Na_xCoO_2 .

En ny metode er også blitt utviklet for å konvertere Na_xCoO_2 til LiCoO_2 gjennom gassfase ionebytting av natrium med litium med $\text{Li}(\text{thd})$. Røntgendiffraksjon viser at det endelige produktet har en enhetscelle tilsvarende det som er rapportert for LiCoO_2 . Den nye metoden kan ha et langt bredere anvendelsesområde enn kun for Na_xCoO_2 .

MoO_3 er et annet aktuelt katodemateriale hvor det foreligger utfordringer til reversibilitet og stabilitet. Molybden(VI)oksid foreligger som to polymorfe, $\alpha\text{-MoO}_3$ og $\beta\text{-MoO}_3$. Videre kan $\alpha\text{-MoO}_3$ fremstilles som nanomateriale i form av nanobelter. I denne oppgaven er det vist at faserene filmer av α - og $\beta\text{-MoO}_3$ kan fremstilles ved ALD og etterfølgende varmebehandling. *In situ* røntgendiffraksjon ble benyttet for å bestemme optimale betingelser for krystallisering av $\beta\text{-MoO}_3$.

Pulverrøntgendiffraktogrammene til MoO_3 som bulk og nanobelter viser signifikante forskjeller, som går utenfor hva som kan forklares ut fra anisotropisk forbredning av Bragg-

reflekser på grunn av partikkelstørrelsen til nanobelteene. Krystallstrukturen til α - MoO_3 er bygget opp av to-dimensjonale lag, stablet som alternerende lag (ABAB). I nanobelteene foreligger stablefeil, hvilket gir opphav til bredere reflekser, manglende reflekser og unormal profil på refleksene.

De elektrokjemiske prosessene for bruk av MoO_3 som katodemateriale er studert *in situ* med synkrotrondiffraksjon under galvanostatisk sykling. *In situ* diffraksjon og absorpsjonsspektroskopi (XAS) data målt ved SNBL, ESRF Grenoble, viser at redoksparet $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{4+}$ er aktivt under sykling i potensialvinduet 1,5 til 3,5 V. Strukturen til MoO_3 ble amorf etter kun få ut- og oppladningssykluser. XAS viser samme aktive redokspar for krystallinsk og amorf MoO_3 .

7. Videre arbeid

For å forstå hvorfor det ikke er mulig å deponere LiCoO_2 med ALD, kunne deponeringene blitt studert med *in situ* FTIR (fouriertransformert infrarød spektroskopi). Videre bør kjemisk analyse foretas på det dannede pulveret. Dette kan gi svar på hva mekanismen for dannelse av pulver, og dermed for hvorfor deponeringsreaksjonen ikke kan forløpe som ønsket. XPS (røntgenfotoelektron-spektroskopi) kunne brukes for å bestemme sammensetning og eventuelt oksidasjonstall for kobolt i pulveret.

Dette arbeidet er det første arbeidet på deponering av natriumholdige batterimaterialer med ALD og åpner for videre arbeid med utvikling av natriumbaserte 3D-batterier. Na_2CO_3 ble brukt som modellsystem for karakterisering av veksten, men vil mulig kunne brukes som faststoff elektrolytt. Material og batteriegenskapene til det deponerte Na_2CO_3 og NaCoO_2 burde bli bedre undersøkt. Na_2CO_3 ble karakterisert deponert ved kun en temperatur, så for å lage en komplett undersøkelse burde ALD-vinduet til systemet bli kartlagt.

Ionebytting gjennom gassfasereaksjoner bør studeres nærmere og i en langt mer generell omfang. Mekanismen kan studeres med *in situ*-teknikker som FTIR og massespektroskopi, supplert av kjemisk analyse og dybdeprofil for filmen som gjennomgår ionebytting. Kjemien bak forsøket er interessant og burde studeres nærmere. Li-ionebytting av andre materialer vil være aktuelt. Potensielt kan tilsvarende gassfase-induserte ionebyttinger være mulig mer generelt, såfremt det finnes en tilstrekkelig termodynamisk drivkraft og opprinnelig kation i filmen kan fordampe i form av et flyktig produkt.

Faserene filmer av $\beta\text{-MoO}_3$ ble fremstilt med ALD gjennom kontrollert varmebehandling av filmer deponert ved lavere temperaturer. Dette ble studert med *in situ* XRD, men mer informasjon om de strukturelle endringene vil kunne oppnås ved analyse med XAS for å studere koordinasjonen til molybden i strukturen.

Stablefeil og uorden i strukturen til nanobelter av MoO_3 er noe som bør utforskes videre. TEM vil kunne gi nyttig informasjon om stablefeil i materialet. Videre kan det undersøkes om det er stablefeil i bulk $\alpha\text{-MoO}_3$. Hvis det er 1 % stablefeil i materialet kan det oppdages med røntgendiffraksjon. Videre bør det avklares om strukturen til nanobelte endres gjennom nitridering. Slike nanobelte viser den beste syklingsstabiliteten. Det vil være viktig å avklare

om dette har noen sammenheng med stablefeil, som muligens kan være relatert til hvorledes litium tas opp mellom de to-dimensjonale lagene.

Denne oppgaven ga ingen svar på degraderingsmekanismen til MoO_3 . For å undersøke mekanismen videre må flere *in situ*-teknikker benyttes, trolig synkrotronbaserte metoder. Det bør settes fokus på å få laget gode modellforbindelser, dvs prøver der man kan ha håp om å identifisere en eller flere brikker av betydning for degradering.

Vedlegg A – Liste over kjemikalier

Tabell 22: Kjemikalier som ble brukt for deponering av tynnfilmer. LOT-nummere markert * betyr at flere tilsvarende kjemikalier er brukt.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Kobolt bis(2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptadionat) (Co(thd) ₂)	(CH(C ₆ H ₁₀ O) ₂) ₂ Co	Lilla pulver	99,9 %	Multivalent Laboratory, sublimert før bruk	13986-53-3	-
Litium 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptadionat (Li(thd))	(CH(C ₆ H ₁₀ O) ₂) Li	Hvitt pulver	98 %	Sigma-Aldrich	22441-13-0	02109JJV *
Litiumtertbutoksid (Li ^t Bu)	(CH ₃) ₃ COLi	Hvitt pulver	97 %	Sigma-Aldrich	1907-33-1	SHBC359 1V
Litiumtrimetylsianolat (LiTMSO)	(CH ₃) ₃ SiOLi	Oransje pulver	97 %	Sigma-Aldrich	2004-14-0	*
Litium bis(trimetylsilyl)amid (LiHMDS)	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ NLi	Oransje pulver	97 %	Sigma-Aldrich	4039-32-1	17996TM V
Natriumtertbutoksid (Na ^t Bu)	(CH ₃) ₃ CONa	Svak gul, pulver	97 %	Fluka	865-48-5	1062442
Molybdenheksekarbonyl	Mo(CO) ₆	Hvitt pulver	98 %	Sigma-Aldrich	13939-06-5	MKBG38 27V
Karbondioksid	CO ₂	Gass	99,5 %	AGA	124-38-9	-
Ionebyttet vann	H ₂ O	Væske	Type-2	Ionebyttet ved UiO	-	-
Oksygen	O ₂	Gass	99,9991 %	AGA	-	-
Ozon	O ₃	Gass		IN-USA AC-2025 ozongenerator, gir 14 v% O ₃ Schmidelin-Sirrco 5	-	-
Nitrogen	N ₂	Gass	99,9995 %	nitrogengenerator, gir >99,9995 % (N ₂ og Ar) før Mykrolis filter	-	-

Tabell 23: Kjemikalier som ble brukt for syntese av to-elementforløper. LOT-nummere markert * betyr at flere tilsvarende kjemikalier er brukt.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Kobolt(II)klorid	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Lilla pulver	99 %	ACS Merck	7791-13-1	B678639 106
Nikkel(II)klorid	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Grønt pulver	99,9 %	Sigma-Aldrich	7791-20-0	0001448222
Litiumhydroksid monohydrat	LiOH·H ₂ O	Hvitt pulver		Sigma-Aldrich	1310-66-3	1301890

Hthd	Hthd = 2,2,6,6-tetrametyl-3,5-heptadion	Klar væske	98 %	Sigma-Aldrich	1118-71-4	BCBF1290V*
Metanol	CH ₃ OH	Klar væske	99,9 %	VWR	67-56-1	12K140510*
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	Klar væske	99,1 %	VWR	64-17-5	*
Dietyleter	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	Klar væske	99,8 %	Sigma-Aldrich	60-29-7	SZBC1930V*
Tetrahydrofuran (thf)	C ₄ H ₈ O	Klar væske	99 %	VWR	109-99-9	10I020503*
Acetylaceton(acac)	CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	Klar væske	99 %	Sigma-Aldrich	123-54-6	STBD1208V

Tabell 24: Kjemikalier brukt for syntese av nanobelter av molybdenoksid.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Hydrogenperoksid (33 %)	H ₂ O ₂	Klar væske		VWR	7722-84	-
Metallisk molybden	Mo	Sort pulver	99,9 %	Sigma-Aldrich	7439-98-7	MKBC8437
Ammoniakk	NH ₃	Gass		AGA		

Tabell 25: Kjemikalier som ble brukt for syntese av MoO₃·2H₂O.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Natriummolybdat	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	Hvite krystaller	99,5 %	Merck's Reagenzien	10102-40-6	-
Amberlite Na+ form	IR120			Sigma-Aldrich	68441-33-8	MKBH8091 V

Tabell 26: Kjemikalier som ble brukt for syntese av katodetape. LOT-nummere markert * betyr at flere tilsvarende kjemikalier er brukt.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS-nummer	LOT-nummer
Molybden(VI)oksid)	MoO ₃	Blå-hvitt pulver	99,9 %	Merck's Reagenzien	1313-27-5	
1-metyl-2-pyrrolidinone (NMP)	C ₅ H ₉ NO	Klar væske	99,5 %	Sigma-Aldrich	872-50-4	STBB622 2
Karbon (SUPER C65 Carbon)	C	Svart pulver	< 5 ppm Fe	TIMCAL C-ENERGY		
Poly(vinylidene fluorid-co-heksafluoropropylen (HFP-PVDF)	(-CH ₂ CF ₂ -) _x [-CF ₂ CF(CF ₃)-] _y	Hvite pellets	-	Sigma-Aldrich	9011-17-0	MKBF795 6V
Poly(tetrafluoroetylen) (PVDF)	(CF ₂ CF ₂) _n	Hvite pellets	-	Sigma-Aldrich	9002-84-0	MKBF237 1V

Tabell 27: kjemikalier som ble brukt for batteripressing. LOT-nummere markert * betyr at flere tilsvarende kjemikalier er brukt.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS-	LOT-nummer
------	----------------	------	--------	-----------	------	------------

						nummer	
Litium heksafluorofosfat	LiPF ₆	Oransje pulver	99,9 %	Sigma- Aldrich	21324- 40-3	MKBH3901V	
Metallisk litium	Li	Metallisk grå rull	99,9 %	Sigma- Aldrich	7439-93- 2	SHBB1154V*	
Dimetylkarbonat	(CH ₃ O) ₂ CO	Klar væske	99 %	Merck	210-478- 4		
Etylenkarbonat	C ₃ H ₄ O ₃	Klare krystaller	99 %	Sigma- Aldrich	96-49-1	SHBB0563V	

Tabell 28: Kjemikalier for referanseprøver for røntgenabsorpsjospektroskopinmålinger.

Navn	Strukturformel	Form	Renhet	Produsent	CAS- nummer	LOT-nummer
Molybden(VI)oksid	MoO ₃	Blå- hvitt pulver	99,9 %	Merck's Reagenzien	1313-27- 5	
Molybden(IV)oksid	MoO ₂		99 %	Sigma- Aldrich	18868- 43-3	MKBD6007V

Vedlegg B – Liste over prøver deponert med ALD

Tabell 29: Liste over prøver fra deponeringer på ALD#1.

	Dato	Materiale	Temperatur (°C)	Substrat	Forløpere	Sykler
1397	21.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1398	22.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1399	22.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1400	23.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1401	23.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1402	26.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1403	26.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1404	27.11.2012	MoO3	180	Si + Stål	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000

Tabell 30: Liste over prøver fra deponeringer på ALD#1.

