

Stand: 30.04.2016

Schlussbericht

zum Teilvorhaben: **Erforschung angepasster Bedampfungs- und Sputtermaterialien für Lithium Festkörperbatterien**

im Verbundprojekt: **Erforschung photonischer Prozess- und Anlagentechnik für industrielle Realisierung von Lithium-Festkörperbatterien in Dünnschichttechnik**

ProSoLitBat

Zuwendungsempfänger: **Sindlhauser Materials GmbH**

Förderkennzeichen: **13N13237**

Laufzeit des Vorhabens: **01.09.2014 bis 31.08.2017**

Geschäftszeichen: **SIND AP1_AP2**

Bericht erstellt von: **Rodrigue Ngoumeni**

1. Zusammenfassung

Aufgabenstellung:

Erforschung und Realisierung defektfreier Pellets und / oder Granulate aus keramischen Festelektrolytmaterialien wie LiPON, LiSON, LiPSON, für die plasmaunterstützte Hochrateverdampfung. In einem weiteren Schritt soll die Erforschung und Realisierung defektfreier keramischer Targets der Materialien wie LiCoO für die Vakuumbeschichtung mittels Sputtern erfolgen.

1) Bisherige wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse und andere Ereignisse, die Einfluss auf das Vorhaben haben könnten.

LiSO/LiPO:

LiPO: ein Prozess zur Herstellung von LiPO als Verdampfermaterial wurde erarbeitet und ans FEP zur Verfügung gestellt.

Es wurde ein Sputtertarget für die Uni Gießen hergestellt. Das Material wurde dazu extern heissgepresst, da wir bei drucklosem Sintern 85% v. th. nicht überbieten konnten. Eine Dichte von ca. 94% v.th. konnte nach dem Heißpressen erreicht werden. Diesen Dichtewert ist für ein Sputterprozess ausreichend.

LiSO konnte komplett im Hause hergestellt werden, die Sinterdichten liegen im Bereich größer 92 % v. Th., dies ist nach unserer Einschätzung ausreichen für den Sputterprozess.

Weiterhin wurde ein Target aus einer Mischung 30% LiSO und 70% LiPO hergestellt. Die Versuche zeigten, dass dieses Material nur durch Heisspressen herstellbar ist.

Frühere Fehlversuche beim Bonden sind auf Reinigungsprozesse zurückgeführt worden. Fehlerursachen konnten erfolgreich beseitigt und eine gute Routine konnte erarbeitet werden.

Auch eine Mischung aus 50% LiPO und 50% LiSO wurde heißgepresst und an die Uni Gießen für weitere Versuche verschickt worden.

LiCoO:

- Ein Prozessweg wurde erarbeitet um große Target herstellen zu können
- Das hat sich gezeigt, dass das LiCoO Material für den vorgesehenen Sputterprozess keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit besitzt. Aus diesem Grund wurde Ende 2015 nun versucht, das Material entweder in reduzierender Atmosphäre herzustellen, oder Additive beizumischen. Im Bereich von 0,5 Gew.% Kohlenstoff und einem anschließenden reduzierenden Brand ließen sich zunächst sehr gut leitende Keramikproben herstellen. Eine Aussicht auf leitfähige LiCoO Targets ist somit gegeben.

2) Vergleich des Vorhabenstandes mit der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des ZG geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgaben-/Kostenplanung.

Bei Abweichungen ist eine detaillierte Erläuterung erforderlich.

* Das Vorhaben liegt im Wesentlichen innerhalb der ursprünglichen (bzw. mit Zustimmung des ZG geänderten) Arbeits-, Zeit- und Ausgaben- bzw. Kostenplanung.

* Eine Anpassung der ursprünglichen Arbeitsplanung wird erforderlich (detaillierte Erläuterung erforderlich)

* Es sind zeitliche Verzögerungen aufgetreten (Erläuterung erforderlich).

* Es sind Mehr- oder Minderausgaben aufgetreten (Erläuterung erforderlich).

3) Haben sich die Aussichten für das Erreichen der Ziele des Vorhabens innerhalb des ursprünglichen (bzw. zwischenzeitlich mit Zustimmung des Zuwendungsgebers geänderten) Ausgaben-/Kostenzeitraums im aktuellen Berichtszeitraum verändert, so dass ggf. eine Anpassung des Arbeitsplans erforderlich wird?