	Dato	Materiale	Temperatur (°C)	Substrat	Forløpere	Sykler	Ratio
1439	14.8.2013	Co3O4	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O	2000	
1440	15.8.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:4
1441	16.8.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:9
1442	20.8.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:19
1443	21.8.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:49
1444	22.8.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:99
1445	23.8.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:79
1446	12.9.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:4
1447	13.9.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:27
1448	14.9.2013	NaCoO2	250	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:27
1449	16.9.2013	NaCoO2	250	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:27
1450	17.9.2013	NaCoO2	250	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu + H2O	2000	1:34

Tabell 31: Liste over prøver fra deponeringer på ALD#1.

	Dato	Materiale	Temperatur (°C)	Substrat	Forløpere	Sykler
1001	9.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1002	10.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1003	11.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1004	11.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000

1005	12.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1006	12.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1007	12.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1008	14.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1009	17.12.2013	Al2O3	200	Si	TMA + H2O	500
1010	18.12.2013	Al2O3	200	Si	TMA + H2O	500
1011	19.12.2013	Al2O3	200	Si	TMA + H2O	500
1012	19.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1013	20.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1014	21.12.2013	MoO3	180	Ti + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1015	21.12.2013	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1016	22.12.2013	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1017	22.12.2013	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1018	23.12.2013	MoO3	180	Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	2000
1019	1.1.2014	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	1111
1020	2.1.2014	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	505
1021	2.1.2014	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	202
1022	3.1.2014	MoO3	180	Stål + Si	Mo(CO)6 + H2O + O3	353
1023	3.1.2014	Co3O4	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O	2000
1024	6.1.2014	Co3O4	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O	1000
1025	7.1.2014	Co3O4	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O	2000
1026	8.1.2014	NaCoO2	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu	4000
1027	9.1.2014	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	500
1028	9.1.2014	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	500
1029	10.1.2014	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	500
1030	10.1.2014	NaCoO2	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu	2000
1031	13.1.2014	NaCoO2	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu	2000
1032	14.1.2014	NaCoO2	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu	2000
1033	15.1.2014	NaCoO2	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + H2O + NaOtBu	2000
1034	16.1.2014	NaCoO2	250	Stål + Si	Co(thd)2 + O3 + NaOtBu	2000
1035	21.1.2014	Na2CO3	250	Stål + Si	NaOtBu + H2O + CO2	2000

Tabell 32: Liste over prøver fra deponeringer på ALD#2.

	Dato	Materiale	Temperatur (°C)	Substrat	Forløpere	Sykler
2001	18.3.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	2000
2002	18.3.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	2000
2003	19.3.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	2000
2004	19.3.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	2000
2005	20.3.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	2000
2006	21.3.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	2000
2007	22.3.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	2000

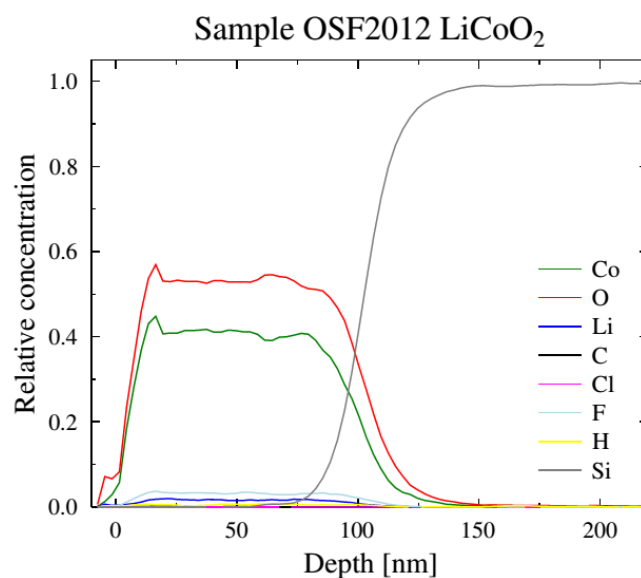
2008	22.3.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	2000
2009	3.4.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	2000
2010	4.4.2013	Co3O4	225	Carbon nanowire	Co(thd)2 + O3	2
2011	4.4.2013	Co3O4	225	Carbon nanowire	Co(thd)2 + O3	10
2012	4.4.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2013	4.4.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2014	6.4.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2015	7.4.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2016	7.5.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2017	8.5.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2018	9.5.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2019	10.5.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2020	10.5.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2021	11.5.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2022	12.5.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2023	13.5.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	4000
2024	14.5.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	4000
2025	14.5.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	4000
2026	15.5.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2027	16.5.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2028	18.5.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd) + H2O	4000
2029	19.5.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2030	20.5.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2031	31.5.2013	Co3O4	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3	4000
2032	1.6.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2033	1.6.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2034	2.6.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	4000
2035	2.6.2013	LiCo2 (OtBu)	225	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2036	3.6.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2037	3.6.2013	LiCo2 (OtBu)	285	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2038	4.6.2013	LiCo2 (OtBu)	185	Si + glass + stål	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2039	6.6.2013	Post-Li	225	OSF2025 AR2001(MnO2)	+ Li(OtBu)	100

2040	11.6.2013	Co ₃ O ₄	225	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2041	12.6.2013	Co ₃ O ₄	225	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2042	21.6.2013	Co ₃ O ₄	285	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2043	24.6.2013	Co ₃ O ₄	185	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2044	25.6.2013	Post-Li	225	OSF2031 + OSF2042 + OSF2044	Li(OtBu) + H ₂ O	500
2031	31.5.2013	Co ₃ O ₄	225	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2042	21.6.2013	Co ₃ O ₄	285	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2043	24.6.2013	Co ₃ O ₄	185	Si	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2045	26.6.2013	Post-Li	225	OSF2031 + OSF2042 + OSF2044	Li(OtBu) + H ₂ O	500
2046	27.6.2013	Post-Li	225	OSF2031 + OSF2042 + OSF2044	Li(OtBu) + H ₂ O	500
2047	25.7.2013	Co ₃ O ₄	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2048	26.7.2013	Co ₃ O ₄	285	Si + MgO + Al ₂ O ₃	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
				MgO	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
				Al ₂ O ₃	Co(thd) ₂ + O ₃	4000
2049	28.7.2013	Al ₂ O ₃	225	Si	TMA + H ₂ O	300
2050	29.7.2013	Al ₂ O ₃	225	Si	TMA + H ₂ O	300
2051	30.7.2013	Al ₂ O ₃	225	Si	TMA + H ₂ O	300
2052	30.7.2013	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + O ₃ + TMA + H ₂ O	4000+344
2053	31.7.2013	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + O ₃ + TMA + H ₂ O	2500+401
2054	1.8.2013	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + O ₃ + TMA + H ₂ O	2500+800
2055	2.8.2013	Co ₃ O ₄	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + (H ₂ O + O ₃)	4000
2056	5.8.2013	Co ₃ O ₄	225	Si	Co(thd) ₂ + (H ₂ O + O ₃)	1000
2057	6.8.2013	Co ₃ O ₄	225	Glass	Co(thd) ₂ + (H ₂ O + O ₃)	1000
2058	6.8.2013	Co ₃ O ₄	225	Glass	Co(thd) ₂ + O ₃	1000
2059	7.8.2013	Co ₃ O ₄	225	Glass	Co(thd) ₂ + H ₂ O	1000
2060	7.8.2013	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + O ₃ + TMA + H ₂ O	2500+800
2061	8.8.2013	Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃	225	Si + glass	Co(thd) ₂ + O ₃ + TMA + H ₂ O	2500+1200
2062	9.8.2013	Co ₃ O ₄	225	Si	Co(thd) ₂ + (H ₂ O + O ₃)	4000
2063	14.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041+ØSF2062)	Li(OtBu) + H ₂ O	10
2064	15.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062)	Li(OtBu) + H ₂ O	50
2065	16.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062 + ØSF2056)	Li(OtBu) + H ₂ O	100
2066	16.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062 + ØSF2056)	Li(OtBu) + H ₂ O	200
2067	19.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062 + ØSF2056)	Li(OtBu) + H ₂ O	300

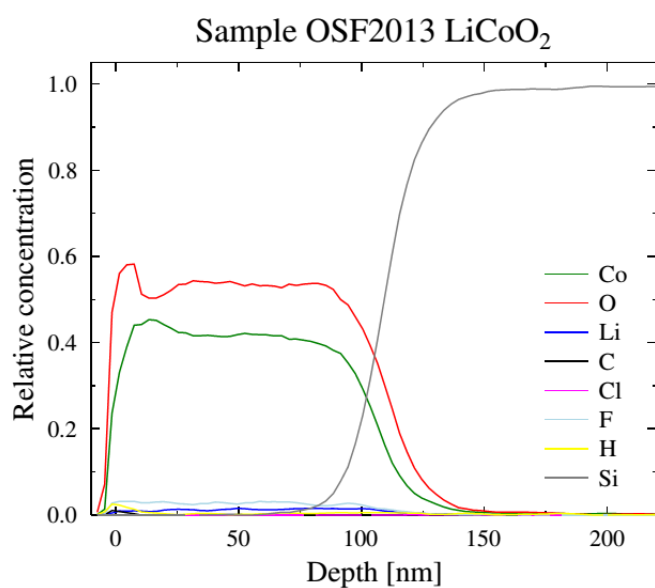
2068	20.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062 + ØSF2056)	Li(OtBu) + H2O	500
2069	21.8.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062 + ØSF2056)	Li(OtBu)	500
2070	2.9.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2071	2.9.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2072	3.9.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2073	3.9.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2074	3.9.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2075	4.9.2013	Co3O4	225	Si	Co(thd)2 + (H2O + O3)	4000
2076	4.9.2013	QCM LiCo2 (thd)	225	QCM	Co(thd)2 + O3 + Li(thd) + O3	810
2077	6.9.2013	QCM LiCo2 (thd)	225	QCM	Co(thd)2 + O3 + Li(thd) + O3	810
2078	9.9.2013	QCM LiCo2 (thd)	225	QCM	Co(thd)2 + O3 + Li(thd) + O3	410
2079	11.9.2013	QCM LiCo2 (OtBu)	225	QCM	Co(thd)2 + O3 + Li(OtBu) + H2O	4000
2080	13.11.2013	Co3O4	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3	4000
2081	14.11.2013	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2082	14.11.2013	LiCoO2 (TMSO)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + LiTMSO + H2O	4000
2083	18.11.2013	LiCo2 (thd)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + Li(thd)	500
2084	18.11.2013	LiCoO2 (TMSO)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + LiTMSO + H2O	4000
2085	19.11.2013	LiCoO2 (OtBu)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + LiOtBu	500
2086	19.11.2013	LiCoO2 (TMSO)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + LiTMSO + H2O	4000
2087	22.11.2013	LiSiOx (HMDS)	225	Si + glass	LiHMDS + O3	2000
2088	25.11.2013	LiSiOx (HMDS)	225	Si + glass	LiHMDS + O3	1000
2089	25.11.2013	LiCoO2 (HMDS)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + LiHMDS + H2O	4000
2090	26.11.2013	LiCoO2 (HMDS)	225	Si + glass	Co(thd)2 + O3 + LiHMDS + H2O	4000
2091	27.11.2013	Post-Li	225	Si (ØSF2041 + ØSF2062 + ØSF2056)	Li(OtBu) + O3	500
2092	14.12.2014	Al2O3	225	Si	TMA	300
2093	6.2.2014	Al2O3	225	Si	TMA + H2O	300
2094	6.2.2014	Na2CO3	225	Si	NaOtBu + H2O + CO2	1000
2095	9.2.2014	Na2CO3 QCM	225	QCM	NaOtBu + H2O + CO2	1
2096	10.2.2014	Na2CO3	225	Si	NaOtBu + H2O + CO2	1000
2097	11.2.2014	Na2CO3	225	Si	NaOtBu + H2O + CO2	1000

2098	12.2.2014	Na ₂ CO ₃	225	Glass + Si + α-Al ₂ O ₃ (0001)	NaOtBu + H ₂ O + CO ₂	5000
2099	14.3.2014	Na ₂ CO ₃	225	Si	NaOtBu + H ₂ O + CO ₂	1000
2100	17.3.2014	Al ₂ O ₃	225	Si	TMA + H ₂ O	500
2101	18.3.2014	Al ₂ O ₃	225	Si	TMA + H ₂ O	500
2102	19.3.2014	Na ₂ CO ₃	225	Si	NaOtBu + H ₂ O + CO ₂	1000
2103	20.3.2014	Na ₂ CO ₃	225	Si	NaOtBu + H ₂ O + CO ₂	1000
2104	20.3.2014	Na ₂ CO ₃ QCM	225	QCM	NaOtBu + H ₂ O + CO ₂	1

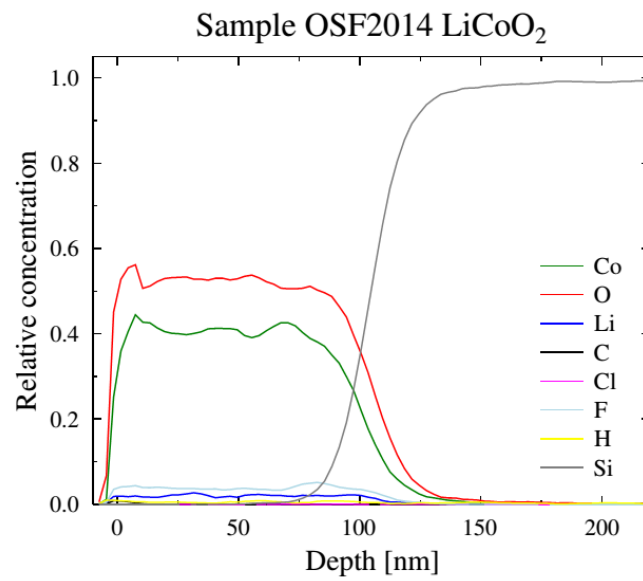
Vedlegg C – ToF-ERDA profiler



Figur 98: ToF-ERDA-profil av OSF2012. pulseforhold mellom litium og kobolt er 1: 99 og litiumpulsen er 15 sekunder lang.



Figur 99: ToF-ERDA-profil av OSF2012. pulseforhold mellom litium og kobolt er 1: 99 og litiumpulsen er 2 sekunder lang.



Figur 100: ToF-ERDA-profil av OSF2012. pulseforhold mellom litium og kobolt er 1: 49 og litimpulsen er 5 sekunder lang.

Vedlegg D – Krystallografisk data for LiCo(acac)₃

data report

Abstract

Introduction

Experimental

Synthesis and crystallization

Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1.

Results and discussion

Computing details

Data collection: *APEX2* v2013.6–2 (Bruker AXS); cell refinement: *APEX2* v2013.6–2 (Bruker AXS); data reduction: *SAINT* V8.32B (Bruker AXS Inc., 2013); program(s) used to solve structure: *APEX2* v2013.6–2 (Bruker AXS); program(s) used to refine structure: *SHELXL2013* (Sheldrick, 2013); molecular graphics: *Diamond* v3.2i (Brandenburg, 2012); software used to prepare material for publication: *enCIFer* v1.4 (CCDC, 2011).

References

NOT FOUND

catena-Poly[tris(acetylacetonato-κ²O,O')cobalt(II)]-μ-lithium(I)

Crystal data

C₁₅H₂₁CoLiO₆

M_r = 363.19

Trigonal, *R* $\bar{3}$ c:H

a = 16.3639 (12) Å

c = 11.0468 (8) Å

V = 2561.8 (4) Å³

Z = 6

F(000) = 1134

D_x = 1.413 Mg m⁻³

Mo *K*α radiation, λ = 0.71073 Å

μ = 1.03 mm⁻¹

T = 297 K

0.21 × 0.14 × 0.14 mm

Data collection

Fixed-chi goniometer

diffractometer

Radiation source: sealed X-ray tube

Detector resolution: 10.4167 pixels mm⁻¹

profile data from φ and ω scans

Absorption correction: multi-scan

SADABS V2012/1 (Bruker AXS Inc.)

T_{min} = ?, *T_{max}* = ?

3801 measured reflections

604 independent reflections

537 reflections with *I* > 2σ(*I*)

R_{int} = 0.021

θ_{max} = 26.7°, θ_{min} = 4.0°

h = -19→20

k = -20→16

l = -11→13

Refinement

Refinement on *F*²

Least-squares matrix: full

R[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.025

wR(*F*²) = 0.069

S = 1.08

604 reflections

64 parameters

0 restraints

Hydrogen site location: difference Fourier map

All H-atom parameters refined

w = 1/[σ²(*F_o*²) + (0.038*P*)² + 2.2825*P*]

where *P* = (*F_o*² + 2*F_c*²)/3

data report

$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$
 $\Delta\rho_{\max} = 0.31 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

$\Delta\rho_{\min} = -0.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
Li1	0.6667	0.3333	0.3333	0.0392 (15)	
Co1	0.6667	0.3333	0.0833	0.0296 (2)	
O1	0.55583 (8)	0.26520 (8)	0.20171 (10)	0.0376 (3)	
C1	0.48293 (10)	0.18509 (11)	0.18693 (13)	0.0362 (4)	
C2	0.46261 (14)	0.12928 (14)	0.0833	0.0416 (5)	
C3	0.41394 (15)	0.14988 (16)	0.29048 (19)	0.0523 (5)	
H1	0.4026 (18)	0.0693 (18)	0.0833	0.063 (8)*	
H2A	0.406 (4)	0.203 (4)	0.310 (5)	0.061 (17)*	0.56 (10)
H3A	0.445 (4)	0.140 (4)	0.360 (5)	0.071 (18)*	0.56 (10)
H4A	0.354 (4)	0.093 (3)	0.264 (4)	0.056 (17)*	0.56 (10)
H2B	0.365 (5)	0.167 (4)	0.271 (5)	0.047 (19)*	0.44 (10)
H3B	0.440 (4)	0.176 (4)	0.363 (5)	0.043 (17)*	0.44 (10)
H4B	0.384 (4)	0.077 (4)	0.303 (5)	0.045 (19)*	0.44 (10)

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Li1	0.048 (2)	0.048 (2)	0.022 (3)	0.0240 (12)	0.000	0.000
Co1	0.0343 (2)	0.0343 (2)	0.0201 (3)	0.01715 (12)	0.000	0.000
O1	0.0377 (6)	0.0415 (6)	0.0280 (6)	0.0156 (5)	0.0040 (5)	-0.0004 (4)
C1	0.0350 (8)	0.0396 (8)	0.0353 (8)	0.0197 (7)	0.0027 (6)	0.0048 (6)
C2	0.0365 (8)	0.0365 (8)	0.0427 (13)	0.0114 (10)	0.0013 (5)	-0.0013 (5)
C3	0.0458 (11)	0.0549 (12)	0.0472 (11)	0.0185 (10)	0.0133 (9)	0.0045 (9)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$) for (OSF-LiCoTHD-*fin_a*)

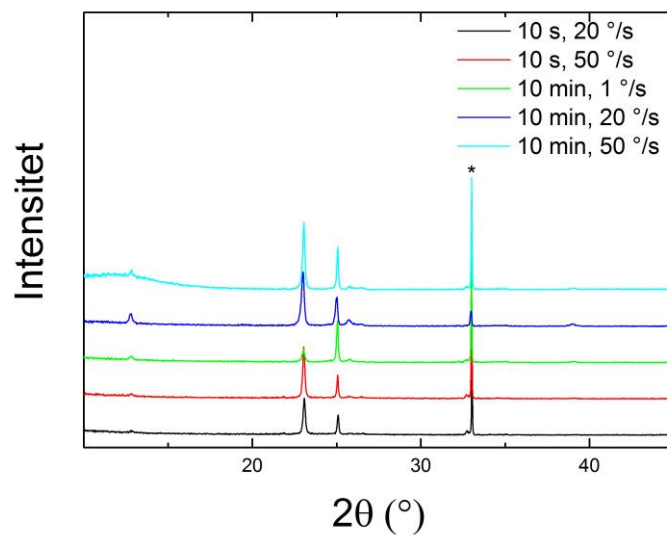
Li1—O1 ⁱ	2.1505 (11)	Co1—O1	2.0544 (11)
Li1—O1 ⁱⁱ	2.1505 (11)	Co1—O1 ^v	2.0545 (11)
Li1—O1	2.1505 (11)	Co1—O1 ^{vi}	2.0545 (11)
Li1—O1 ⁱⁱⁱ	2.1505 (11)	Co1—O1 ^{vii}	2.0545 (11)
Li1—O1 ^{iv}	2.1505 (11)	Co1—Li1 ^{viii}	2.7618 (2)
Li1—O1 ^v	2.1505 (11)	O1—C1	1.2666 (19)
Li1—Co1 ⁱⁱⁱ	2.7616 (2)	C1—C2	1.3966 (18)
Li1—Co1	2.7617 (2)	C1—C3	1.505 (2)
Co1—O1 ⁱ	2.0544 (11)	C2—C1 ^{viii}	1.3966 (18)
Co1—O1 ^{vi}	2.0544 (11)		
O1 ⁱ —Li1—O1 ⁱⁱ	180.0	O1 ^{vi} —Co1—O1 ^v	89.08 (6)
O1 ⁱ —Li1—O1	79.30 (4)	O1 ^v —Co1—O1 ^v	83.81 (5)

data report

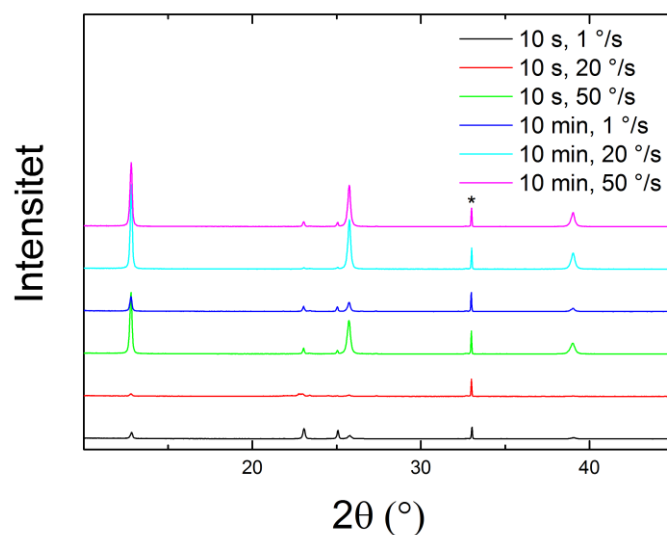
O1 ⁱⁱ —Li1—O1	100.70 (4)	O1 ⁱ —Co1—O1 ^{viii}	104.60 (6)
O1 ^{iv} —Li1—O1 ⁱⁱⁱ	100.70 (4)	O1 ^{vi} —Co1—O1 ^{vii}	83.81 (5)
O1 ⁱⁱ —Li1—O1 ⁱⁱⁱ	79.30 (4)	O1 ⁱ —Co1—O1 ^{vii}	89.08 (6)
O1 ⁱ —Li1—O1 ⁱⁱⁱ	180.0	O1 ^{vi} —Co1—O1 ^{vii}	168.37 (6)
O1 ^{iv} —Li1—O1 ^{iv}	100.70 (4)	O1 ⁱ —Co1—O1 ^{viii}	89.08 (6)
O1 ⁱⁱ —Li1—O1 ^{iv}	79.30 (4)	O1 ^{vi} —Co1—O1 ^{viii}	83.81 (5)
O1 ⁱ —Li1—O1 ^{iv}	100.70 (4)	O1 ⁱ —Co1—O1 ^{viii}	168.37 (6)
O1 ⁱⁱⁱ —Li1—O1 ^{iv}	79.30 (4)	O1 ^{vi} —Co1—O1 ^{viii}	104.61 (6)
O1 ⁱ —Li1—O1 ^v	79.30 (4)	O1 ^{vii} —Co1—O1 ^{viii}	83.81 (5)
O1 ⁱⁱ —Li1—O1 ^v	100.70 (4)	O1 ⁱ —Co1—Li1	50.47 (3)
O1 ⁱ —Li1—O1 ^v	79.30 (4)	O1 ^{vi} —Co1—Li1	129.53 (3)
O1 ⁱⁱⁱ —Li1—O1 ^v	100.70 (4)	O1 ⁱ —Co1—Li1	50.47 (3)
O1 ^{iv} —Li1—O1 ^v	180.00 (5)	O1 ^{vi} —Co1—Li1	50.47 (3)
O1 ⁱⁱ —Li1—Co1 ⁱⁱⁱ	132.54 (3)	O1 ^{vii} —Co1—Li1	129.53 (3)
O1 ⁱ —Li1—Co1 ⁱⁱⁱ	47.46 (3)	O1 ^{viii} —Co1—Li1	129.53 (3)
O1 ⁱⁱⁱ —Li1—Co1 ⁱⁱⁱ	132.54 (3)	O1 ⁱ —Co1—Li1 ^{vii}	129.53 (3)
O1 ^{iv} —Li1—Co1 ⁱⁱⁱ	47.46 (3)	O1 ^{vi} —Co1—Li1 ^{vii}	50.47 (3)
O1 ^v —Li1—Co1 ⁱⁱⁱ	132.54 (3)	O1 ^{vii} —Co1—Li1 ^{vii}	50.47 (3)
O1 ⁱⁱ —Li1—Co1	47.46 (3)	O1 ^{viii} —Co1—Li1 ^{vii}	50.47 (3)
O1 ⁱ —Li1—Co1	132.54 (3)	Li1—Co1—Li1 ^{vii}	180.0
O1 ⁱⁱⁱ —Li1—Co1	47.46 (3)	C1—O1—Co1	126.77 (10)
O1 ^{iv} —Li1—Co1	132.54 (3)	C1—O1—Li1	137.52 (10)
O1 ^v —Li1—Co1	47.46 (3)	Co1—O1—Li1	82.07 (4)
Co1 ⁱⁱⁱ —Li1—Co1	180.0	O1—C1—C2	125.13 (15)
O1 ^{iv} —Co1—O1 ^{vi}	168.37 (6)	O1—C1—C3	115.86 (15)
O1 ⁱ —Co1—O1	83.81 (5)	C2—C1—C3	119.00 (16)
O1 ^{vi} —Co1—O1	104.60 (6)	C1—C2—C1 ^{vii}	127.0 (2)
O1 ⁱ —Co1—O1 ^v	83.81 (5)		
Co1—O1—C1—C2	-2.8 (2)	Li1—O1—C1—C3	53.6 (2)
Li1—O1—C1—C2	-126.94 (13)	O1—C1—C2—C1 ^{vii}	1.54 (12)
Co1—O1—C1—C3	177.77 (12)	C3—C1—C2—C1 ^{vii}	-179.05 (17)