* Die Aussichten für das Erreichen der Ziele des Vorhabens haben sich gegenüber dem Zeitpunkt der Antragstellung nicht verändert.

* Die Aussichten für das Erreichen der Ziele des Vorhabens haben sich geändert (Erläuterung erforderlich). Das Projekt musste nach Ausscheiden eines Projektpartners beendet werden

4) Sind im aktuellen Berichtszeitraum FuE-Ergebnisse Dritter bekannt geworden, die für die Durchführung des Vorhabens relevant sind?

* Nein

* Ja (Erläuterung erforderlich)

5) Sind oder werden Änderungen in der Zielsetzung notwendig?

* Nein

* Bitte ggf. per Doppelklick aktivieren.

* Bitte ggf. per Doppelklick aktivieren.

* Ja (Erläuterung erforderlich)

6) Jährliche Fortschreibung des Verwertungsplans: Sind Änderungen oder Ergänzungen des im Antrag dargestellten Verwertungsplans erforderlich?

* Nein, der Verwertungsplan gilt unverändert wie bei Antragstellung.

X* Ja, folgende Änderungen/Ergänzungen des Verwertungsplans sind erforderlich:

* Im Berichtszeitraum sind folgende Erfindungen/Schutzrechte angemeldet worden:

* Im Berichtszeitraum sind Änderungen der wirtschaftlichen Erfolgsaussichten nach Projektende gegenüber der Darstellung im Antrag aufgetreten (Erläuterung erforderlich). Der Projektpartner Schmid teilte uns am 05. Februar 2016 mit, dass das Projekt von ihrer Seite aus wirtschaftlichen Gründen nicht mehr weiterverfolgt wird.

* Im Berichtszeitraum sind Änderungen der wissenschaftlichen und/oder technischen Erfolgsaussichten nach Projektende gegenüber der Darstellung im Antrag aufgetreten (Erläuterung erforderlich).

* Im Berichtszeitraum sind Änderungen der wissenschaftlichen und/oder technischen Anschlussfähigkeit nach Projektende gegenüber der Darstellung im Antrag aufgetreten (Erläuterung erforderlich).

2. Eingehende Darstellung

In Abstimmung mit der SES war im Zeitraum Januar – März 2015 eine Zielsetzung, ein Target aus LiCoO_2 mit \varnothing 71 mm und Höhe von ca. 3 mm herzustellen. Dieses Target wurde für Vorversuche benötigt.

Versuchsserie 1 (LCO-01):

In der Versuchsserie 1 wurde das Ausgangspulver in Tabletten gepresst. Bei ca. 30 Gramm Pulvergewicht ergaben sich Presslinge mit einem ca. \varnothing 31 mm und einer Höhe von ca. 14 mm.

Diese Presslinge bestehen aus reinem Roh-Pulver, ohne weitere Zusätze und konnten somit direkt für Sinterversuche genutzt werden. Ziel bei den Sinterungen war ein feinkörniges Gefüge mit ausreichender Dichte (>90% v. theor.) zu erhalten.

Im oxidischen Brand der kleinen Proben konnte unter folgende Parameter eine Dichte von > 91,75% v.th. erreicht werden:

- Die Aufheizraten lagen im Bereich von ca. 2 K/min

- Entsprechender Haltezeit
- Und einer Kühlgeschwindigkeit von ca. 5 K/min

Die kleinen Proben wiesen immer wieder kleine Risse (sichelförmig) auf, dies konnte auf die Verdichtungsroute (axiales pressen) zurückgeführt werden. Typische elektrische Widerstandswerte nach dem Sintern (14,5 % Schwindung) liegen bei >20M Ω .

Versuchsserie 2 (LCO-01/2)

Verdichtung mittels CIP:

Dichten von > 92 % v. theor. konnten nach dem Sintern erreicht werden. Diese Ergebnisse wurden nun in die nächst größere Form (\varnothing 100 mm) übertragen. Nach Vorausberechnung sollte diese Form ausreichend sein, um die ersten Versuchstargets mit \varnothing 71 mm herzustellen.