Symmetry codes: (i) $-y+1, x-y, z$; (ii) $y+1/3, -x+y+2/3, -z+2/3$; (iii) $-x+4/3, -y+2/3, -z+2/3$; (iv) $x-y+1/3, x-1/3, -z+2/3$; (v) $-x+y+1, -x+1, z$; (vi) $x-y+1/3, -y+2/3, -z+1/6$; (vii) $y+1/3, x-1/3, -z+1/6$; (viii) $-x+4/3, -x+y+2/3, -z+1/6$.

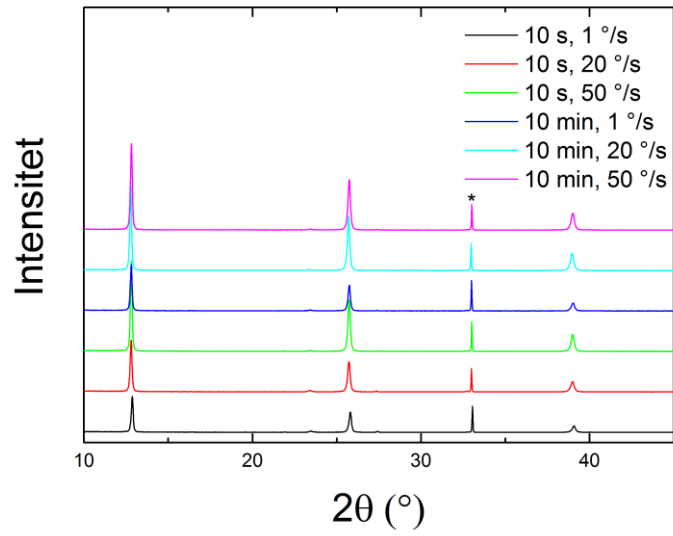
Vedlegg E – XRD av MoO₃ tynnfilm varmebehandlet i RTP



Figur 101: Oppvarming av MoO₃ tynnfilm er i RTP på 300 °C med ulike oppvarmingsrater. Indekserte reflekser er fra β-MoO₃. (*) markerer silisiumsubstratet (Si(100)).

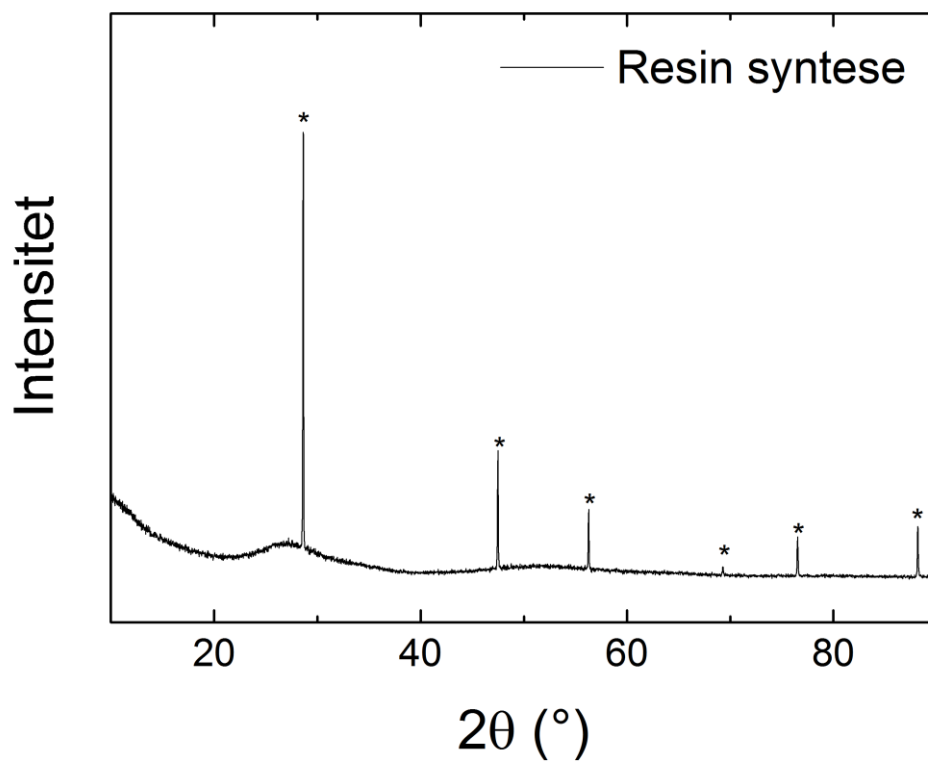


Figur 102: Oppvarming av MoO₃ tynnfilm er i RTP på 400 °C med ulike oppvarmingsrater. Indekserte reflekser er fra β-MoO₃. (*) markerer silisiumsubstratet (Si(100)).



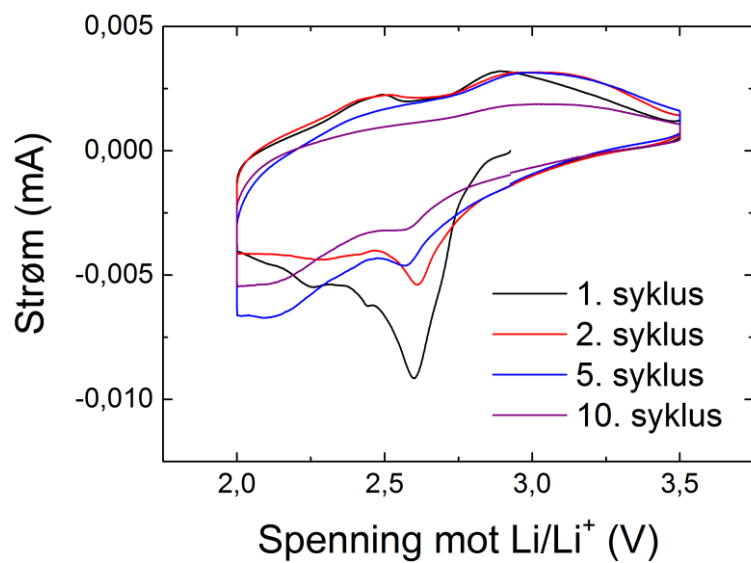
Figur 103: Oppvarming av MoO₃ tynnfilm er i RTP på 500 °C med ulike oppvarmingsrater. Indekserte reflekser er fra β-MoO₃. (*) markerer silisiumsubstratet (Si(100)).

Vedlegg F – Diffraktogram fra resinsyntese



Figur 104: Diffraktogram av pulver fra resinsyntese. (*) markerer topper fra silisiumstandard.

Vedlegg G – Batteritesing



Figur 105: Tynnfilm av β -MoO₃ syklet mellom 2 og 3,5 V. Filmen ble varmebehandlet på 235 °C i ett døgn.

Vedlegg H – Poster fra Kjemi Grand Prix

UiO Centre for Materials Science and Nanotechnology
University of Oslo

Atomic layer deposition of sodium cobalt oxide for use in 3D batteries
 by Ø. Fjellvåg, E. Østreg, V. Miikkulainen, H. Senstebj and O. Nilsen
oysteef@amm.uio.no

Motivation

Sodium cobalt oxide

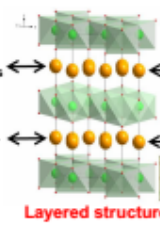
Batteries based on sodium ions rather than lithium have recently become highly interesting [1,2] as cheaper alternatives as rechargeable batteries.

Sodium cobalt oxide has a layered structure most suited for sodium insertion. It has also been proven to be thermoelectric and selected phases are also superconducting.

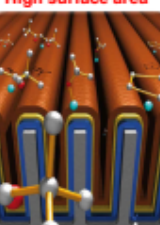
3D batteries

The concept of 3D batteries was first reported in 2007 [3] where the principle is to increase the surface area and thereby increase the power density and also the capacity of thin film batteries. Atomic Layer Deposition (ALD) is a technique well suited for deposition of thin films on complex structures and a technique which can realize such battery structures.

Sodium based materials have previously not been reported deposited by ALD. The present sodium cobalt oxides are the first reported materials for sodium based batteries by ALD, hopefully enabling cheaper 3D batteries.



Layered structure



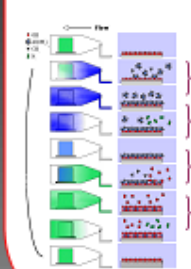
High surface area

Deposition of binary oxides

We have combined the binary processes of deposition of Co_2O_3 and Na_2O to obtain thin films of Na_xCoO_2 , using cobalt bis[2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionate] $[\text{Co}(\text{thd})_2]$ + ozone (O_3) and sodium tertbutoxide $[\text{Na}(\text{O}^t\text{Bu})]$ + H_2O as precursors. The process for depositing Co_2O_3 has previously been reported [4], while we have recently studied the deposition of sodium and other alkali metals compounds more extensively [5]. The principle behind ALD growth is summarized below.

Atomic Layer Deposition (ALD)

ALD is a chemical thin film deposition technique. ALD's characteristic features are the self-limiting growth, ability to coat uniformly on large areas and complex surface structures with good control of thickness and composition. A typical ALD process consists of:



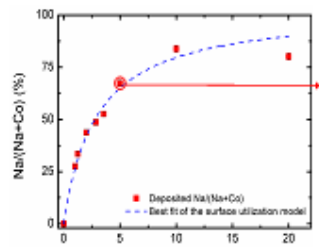
- The cation precursor is pulsed into the reaction chamber and react chemically with the surface to create the first monolayer.
- An inert gas is pulsed in order to purge the chamber, removing the unreacted precursor molecules.
- The anion precursor is pulsed to react chemically with the monolayer.
- An inert gas is pulsed again as purge.

This process is repeated as many times as required to obtain the desired film thickness.

The Na-Co-O system

We have optimized the combination of the two oxide processes for Co_2O_3 and Na_2O to obtain the correct stoichiometry of NaCoO_2 . Even though the correct stoichiometry is achieved, sodium carbonate (Na_2CO_3) is formed. Annealing is therefore required to obtain the desired NaCoO_2 . Results from combining the two oxide processes, and annealing to obtain the right phase are shown below.


Composition



Elemental composition of the samples versus the amount of pulsed sodium. It is possible to control the deposited stoichiometry of the samples. At very high sodium amounts, the system gets saturated.

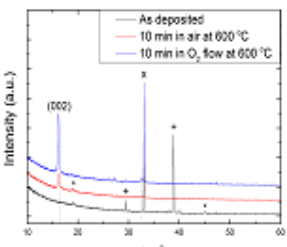
Samples

Samples deposited from a 1:19 pulsing ratio of Na:Co, result in a deposited stoichiometry of 2:1 which is converted to $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ upon annealing. Excess sodium is lost through the gas phase during annealing.



To obtain a 1:19 pulsing ratio of Na:Co, the sodium sub cycle was repeated 1 time and the cobalt sub cycle 19 times. The super cycle was repeated 100 times, giving a total of 2000 pulses.

Annealing




X-ray diffractogram of pristine and annealed NaCoO_2 samples annealed at 600°C in air and under O_2 flow. The gray dashed lines mark the position of the 002-reflections from $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$, the (*), (+) and (x) marks the position of reflections identified as Co_2O_3 , Na_2CO_3 and silicon respectively.

We have achieved:

- ✓ Thin films of sodium cobalt oxide using ALD and we are able to control the stoichiometry
- ✓ Thin films with the layered $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_2$ phase through annealing which is suitable for formation of batteries

References

[1] D. Kim, E. Lee, M. Slater, W. Lu, S. Rood and C. S. Johnson, *Electrochem. Commun.*, 2012, 18, 66-69.
 [2] M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23, 947-958.
 [3] Notken, P. H. L., Roozeboom, F., Niessen, R. A. H., & Baggetto, L. (2007). 3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries. *Advanced Materials*, 19, doi: 10.1002/adma.200702398
 [4] Klepper, K. B., Nilsen, O., & Fjellvåg, H. (2007). Growth of thin films of Co_3O_4 by atomic layer deposition. *Thin Solid Films*, 515, doi: 10.1016/j.tsf.2007.03.182
 [5] Østreg, E., Senstebj, H. H., Fjellvåg, Ø. S., Øien, S., Nilsen, O., Fjellvåg, H. to In preparation



Figur 106: Poster fra Kjemi Grand Prix.

Referanser

1. Vikström, H., S. Davidsson, and M. Höök, *Lithium availability and future production outlooks*. Applied Energy, 2013. **110**(0): p. 252-266.
2. Gordon B. Haxel, S.B., and Susan Mayfield. *Relative abundance of elements in the Earth's upper crust*. <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/> 2003 22.05.2014].
3. Landi, B.J., et al., *Carbon nanotubes for lithium ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(6): p. 638.
4. Kim, S.-W., et al., *Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2012. **2**(7): p. 710-721.
5. Aaltonen, T., et al., *ALD of Thin Films for All-Solid-State Lithium Ion Batteries*, in *ALD2010, 10th International Conference on Atomic Layer Deposition*. 2010: Seoul.
6. Agrawal, R.C. and G.P. Pandey, *Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(22): p. 223001.
7. Volta, A., *On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S.* Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1800. **90**: p. 403-431.
8. Chiesa, L. *A copper-zinc voltaic pile (Schema di una pila di Volta rame-zinco)*. http://en.wikipedia.org/wiki/File:Voltaic_pile.svg 2008 26.05.2014].
9. Daniell, J.F., *On Voltaic Combinations*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1836. **126**: p. 107-124.
10. Plante, G., *The Storage Of Electrical Energy (1859)*. 2008: Kessinger Publishing.
11. Daniel, C. and J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*. 2013: Wiley.
12. Whittingham, M.S., et al., *The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides*. Materials research bulletin, 1975. **10**(5): p. 363-371.
13. Mizushima, K., et al., *LiCoO₂ (0<x<-1): A new cathode material for batteries of high energy density*. Materials Research Bulletin, 1980. **15**(6): p. 783-789.
14. Goodenough, J.B., K. Mizushima, and T. Takeda, *Solid-Solution Oxides for Storage-Battery Electrodes*. Japanese Journal of Applied Physics, 1980. **19**(S3): p. 305.
15. Goodenough, J. and K.-S. Park, *The Li-ion rechargeable battery: a perspective*. Journal of the American Chemical Society, 2013. **135**(4): p. 1167-1176.
16. Doeff, M., *Battery battery Cathodes battery cathode*, in *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, R. Meyers, Editor. 2012, Springer New York. p. 708-739.
17. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*. 1984: Pergamon Press.
18. Yabuuchi, N., et al., *P2-type Na(x)[Fe(1/2)Mn(1/2)]O₂ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries*. Nat Mater, 2012. **11**(6): p. 512-7.
19. Vetter, J., et al., *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2005. **147**(1-2): p. 269-281.

-
20. Oudenhoven, J.F.M., L. Baggetto, and P.H.L. Notten, *All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts*. *Advanced Energy Materials*, 2011. **1**(1): p. 10-33.
 21. Linden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries*. 2002: McGraw-Hill.
 22. Notten, P.H.L., et al., *3-D Integrated All-Solid-State Rechargeable Batteries*. *Advanced Materials*, 2007. **19**.
 23. Chebiam, R.V., et al., *Comparison of the chemical stability of the high energy density cathodes of lithium-ion batteries*. *Electrochemistry Communications*, 2001. **3**(11): p. 624-627.
 24. Kemp, J. and P. Cox, *Electronic structure of LiCoO₂ and related materials; photoemission studies*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1990.
 25. Xi, Q., et al., *The preparation of LiCoO₂ nanoplates via a hydrothermal process and the investigation of their electrochemical behavior at high rates*. *Nanotechnology*, 2009. **20**(11): p. 115608.
 26. MinKi, J., J. Sookyung, and C. Jaephil, *High power LiCoO₂ cathode materials with ultra energy density for Li-ion cells*. *Electrochemistry Communications*, 2010. **12**.
 27. Mizuno, Y., et al., *Electrospinning Synthesis of Wire-Structured LiCoO₂ for Electrode Materials of High-Power Li-Ion Batteries*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(19): p. 10774-10780.
 28. Porthault, H., et al., *Raman study of the spinel-to-layered phase transformation in sol-gel LiCoO₂ cathode powders as a function of the post-annealing temperature*. *Vibrational Spectroscopy*, 2012. **62**(0): p. 152-158.
 29. Scott, I., et al., *Ultrathin coatings on nano-LiCoO₂ for Li-ion vehicular applications*. *Nano letters*, 2011. **11**(2): p. 414-418.
 30. Antaya, M., et al., *Preparation and characterization of LiCoO₂ thin films by laser ablation deposition*. *Journal of the ...*, 1993.
 31. Xia, H., et al., *Electrochemical Behavior and Li Diffusion Study of LiCoO₂ Thin Film Electrodes Prepared by PLD*. 2007.
 32. Bates, J., et al., *Preferred orientation of polycrystalline LiCoO₂ films*. *Journal of The ...*, 2000.
 33. Chunhua, C., et al., *Morphology control of thin LiCoO₂ films fabricated using the electrostatic spray deposition (ESD) technique*. *Journal of Materials Chemistry*, 1996. **6**.
 34. Li, G. and J. Zhang, *Synthesis of nano-sized lithium cobalt oxide via a sol-gel method*. *Applied Surface Science*, 2012. **258**(19): p. 7612-7616.
 35. Katsui, H., et al., *Preparation of Li-Co-O film by metal organic chemical vapor deposition*. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2013. **121**(May): p. 406-410.
 36. Katsui, H. and T. Goto, *Epitaxial growth of (104)- and (018)-oriented LiCoO₂ films on MgO single crystals prepared by chemical vapor deposition*. *Surface and Coatings Technology*, 2013. **218**(0): p. 57-61.
 37. Donders, M.E., et al., *Atomic Layer Deposition of LiCoO₂ Thin-Film Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Micro-Batteries*. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013. **160**.

-
38. Donders, M.E., et al., *Remote Plasma Atomic Layer Deposition of Thin Films of Electrochemically Active LiCoO₂*. ECS Transactions, 2011. **41**(2): p. 321-330.
 39. Klepper, K.B., O. Nilsen, and H. Fjellvåg, *Epitaxial growth of cobalt oxide by atomic layer deposition*. Journal of Crystal Growth, 2007. **307**.
 40. Lie, M., et al., *Growth of iron cobalt oxides by atomic layer deposition*. Dalton Transactions, 2008: p. 253-259.
 41. Klepper, K.B., O. Nilsen, and H. Fjellvåg, *Growth of thin films of Co₃O₄ by atomic layer deposition*. Thin Solid Films, 2007. **515**.
 42. Seim, H., et al., *Growth of LaCoO₃ thin films from β-diketonate precursors*. Applied Surface Science, 1997. **112**(0): p. 243-250.
 43. Rooth, M., E. Lindahl, and A. Hårsta, *Atomic Layer Deposition of Co₃O₄ Thin Films Using a CoI₂/O₂ Precursor Combination*. Chemical Vapor Deposition, 2006. **12**(4): p. 209-213.
 44. Donders, M.E., et al., *Remote Plasma Atomic Layer Deposition of Co₃O₄ Thin Films*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**.
 45. Diskus, M., O. Nilsen, and H. Fjellvåg, *Thin Films of Cobalt Oxide Deposited on High Aspect Ratio Supports by Atomic Layer Deposition*. Chemical Vapor Deposition, 2011. **17**(4-6): p. 135-140.
 46. Backman, L.B., et al., *Effect of support and calcination on the properties of cobalt catalysts prepared by gas phase deposition*. Applied Catalysis A: General, 2000. **191**(1-2): p. 55-68.
 47. Backman, L.B., et al., *The interaction of cobalt species with alumina on Co/Al₂O₃ catalysts prepared by atomic layer deposition*. Applied Catalysis A: General, 2009. **360**(2): p. 183-191.
 48. Rautiainen, A., et al., *Preparation of silica-supported cobalt catalysts through chemisorption of cobalt(ii) and cobalt(iii) acetylacetonate*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2002. **4**(11): p. 2466-2472.
 49. Backman, L.B., et al., *A novel Co/SiO₂ catalyst for hydrogenation*. Catalysis Today, 1998. **43**(1-2): p. 11-19.
 50. Backman, L.B., et al., *Characterisation of Co/SiO₂ catalysts prepared from Co(acac)₃ by gas phase deposition*. Applied Catalysis A: General, 2001. **208**(1-2): p. 223-234.
 51. Milt, V.G., E.A. Lombardo, and M.A. Ulla, *Stability of cobalt supported on ZrO₂ catalysts for methane combustion*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **37**(1): p. 63-73.
 52. Milt, V.G., M.A. Ulla, and E.A. Lombardo, *Cobalt-containing catalysts for the high-temperature combustion of methane*. Catalysis Letters, 2000. **65**(1-3): p. 67-73.
 53. Milt, V.G., M.A. Ulla, and E.A. Lombardo, *Zirconia-Supported Cobalt as a Catalyst for Methane Combustion*. Journal of Catalysis, 2001. **200**(2): p. 241-249.
 54. Puurunen, R.L., T.A. Zeelie, and A.O.I. Krause, *Cobalt(III) Acetylacetonate Chemisorbed on Aluminum-Nitride-Modified Silica: Characteristics and Hydroformylation Activity*. Catalysis Letters, 2002. **83**(1-2): p. 27-32.
 55. Putkonen, M., et al., *Atomic layer deposition of lithium containing thin films*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(46): p. 8767-8771.
-