Nach dem Pressen zwischen 500 und 2750 bar bildeten sich Krakelee-Risse. Grund dafür war, dass die Expansion des Presslings größer war als die Kräfte, die die Partikel üblicherweise zusammen halten (Bilder 1 und 2).



Bild 1: Typisches Rissbild; CI-gepresst binderfreies Rohmaterial



Bild 2: : Typisches Rissbild; CI-gepresst Rohmaterial mit Binderzusatz (üblich)

Versuchsserie 3 (LCO-01/3)

Zur Optimierung des Pressverhaltens wurden Presshilfsmittel zugegeben. Durch Optimierung des Pressablaufs und der Verdoppelung des Anteiles der Presshilfsmittel, konnte eine erste Scheibe hergestellt werden (Bild 4). Nach diesem Verfahren sind auch die Test-Targets hergestellt worden.

Nach dem Pressen (2750 bar) und Sintern wurden Dichten von >91,75% erreicht (Bild 5). Die nicht ganz rissfreien Scheiben wurden trotzdem zum 31.03.2015 an SES für erste Versuche verschickt.

Aus der Serie LCO-01/3 wurden die ersten 2 kleinen Testtargets gefertigt und an die SES verschickt.



Bild 4: gecipte Probe, wie verwendet zur Herstellung der Testtargets



Bild 5: Target Scheibe Durchmesser 71 mm; Höhe 2,95 mm

Versuchs-/ Entwicklungsserie Bonden:

Da die Platten Risse aufwiesen, konnten nur Teile für die Bond-Versuche genutzt werden, was problemlos funktionierte.

LiCO 05

Obwohl sich aus den Vorversuchen für kleine Targets eine klare Route zur Herstellung ergeben hatte, gab es erhebliche Probleme bei der Herstellung größerer Platten, die aus einem Block gesägt werden mussten (Bilder 6 und 7).



Bild 6: LiCo Rohling nach CIP

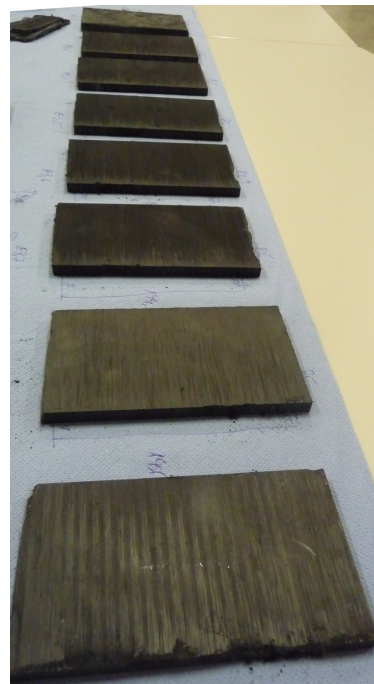


Bild 7: LiCo Rohling nach Plattensägen

Durch den sehr hohen Binderanteil bekamen wir bei größeren Formaten Probleme beim Entbindern. Durch die isostatische Verdichtung (Materialerwärmung) ergaben sich höchstwahrscheinlich lokale Aufkonzentrierungen der Presshilfsmittel, die zur Rissbildung nach der Entbinderung führten (Bild 8).