-
56. Jani, H.m.l.i., et al., *Study of amorphous lithium silicate thin films grown by atomic layer deposition*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2012. **30**.
 57. Ruud, A., et al., *New lithium precursor for atomic layer deposition*, in *BALD2014*. 2014: Helsinki.
 58. Miikkulainen, V., et al., *Atomic Layer Deposition of Spinel Lithium Manganese Oxide by Film-Body-Controlled Lithium Incorporation for Thin-Film Lithium-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **118**(2): p. 1258-1268.
 59. Miia, M., et al., *Atomic Layer Deposition of LiF Thin Films from Lithd, Mg(thd) 2 , and TiF 4 Precursors*. Chemistry of Materials, 2013. **25**.
 60. Hamalainen, J., et al., *Lithium Phosphate Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, 2012. **159**.
 61. Miikkulainen, V., et al., *Atomic layer deposition of LixTiyOz thin films*. RSC Advances, 2013. **3**(20): p. 7537-7542.
 62. Aaltonen, T., et al., *Atomic Layer Deposition of Li2O-Al2O3 Thin Films*. Chemistry of Materials, 2011. **23**(21): p. 4669-4675.
 63. Liu, J., et al., *Atomic Layer Deposition of Lithium Tantalate Solid-State Electrolytes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(39): p. 20260-20267.
 64. Østreng, E., et al., *Atomic layer deposition of lithium nitride and carbonate using lithium silylamide*. RSC Advances, 2012. **2**(15): p. 6315-6322.
 65. Østreng, E., et al., *Atomic layer deposition of ferroelectric LiNbO3*. Journal of Materials Chemistry C, 2013. **1**(27): p. 4283-4290.
 66. Comstock, D.J. and J.W. Elam, *Mechanistic Study of Lithium Aluminum Oxide Atomic Layer Deposition*. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. **117**(4): p. 1677-1683.
 67. Berthelot, R., D. Carlier, and C. Delmas, *Electrochemical investigation of the P2-NaxCoO2 phase diagram*. Nat Mater, 2011. **10**(1): p. 74-80.
 68. Komaba, S., et al., *Electrochemical intercalation activity of layered NaCrO2 vs. LiCrO2*. Electrochemistry Communications, 2010. **12**(3): p. 355-358.
 69. Braconnier, J.J., C. Delmas, and P. Hagenmuller, *Etude par desintercalation electrochimique des systemes NaxCrO2 et NaxNiO2*. Materials Research Bulletin, 1982. **17**(8): p. 993-1000.
 70. Kim, D., et al., *Layered Na[Ni1/3Fe1/3Mn1/3]O2 cathodes for Na-ion battery application*. Electrochemistry Communications, 2012. **18**(0): p. 66-69.
 71. Jian, Z., et al., *Carbon coated Na3V2(PO4)3 as novel electrode material for sodium ion batteries*. Electrochemistry Communications, 2012. **14**(1): p. 86-89.
 72. Qian, J., et al., *Nanosized Na4Fe(CN)6/C Composite as a Low-Cost and High-Rate Cathode Material for Sodium-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2012. **2**(4): p. 410-414.
 73. Kawabe, Y., et al., *Synthesis and electrode performance of carbon coated Na2FePO4F for rechargeable Na batteries*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(11): p. 1225-1228.
 74. Ma, X., H. Chen, and G. Ceder, *Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO2*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(12): p. A1307-A1312.

-
75. Nose, M., et al., *Na₄Co₃(PO₄)₂P₂O₇: A novel storage material for sodium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2013. **234**(0): p. 175-179.
 76. Palomares, V., et al., *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(3): p. 5884-5901.
 77. Lynn, J.W., et al., *Structure and dynamics of superconducting CoO₂ hydrate and its unhydrated analog*. Physical Review B, 2003. **68**(21): p. 214516.
 78. Rai, A.K., et al., *Electrochemical properties of Na_xCoO₂ (x~0.71) cathode for rechargeable sodium-ion batteries*. Ceramics International, 2014. **40**(1, Part B): p. 2411-2417.
 79. Brinks, P., et al., *Achieving chemical stability in thermoelectric Na_xCoO₂ thin films*. RSC Advances, 2012. **2**(14): p. 6023-6027.
 80. Schwarzkopf, J., et al., *Strain-induced phase transitions in epitaxial NaNbO₃ thin films grown by metal-organic chemical vapour deposition*. Journal of Applied Crystallography, 2012. **45**(5): p. 1015-1023.
 81. Horikiri, F., et al., *Formation of substrates having piezoelectric thin films and manufacture of piezoelectric thin-film devices*. 2014, Hitachi Metals, Ltd., Japan . p. 12pp.
 82. Michael, D.S., et al., *Sodium-Ion Batteries*. Advanced Functional Materials, 2013. **23**.
 83. Østreng, E., et al., *Atomic Layer Deposition of Sodium and Potassium Oxides: Evaluation of Precursors and Deposition of Thin Films*. Manuskript 2014.
 84. Sønsteby, H.H., et al., *Thin Films of NaNbO₃ and KNbO₃ by Atomic Layer Deposition*. Manuskript, 2014.
 85. Tey, S.L., et al., *Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of [Li(H₂O)M(N₂H₃CO₂)₃].0.5H₂O (M = Co, Ni) as Single Precursors to LiMO₂ Battery Materials*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(6): p. 1587-1594.
 86. Boyle, T.J., et al., *A Novel Family of Structurally Characterized Lithium Cobalt Double Aryloxides and the Nanoparticles and Thin Films Generated Therefrom*. Chemistry of Materials, 2003. **15**(20): p. 3903-3912.
 87. Li, L., et al., *Synthesis of Submicrometer-Sized Electrochemically Active Lithium Cobalt Oxide via a Polymer Precursor*. Advanced Materials, 2005. **17**(8): p. 984-988.
 88. Navulla, A., et al., *Volatile Single-Source Molecular Precursor for the Lithium Ion Battery Cathode*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(13): p. 5762-5765.
 89. Xiaobao, L., M. Ghezai, and R.P. Douglas, *Sodium tris(acetylacetonato-κ²O, O')cobalt(II)*. Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online, 2003. **59**.
 90. Parise, J.B., et al., *β-MoO₃ produced from a novel freeze drying route*. Journal of Solid State Chemistry, 1991. **93**(1): p. 193-201.
 91. Mizushima, T., et al., *Synthesis of β-MoO₃ through evaporation of HNO₃-added molybdic acid solution and its catalytic performance in partial oxidation of methanol*. Applied Catalysis A: General, 2007. **326**(1): p. 106-112.
 92. Kihlberg, L., *The structural chemistry of the higher molybdenum oxides*. 1963, Uppsala: Almqvist & Wiksells. S. 471-495 : fig.
-

-
93. Campanella, L. and G. Pistoia, *MoO₃: A New Electrode Material for Nonaqueous Secondary Battery Applications*. Journal of The Electrochemical Society, 1971. **118**(12): p. 1905-1908.
 94. Dampier, F.W., *The Cathodic Behavior of CuS, MoO₃, and MnO₂ in Lithium Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1974. **121**(5): p. 656-660.
 95. Besenhard, J.O. and R. Schöllhorn, *The discharge reaction mechanism of the MoO₃ electrode in organic electrolytes*. Journal of Power Sources, 1976. **1**(3): p. 267-276.
 96. Greta, R.P., et al., *One-Step Synthesis of Submicrometer Fibers of MoO₃*. Chemistry of Materials, 2004. **16**.
 97. Reddy, C.V.S., et al., *Characterization of MoO₃ nanobelt cathode for Li-battery applications*. Applied Physics A, 2007. **89**.
 98. Xiao-Jun, W., et al., *Ammonolyzed MoO₃ Nanobelts as Novel Cathode Material of Rechargeable Li-Ion Batteries*. Advanced Energy Materials, 2013. **3**.
 99. Gesheva, K.A. and T. Ivanova, *A Low-Temperature Atmospheric Pressure CVD Process for Growing Thin Films of MoO₃ and MoO₃-WO₃ for Electrochromic Device Applications*. Chemical Vapor Deposition, 2006. **12**(4): p. 231-238.
 100. Chibane, L., *Development of molybdenum trioxide (MoO₃) by spin coating method for photovoltaic application*. Journal of materials science and engineering, 2013. **3**(7): p. 418.
 101. Buono-Core, G.E., et al., *Synthesis and characterization of thin molybdenum oxide films prepared from molybdenum dioxo tropolonate precursors by photochemical metal-organic deposition (PMOD) and its evaluation as ammonia gas sensors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014. **387**(0): p. 21-27.
 102. Pandeewari, R. and B.G. Jeyaprakash, *Nanostructured α -MoO₃ thin film as a highly selective TMA sensor*. Biosensors and Bioelectronics, 2014. **53**(0): p. 182-186.
 103. Martínez, H.M., et al., *The Effect of Substrate Temperature on the Optical Properties of MoO₃ Nano-crystals Prepared Using Spray Pyrolysis*. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 2013. **26**(7): p. 2485-2488.
 104. Diaz, D., et al., *Incorporation of Li in MoO₃ thin films grown by evaporation with a CO₂ laser*. physica status solidi (c), 2007. **4**.
 105. Gershinsky, G., et al., *Electrochemical and Spectroscopic Analysis of Mg²⁺ Intercalation into Thin Film Electrodes of Layered Oxides: V₂O₅ and MoO₃*. Langmuir, 2013. **29**(34): p. 10964-10972.
 106. Simchi, H., et al., *Characterization of reactively sputtered molybdenum oxide films for solar cell application*. Journal of Applied Physics, 2013. **114**(1): p. -.
 107. Senthilkumar, R. and G. Ravi, *Structural, compositional and morphological studies of thermally evaporated MoO₃ thin films*. AIP Conference Proceedings, 2014. **1591**(1): p. 944-945.
 108. Diskus, M., O. Nilsen, and H. Fjellvåg, *Growth of thin films of molybdenum oxide by atomic layer deposition*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(3): p. 705-710.
 109. Miikkulainen, V., M. Suvanto, and T.A. Pakkanen, *Atomic Layer Deposition of Molybdenum Nitride from Bis(tert-butylimido)-bis(dimethylamido)molybdenum and Ammonia onto Several Types of Substrate Materials with Equal Growth per Cycle*. Chemistry of Materials, 2006. **19**(2): p. 263-269.

-
110. West, W.C., et al., *Fabrication and testing of all solid-state microscale lithium batteries for microspacecraft applications*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2002. **12**(1): p. 58.
 111. Wang, C., et al., *C-MEMS for the Manufacture of 3D Microbatteries*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2004. **7**(11): p. A435.
 112. Yoon, J., et al., *Study on structure and electrochemical properties of carbon-coated monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ using synchrotron based in situ X-ray diffraction and absorption*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **569**(0): p. 76-81.
 113. Zhou, Y.-N., et al., *Phase transition behavior of NaCrO_2 during sodium extraction studied by synchrotron-based X-ray diffraction and absorption spectroscopy*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(37): p. 11130-11134.
 114. Grønneberg, T., *Kjemien stemmer : kjemi 2 gunnbok : studiespesialiserende utdanningsprogram på vg3*. Kjemien stemmer. 2008, [Oslo]: Cappelen. 260 s.
 115. Aydinol, M.K. and G. Ceder, *First-principles prediction of insertion potentials in Li-Mn oxides for secondary Li batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 1997. **144**(11): p. 3832-3835.
 116. Srinivasan, V., *Batteries for Vehicular Applications*.
 117. Garcia, B., J. Farcy, and J. Pereira-Ramos..., *Electrochemical properties of low temperature crystallized LiCoO_2* . Journal of The ..., 1997.
 118. Gandrud, K.B., et al., *High-performing iron phosphate for enhanced lithium ion solid state batteries as grown by atomic layer deposition*. Journal of Materials Chemistry, 2013. **1**(32): p. 9054-9059.
 119. Chen-Wiegart, Y.-c.K., et al., *3D analysis of a $\text{LiCoO}_2\text{-Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ Li-ion battery positive electrode using x-ray nano-tomography*. Electrochemistry Communications, 2013. **28**(0): p. 127-130.
 120. Lee, M.-J., et al., *High Performance LiMn_2O_4 Cathode Materials Grown with Epitaxial Layered Nanostructure for Li-Ion Batteries*. Nano Letters, 2014. **14**(2): p. 993-999.
 121. Zhong, Q., et al., *Synthesis and Electrochemistry of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$* . Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(1): p. 205-213.
 122. Park, M., et al., *A review of conduction phenomena in Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2010. **195**(24): p. 7904-7929.
 123. Miikkulainen, V., et al., *Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends*. Journal of Applied Physics, 2013. **113**(2): p. -.
 124. Streetman, B.G. and S.K. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*. 2006: Pearson Prentice Hall.
 125. Rontgen, W.C., *On a New Kind of Rays*. Science 1896. **3**(227).
 126. Coolidge, W.D., *A powerful Röntgen ray tube with a pure electron discharge*. Phys. Rev. , 1914. **2**(409).
 127. Als-Nielsen, J. and D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*. 2011: Wiley.
 128. Laue, M.v., *Röntgenstrahl-Interferenzen*. J. W. Edwards: p. pp. 375.
 129. Bragg, W.L., *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal*. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1912. **17**(43).
-