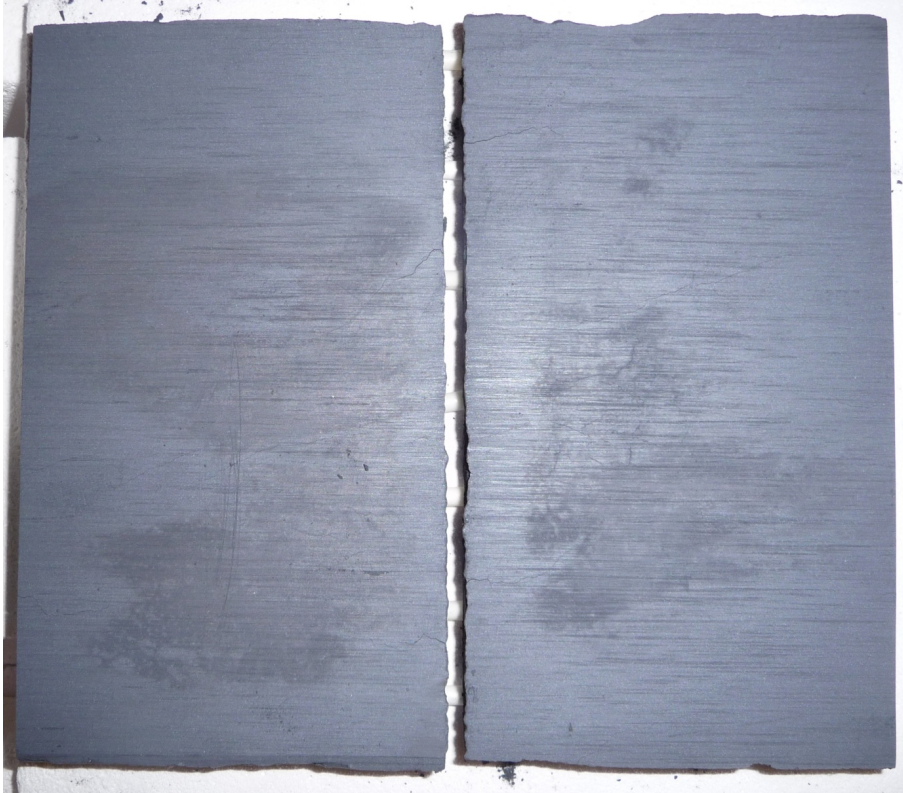


Bild 8: LiCO Rissbild nach Entbinderung

Die Herstellung mit halbiertem Binderanteile hatte sich als guter Mittelweg zwischen Binderanteil und Verarbeitbarkeit der verdichteten Pulver herausgestellt .

Somit konnte das Target 450 mm x 135 mm für erste Schichtabscheidungen verwendet werden.

Nach dem Brand erreichen wir Sinterdichten im Bereich von 92 % v. theor. wie in den Vorversuchen.

Obwohl LiCoO_2 als Platte hergestellt werden konnte, mussten Weiterentwicklungen zur Beseitigung von Rissen oder Verfärbungen betrieben werden. Wie im Bild 9 zu sehen ist, wiesen die Platten nach dem Brand deutliche Blauverfärbungen auf den Setzunterlagen auf (mögliche Reaktion von Cobalt mit Al_2O_3 der Setzunterlage)

Bilder 10 und 11 zeigen die fertig bearbeiteten Platten vor der Bondung.

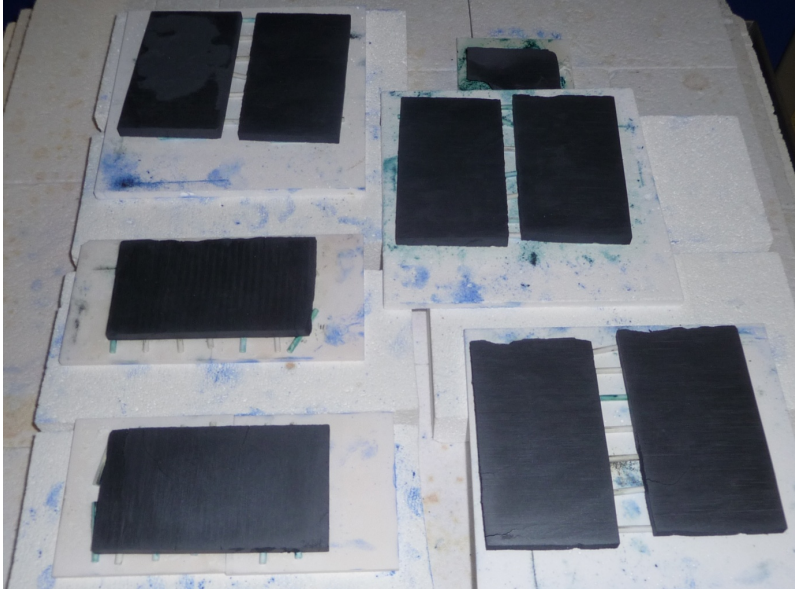


Bild 9: LiCO direkt nach dem Brand Blaufärbung

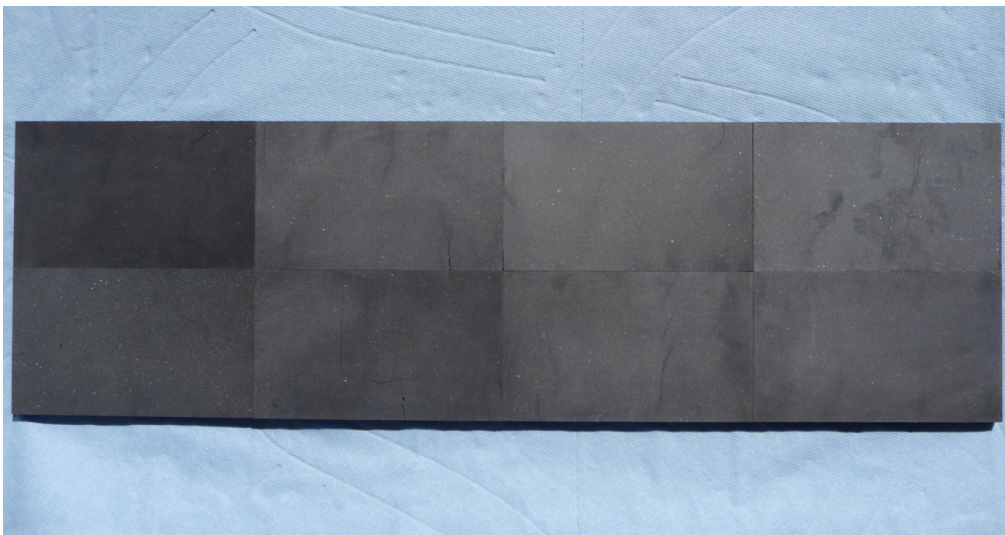


Bild 10: LiCO Target Platten fertig bearbeitet

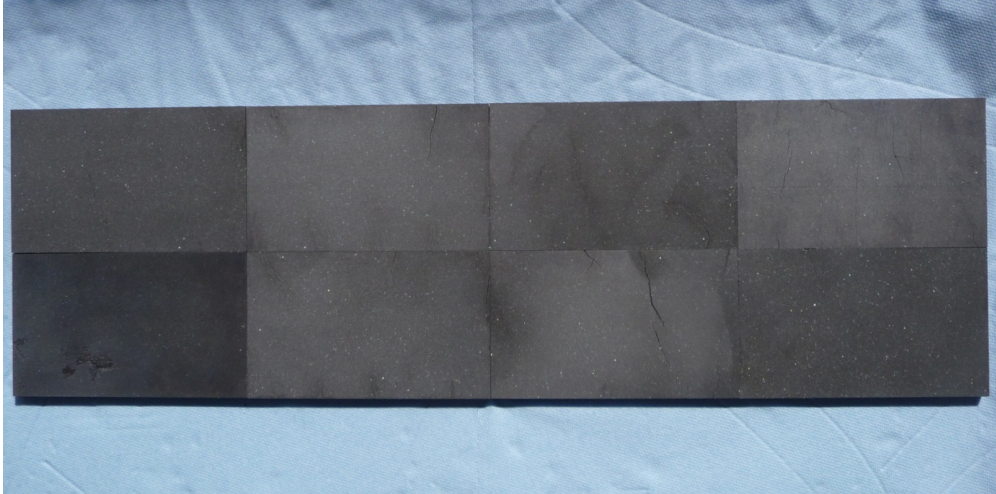


Bild 11: LiCO Target Platten fertig bearbeitet (Rückseite)

LiSO 01

Ein binderfreies Rohpulver wurde in der DM 100 mm verfüllt, isostatisch verpresst anschliessend gesintert.

Es zeigte sich, dass die gesägten Rohlinge relativ gut herstellbar waren und eine Dichte von ca. 92 % v.th. aufwiesen (Bild 12). Die Gesamtschwindung belief sich auf ca. 17 %. Bei Bruchflächen erschien ein relativ grobes Gefüge, bearbeitete Flächen zeigten dies nicht.



Bild 12: LiSO Serie 1: Antriebsversuch rissfrei Dichte ca. 92 %

Eine besondere Herausforderung bestand in der Bearbeitung des Materials. Aufgrund der Sensitivität für Wasser war es angebracht die Schleifbearbeitung komplett trocken durchzuführen. Für Versuche in der Uni Giessen wurde ein 3“ Target angefordert.