-
130. Dinnebier, R.E. and S.J.L. Billinge, *Powder Diffraction: Theory and Practice*. 2008: Royal Society of Chemistry.
131. Ewald, P.P., *The Theory of the Interference of Röntgen Rays in Crystals*. Phys. Z. , 1913. **14**(465).
132. Moram, M.A. and M.E. Vickers, *X-ray diffraction of III-nitrides*. Reports on Progress in Physics, 2009. **72**(3): p. 036502.
133. Yano, J. and V.K. Yachandra, *X-ray absorption spectroscopy*. Photosynth Res, 2009. **102**(2-3): p. 241-54.
134. Ortega, R., et al., *X-ray absorption spectroscopy of biological samples. A tutorial*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012. **27**(12): p. 2054.
135. Jalilehvand, F. *X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)*. <http://www.chem.ucalgary.ca/research/groups/faridehj/xas.pdf> - 22.5.2014.
136. Sajavaara, T. *Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis, ToF-ERDA*. <https://www.jyu.fi/fysiikka/en/research/accelerator/abasedmat/research/characterizations/tof-erda> - 22.05.2014.
137. Ellern, J., R. Ragsdale, and R. Allen..., *Hexacoordinate Complexes of Bis (2, 4-Pentanedionato) Cobalt (II):[Bis (Acetylacetonato) Cobalt (II)]*. Inorganic Syntheses, 1968.
138. Vee, I., *Fluorholdige hybridmaterialer med atomlagsavsetting: Syntese og karakterisering*. 2012, Oslo.
139. Navulla, A., et al., *Volatile single-source molecular precursor for the lithium ion battery cathode*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(13): p. 5762-5765.
140. Cotton, F.A. and R.C. Elder, *Crystal Structure of Tetrameric Cobalt(II) Acetylacetonate*. Inorganic Chemistry, 1965. **4**(8): p. 1145-1151.
141. Cotton, F.A. and J.J. Wise, *The Crystal and Molecular Structure of Bis (2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) nickel (II)*. Inorganic Chemistry, 1966. **5**(7): p. 1200-1207.
142. Shao-Horn, Y., et al., *Structural Characterization of Layered LiMnO₂ Electrodes by Electron Diffraction and Lattice Imaging*. Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(7): p. 2404-2412.
143. Hartwell, G.E. and T.L. Brown, *The Mass Spectra of Lithiomethyltrimethylsilane and Lithium t-Butoxide*. Inorganic Chemistry, 1966. **5**(7): p. 1257-1259.
144. Spahr, M.E., et al., *Electrochemical insertion of lithium, sodium, and magnesium in molybdenum(VI) oxide*. Journal of Power Sources, 1995. **54**(2): p. 346-351.

Figurliste

Figur 1: Mengde av de ulike elementene i jordskorpen. Figur er hentet fra Ref. [2].....	2
Figur 2: Spenning og kapasitet for ulike elektrodematerialer for a) litiumionbatterier (anode- og katodematerialer er angitt) og b) natriumionbatterier mot henholdsvis Li/Li^+ og Na/Na^+ . Merk at natriummateriale har lavere potensial enn litiummateriale. Figur a) er hentet fra Ref. [3] og figur b) er fra Ref. [4].	3
Figur 3: En strukturert overflate gir høyere effektivt overflateareal på samme område, sammenlignet med en jevn overflate. Den strukturerte overflaten gir et 3D-batteri høyere spesifikk energi på samme område («footprint») som et tynnfilm batteri. Figuren er hentet fra Ref. [5].	4
Figur 4: Volumetrisk og gravimetrisk energitetthet for ulike batteriteknologier. Figuren er inspirert fra Ref. [6].....	4
Figur 5: Skisse av Voltasøylen. Sink og kobberplater er pakket med fuktet papp mellom lagene, noe som gir funksjon som separator og elektrolytt. Figuren er hentet fra Ref. [8].....	5
Figur 6: Skisse av Daniellcellen. Anoden er en bit av sink og katoden er av kobber. Saltbroen transporterer ioner mellom løsningene og elektronene går i den ytre kretsen.	6
Figur 7: Strukturen til TiS_2 sett langs b-aksen. Titan befinner seg i oktaedre av svovel. Oktaederene deler kanter og ligger som plater i a-b-planet. Litiumioner vil interkaleres i rommet mellom TiS_2 -lagene.	8
Figur 8: Skisse av et litiumionbatteri med katode av LiCoO_2 og anode av grafitt. Figuren er hentet fra [15].	9
Figur 9: Krystallstrukturen til a) LiCoO_2 , b) LiMn_2O_4 og c) LiFePO_4 . Figuren er hentet fra Ref. [16].	10
Figur 10: Sammenligning mellom kapasitet og spenning (mot Na/Na^+) for ulike natriumkatoder med lagdelt struktur. LiFePO_4 og LiMn_2O_4 (mot Li/Li^+) er inkludert for å sammenligne. Figuren er hentet fra Ref. [18].	12
Figur 11: Skjematisk skisse av et tynnfilm batteri. LiCoO_2 er katode og LiPON er elektrolytt. Substratet er typisk alumina, kvarts, glass eller silisium.....	14
Figur 12: Et av designene Notten <i>et al.</i> introduserte for 3D-batterier. Overflatearealet til silisiumsubstratet er økt ved å etse med Reactive Ion Etching (RIE). Tynnfilm batteriet får dermed mye større overflate på samme grunnflate. Figur hentet fra [22].....	14
Figur 13: HT- LiCoO_2 -strukturen sett langs (110)-planet. Litium og kobolt okkuperer oktaederhull i alternerende lag av tettpakkede oksygenplan.	15
Figur 14: Sammenligning av kapasiteten til bulk, nanopartikler og Al_2O_3 belagte nanopartikler av LiCoO_2 . Figuren er hentet fra Ref. [29].	16
Figur 15: Kapasiteten til filmer med sammensetningen $\text{Li}_{1,2}\text{CoO}_{3,5}$ (øverst) og $\text{Li}_{3,3}\text{CoO}_{7,8}$ (nederst). Figuren er hentet fra Ref. [37].....	17
Figur 16: QCM-masseendring for hundre sykluser av LiAlO_x med ulike andel LiOH sykluser.	20
Figur 17: Kapasiteten til $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ og $\text{O3-Na}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ som funksjon av antall sykluser. Figuren er hentet fra Ref. [18].	21
Figur 18: CV-kurve for Na_xCoO_2 sykklet mellom 2,0 og 3,5 V. Figuren er hentet fra Ref. [78].	22
Figur 19: Den molekylære strukturen til $\text{LiMn}_2(\text{thd})_5$. Figuren er hentet fra Ref.[88].	23

Figur 20: Strukturen til α -MoO ₃ sett langs a) b-aksen, b) a-aksen og c) c-aksen.	24
Figur 21: Strukturen til β -MoO ₃ sett langs a) c-aksen og b) a-aksen.	24
Figur 22: SEM-bilde av MoO ₃ nanofiber syntetiser gjennom en solvotermal synteserute med H ₂ O som løsemiddel. Bildet er hentet fra Ref. [96].	25
Figur 23: Skjematisk diagram av nitreringen av α -MoO ₃ nanobelter. Figuren er hentet fra Ref. [98].	26
Figur 24: Tverrsnittbilde av 70 nm molybdennitridfilm på et kvartssubstrat med en strukturert overflate. Filmen er deponert ved 280 °C. og figuren er hentet fra Ref. [109].	27
Figur 25: Søylar av karbon laget ved pyrolyse av fotoresist. Mønstret er laget med litografiske metoder. Figuren er hentet fra Ref. [111].	28
Figur 26: <i>In situ</i> XRD av utlading av Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ på C/20. Figuren er hentet fra Ref. [112].	29
Figur 27: Absorpsjonsmåling av K-kanten til krom. Spekteret viser for utladet (x = 0), halvt ladet (x = 0,25) og fullt ladet (x = 0,5) Na _{x-1} CrO ₂ , og referanseprøver (Cr ₂ O ₃ , CrO ₂ og CrO ₃). Figuren er hentet fra Ref. [113].	30
Figur 28: Spenning som kan hentes ut fra Daniellcellen, en elektrokjemisk celle med sink og kobber som elektroder.	35
Figur 29: GS-kurver av LiCoO ₂ ved ulike C-rater. Figuren er hentet fra Ref. [26].	38
Figur 30: CV-kurve av et batteri med LiCoO ₂ som katode og metallisk litium som anode. Figur hentet fra Ref. [117].	39
Figur 31: Kapasiteten til en tynnfilm av V ₂ O ₅ deponert med ALD syklet mot litium med en rate på 120 C. Figuren er hentet fra Ref. [118].	40
Figur 32: Sammenligning av utladningskurver for LiFePO ₄ , LiMn ₂ O ₄ og NMC (LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂). Figuren er hentet fra Ref. [16].	43
Figur 33: Energidiagram for et litiumionbatteri.	44
Figur 34: Periodesystem hvor grunnstoffer som er deponert med ALD er markert. Figur hentet fra Ref.[123].	45
Figur 35: Skjematisk illustrasjon av en ALD-syklus. I steg (<i>Step</i>) 1a reagerer forløperen (i gassfase) med overflaten (faststoff), og i steg 1b fjernes ureagert forløper. I steg 2b reagerer den andre forløperen med overflaten, og i steg 2b fjernes igjen ureagert forløper. Figur hentet fra Ref. [123].	46
Figur 36: Illustrasjon av hvordan to subsykluser kan settes sammen til en supersyklus for å deponere tertiære forbindelser med ALD.	47
Figur 37: a) Skjematisk skisse av hvordan en RTP kan konstrueres. b) Typisk varmeprofil for varmebehandling av en prøve i RTP.	48
Figur 38: a) viser strålingen som blir sendt ut fra et røntgenrør, og de karakteristiske linjene, K _{α} og K _{β} , er markert. b) viser elektroner fra L- og M-skallet kan relaxere når et kjerneelektron blir slått løs og gir henholdsvis K _{α} og K _{β} . Figuren er hentet fra Ref. [127].	50
Figur 39: Illustrasjon av geometrien for å utlede Bragglikningen. Figur hentet fra Ref.[130].	52
Figur 40: Grafisk illustrasjon av Ewaldsfæren. Figuren er hentet fra Ref.[127].	54
Figur 41: Skisse av hvordan det resiproke rom ser ut for en énkrySTALLINSK tynnfilm. Figuren er hentet fra Ref. [132].	55
Figur 42: Diffraktometer i Bragg-Brentano oppsett.	57
Figur 43: Områdene i et XAS-spektrum. Figuren er hentet fra Ref. [135].	60
Figur 44: Skjematisk skisse av et TOF-ERDA oppsett. Figur hentet fra Ref. [136].	61

Figur 45: Skjematisk skisse av linsesystemet og elektronbanene for et skannende elektronmikroskop.....	62
Figur 46: Skjematisk skisse av sublimator og kjølefelle.....	65
Figur 47: Skisse av QCM-krystall, holdere, PLO monitor og datalogger. Figuren er hentet fra Ref. [138].	68
Figur 48: Bilder av utstyr fra <i>in situ</i> eksperiment. a) <i>in situ</i> 2016 knappebatteri og holder for batteriet. Kobberringen gir elektronisk kontakt med anodedelen av batteriet og den store aluminiumskiven gir elektronisk kontakt med katodedelen. b) <i>in situ</i> batteri montert i batteriholderen. c) batteriholder montert på strålelinjen. d) batteriholder montert på strålelinjen. Den svarte platen foran batteriene er XRD-detektoren.	71
Figur 49: Diffraktogram (XRD) av er omtrent 85 nm tykk (OSF2031) laget fra $\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3$ ved 225 °C. De indekserte toppene markerer Co_3O_4 -fasen (romgruppe Fd-3m). (*) markerer refleks fra substratet (Si(100)). Skalaen for intensitet er logaritmisk.	74
Figur 50: Plot av XRR-opptak for OSF2031 og simulert tilpassing. Prøven ble laget fra $\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3$ ved 225 °C. Parametere fra tilpassing er gitt i Tabell 11.	74
Figur 51: Deponering med pulver. Li(thd) ble brukt som forløper med et pulseforhold på 1:19 mot kobolt (OSF2015).	76
Figur 52: ToF-ERDA dybdeprofil av OSF2039. Prøven, Co_3O_4 deponert på 225 °C, ble post-litert med 100 sykluser $\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$ på 225 °C.....	78
Figur 53: a) QCM av $99x(\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3) + (\text{Li(thd)} + \text{O}_3)$. b) QCM av $20x(99x(\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3) + (\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O})) + 200x(9x(\text{Co(thd)}_2 + \text{O}_3) + (\text{LiO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}))$. De to ulike delene av QCM-målingen er markert i figuren.	79
Figur 54: a) Fibere på OSF2007. Li(thd) ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:9. Bildet er zoomet x10 000. b) Fibere på OSF2015. Li(thd) ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:19. Bildet er zoomet x10 000.....	80
Figur 55: a) Fibere på OSF2029. LiO^tBu ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:99. Bildet er zoomet x10 000. b) Fibere på OSF2086. LiTMSO ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:99. Bildet er zoomet x10 000.....	81
Figur 56: Fibere på OSF2090. LiHMDS ble brukt som litiumforløper, og pulseforhold mellom litium og kobolt subsyklusene var 1:99. Bildet er zoomet x10 000.	81
Figur 57: XRD av deponeringer som ga pulver for ulike forløpere, Li(thd) (OSF2007), LiHMDS (OSF2090), LiTMSO (OSF2086) og LiO^tBu (OSF2029). (hkl) toppene som er markert er fra spinell Co_3O_4 , (*) markerer topp fra substratet.	82
Figur 58: XRD av deponering av LiCoO_2 med LiO^tBu (OSF2029) med pulver og hvor pulver er tørket av.....	83
Figur 59: TGA av Co(acac)_2 , LiCo(acac)_3 og LiCo(acac)_3 vasket i thf.	84
Figur 60: Ni(thd)_2 sett langs a-aksen. Nikkel har plankvadratisk orientering av thd-gruppene rundt seg. Hvert nikkelatom er koordinert til to thd-grupper.	86
Figur 61: a) LiCo(acac)_3 langs c-aksen, b) enhetscelle for LiCo(acac)_3	86
Figur 62 Sammensetning av Na-Co-O prøver fra XRF deponert med ALD. Sammensetningen passer bra med en eksponentiell tilpasning.	88
Figur 63: XRD av som deponert og varmebehandlede NaCoO_2 prøver. Varmebehandlingen ble gjort på 600 °C i luft og i oksygenatmosfære. (*) symboliserer refleks fra Co_3O_4 , (+) symboliserer refleks fra Na_2CO_3 og (X) symboliserer refleks fra Si(001).	89

Figur 64: Varmebehandling av $\text{Na}_{2,06}\text{CoO}_2$ i RTP med forskjellig tid og atmosfære. (*) markerer topp fra substratet. Den merkelige bakgrunnen for noen av prøvene kommer trolig fra prøveholderen.	90
Figur 65: a) SEM bilde av OSF1442 som deponert. EDS viste at de hvite partiklene inneholdt mye natrium, karbon og oksygen. b) SEM bilde av OSF1442 varmebehandlet på 600 °C i 10 minutter. EDS viste at de hvite partiklene inneholdt my natrium, karbon og oksygen.....	91
Figur 66: Røntgendiffraktogram av NaCoO_2 før og etter ionebytting med Li(thd) i ALD-reaktor. Toppen rett over 16° kommer fra Na_xCoO_2 -fasen, mens toppen ved 19° er fra LiCoO_2	92
Figur 67: SEM bilde av ionebyttet film. De hvite partiklene på overflaten er Na_2CO_3	93
Figur 68: a) vekstrate for Na_2CO_3 som en funksjon av NaO^tBu pulselengden. Figuren viser NaO^tBu pulset sammen med 1) H_2O og CO_2 2) CO_2 og H_2O 3) CO_2 4) H_2O . b) vekstrate som funksjon av lengden på vannpulsen. Figuren viser følgende sekvenser av anionpulser: 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 3) H_2O	95
Figur 69: a) vekstrate som funksjon av lengden på CO_2 -puls. Figuren viser følgende pulsesekvenser av anionpulser: 1) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ 2) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 3) CO_2 . b) vekstrate som funksjon av purgelengden for de ulike forløperne. Pulsesekvens for purgesekvensene: $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (0,5s + 0,5s + 5s).....	96
Figur 70: Figuren viser QCM-opptak av $\text{NaO}^t\text{Bu} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (0,5s + 1s + 0,5s + 2,5s + 5s + 2s).	96
Figur 71: Varmebehandling av amorfe MoO_3 -tynnfilm ved 300 °C (oppvarmingshastighet 50 °C/s) og 500 °C (20 °C/s) i 10 minutter. Indeksene markerer Braggreflekser fra de respektive fasene. $\beta\text{-MoO}_3$ filmen har noen reflekser fra $\alpha\text{-MoO}_3$ (angitt i henhold til romgruppe Pnma) og de mest tydelige er markert (+) og (x). (*) markerer topp fra silisiumsubstratet, Si(100).	98
Figur 72: <i>I situ</i> diffraksjonsstudie under oppvarming av MoO_3 tynnfilm fra 250 til 652 °C. Refleksene på 22,8° og 24,9 ° er $\beta\text{-MoO}_3$, mens refleksjonen på 25,2 ° er $\alpha\text{-MoO}_3$. Merk at ved høyre temperatur blir toppene flyttet mot lavere vinkel (forventet ved termisk ekspansjon). .	99
Figur 73: Oppvarming av amorf MoO_3 tynnfilm fra 220 til 250 °C. Refleksjonen som vokser frem er (011)-refleksjonen til $\beta\text{-MoO}_3$	100
Figur 74: Tynnfilm av MoO_3 varmet på 235 °C i 1 og 10 dager og én time på 250 °C. Refleksene som er indeksert er fra $\beta\text{-MoO}_3$. (*) markerer silisiumsubstratet, Si(100).	101
Figur 75: Røntgendiffraktogram av amorf $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varmet i oksygenatmosfære på 300 °C i én time. De indekserte og topper markert «o» er fra $\beta\text{-MoO}_3$. Topper fra $\alpha\text{-MoO}_3$ er markert.	102
Figur 76: Varmebehandling av $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ varmet i 12 timer, 36 timer og 30 dager. De indekserte refleksene og toppene markert «o» er fra $\beta\text{-MoO}_3$. Reflekser fra $\alpha\text{-MoO}_3$ er markert.	102
Figur 77: SEM-bilde av nanobelter. Angitt målestokk på 5 μm (venstre) og 500 nm til (høyre).	103
Figur 78: Diffraktogram av nanobelter i refleksjonsgeometri. Refleksene som indeksert er fra $\alpha\text{-MoO}_3$ (P nma). Opptaket er gjort med molybdenstråling ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$).	104
Figur 79: Figurene viser målt diffraktogram, tilpassing og forskjellen mellom målt og tilpasset diffraktogram for bulk $\alpha\text{-MoO}_3$ ($\lambda = 0,50566 \text{ \AA}$).	105

Figur 80: a) og b) sammenligning av SXRD-data for bulk α -MoO ₃ og nanobelter. c) og d) observert, beregnet og differanseprofil for Rietveld-tilpassing av SXRD data for nanobelter ($\lambda = 0,50484 \text{ \AA}$).	106
Figur 81: FWHM (full bredde ved halv maksimum) av reflekser som ikke overlappet for SXRD-opptak av MoO ₃ nanobelter. Linjene er funnet ved linærregresjon. Den stiplede linjen forslår et mulig stigningsstall da det kun er ett koordinat.	107
Figur 82: a) og b) modellerte diffraktogrammer av α -MoO ₃ uten stablefeil (markert ABAB) og med tilfeldig stablefeil (markert ABBABBAA). c) modellerte diffraktogrammer med (c-shift 0,5) og uten (c-shift 0,6) forskyvningsmodell av lagene langs b-aksen.....	108
Figur 83: Målt diffraktogram av nanobelter av α -MoO ₃ , tilpasning med stablefeil og forskyvningsmodell, og forskjell mellom tilpasning og målt diffraktogram.	109
Figur 84: Katodetape syntetisert etter Metode 1. Tapen ligger i en glasskål.	110
Figur 85: Bilde av katodetape hvor pulver ble mortret før turbo-røring (nede) og hvor pulver ikke ble mortret (oppe). Tapene ble doktorbladet til samme tykkelse.	111
Figur 86: Tynnfilm av α -MoO ₃ syklet mellom a) 1 og 4 V b) 1,5 og 3,5 V c) 1,5 og 3,5 V og d) 2,5 og 3,5 V. Filmene ble varmebehandlet på 500 °C i 10 minutter.	113
Figur 87: Tynnfilm av β -MoO ₃ syklet mellom a) 1 og 4 V (filmen ble varmebehandlet på 235 °C i ett døgn) og b) 1 og 4 V (filmen ble varmebehandlet på 250 °C i én time).	114
Figur 88: CV-kurver for bulk α -MoO ₃ for syklus a) 1, 5 og 10, og b) 112, 113 og 114, og nanobelter for syklus c) 1 og 2, og d) 112 og 116.....	115
Figur 89: Galvanostatisk sykling av bulk α -MoO ₃ for første syklus og syklus nummer 100.116	116
Figur 90: Kapasitet for bulk α -MoO ₃ og nanobelter som funksjon av antall sykluser.	116
Figur 91: Absorpsjonsmålinger for et batteri med bulk α -MoO ₃ syklet mellom 1,5 og 3,5 V. Rød graf markerer batteriet før sykling, blå markerer utladet batteri og grønn markerer oppladet batteri etter én syklus.....	117
Figur 92: a) diffraktogram for batteriet med bulk α -MoO ₃ katode som ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V ($\lambda = 0,506 \text{ \AA}$). b) GV av batteriet med bulk α -MoO ₃ katode som ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V.	118
Figur 93: Nærbilde av (020)-refleksjonen til MoO ₃ (Pnma) for et batteri med bulk α -MoO ₃ som ble syklet mellom 1,5 og 3,5 V. Den røde streken markerer forflyttingen til refleksjonen ($\lambda = 0,506 \text{ \AA}$).	118
Figur 94: Foreslått bindingsvalens for Li(thd).	123
Figur 95: Foreslått mekanisme for ligandbytte for litium koordinert til ett oksygenatom på overflaten. 1) Li(thd) er bundet til overflaten og natrium beveger seg fra filmen og mot komplekset. 2) Natrium kommer opp fra overflaten og angriper en av litium sine bindinger til thd-gruppen. 3) thd-gruppen begynner å binde seg til natrium. 4) thd-gruppen er bundet til både litium og natrium. 5) Litium begynner å bevege seg ned fra overflaten mot filmen. 6) Litium har beveget seg ned i filmen og Na(thd) er dannet på overflaten. 7) Na(thd) damper av overflaten.....	124
Figur 96: Tynnfiler av MoO ₃ varmebehandlet i RTP ved 250 °C i én time og i rørovn ved 235 °C i én dag. Indekserte reflekser fra β -MoO ₃ . (*) markerer refleks fra silisiumsubstratet (Si(100)).	129
Figur 97: SEM-bilder fra <i>post mortem</i> -analyse av nitrerte MoO ₃ nanobelter før sykling og etter 1, 50 og 300 sykluser. Bildet er hetnet fra Ref. [98]	131
Figur 98: ToF-ERDA-profil av OSF2012. pulseforhold mellom litium og kobolt er 1: 99 og litimpulsen er 15 sekunder lang.	146

Figur 99: ToF-ERDA-profil av OSF2012. pulseforhold mellom litium og kobolt er 1: 99 og litimpulsen er 2 sekunder lang.	146
Figur 100: ToF-ERDA-profil av OSF2012. pulseforhold mellom litium og kobolt er 1: 49 og litimpulsen er 5 sekunder lang.	147
Figur 101: Oppvarming av MoO ₃ tynnfilm er i RTP på 300 °C med ulike oppvarmingsrater. Indekserte reflekser er fra β-MoO ₃ . (*) markerer silisiumsubstratet (Si(100))......	151
Figur 102: Oppvarming av MoO ₃ tynnfilm er i RTP på 400 °C med ulike oppvarmingsrater. Indekserte reflekser er fra β-MoO ₃ . (*) markerer silisiumsubstratet (Si(100))......	151
Figur 103: Oppvarming av MoO ₃ tynnfilm er i RTP på 500 °C med ulike oppvarmingsrater. Indekserte reflekser er fra β-MoO ₃ . (*) markerer silisiumsubstratet (Si(100))......	152
Figur 104: Diffraktogram av pulver fra resinsyntese. (*) markerer topper fra silisiumstandard.	153
Figur 105: Tynnfilm av β-MoO ₃ syklet mellom 2 og 3,5 V. Filmen ble varmebehandlet på 235 °C i ett døgn.....	154
Figur 106: Poster fra Kjemi Grand Prix.	155