LiPO 04

Es zeigte sich, dass durch Drucklos-Sintern, maximal eine Dichte von 85% der theoretischen erreichbar war. Der Weg über die Heißpresse musste eingeschlagen werden, wodurch Dichten von 94% erreicht werden konnten. Die HP-Scheibe wies eine deutliche graue/dunkle Färbung auf, wogegen eine gesinterte Scheibe im Bereich weiss/Elfenbein lag (Bild 13).

Durch das Heisspressen könnte sich z.B.: ein geringer Sauerstoff – Unterschuss ergeben, da die Graphitwerkzeuge reduzierend bei den HP-Temperaturen wirken.

Plattenstärken lagen im Bereich zwischen 10 und 30 mm, um Risse möglichst effektiv zu vermeiden.

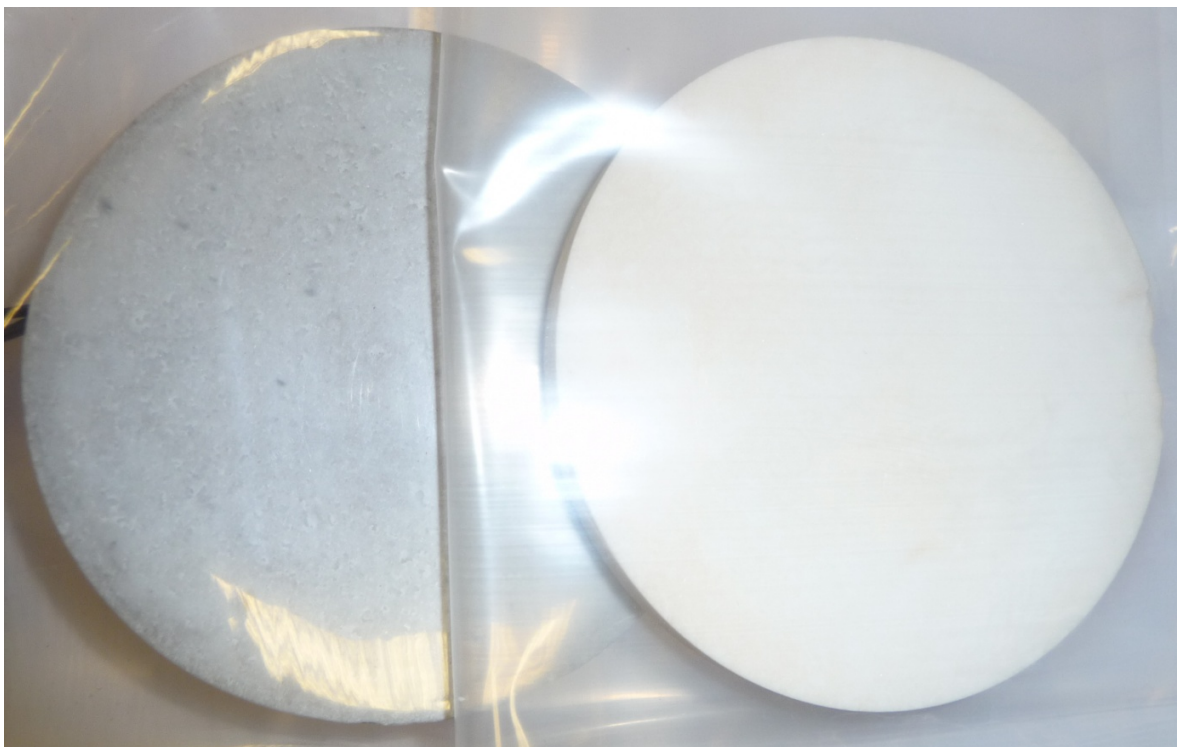


Bild 13: Farbunterschied LiPO Links Heissgepresst, rechts drucklos gesintert

Bonden

Die Bondung der LiSO und LiPO Testtarget mit Indium-Lot ließ sich gut durchführen.

LiPO/LiSO-Mischtarget 01

Auf Grund der Schwierigkeiten LiPO drucklos zu sintern, wurde für das Mischtarget (30% LiSO, 70% LiPO) die Heisspresstechnologie herangezogen. Die Mischzeit des Ausgangspulvers von 24 h hatte sich als vorteilhaft erwiesen. Wie im Bild 14 zu sehen ist, zeigte allerdings das Ergebnis des Heisspressens kein homogenes Gefüge.

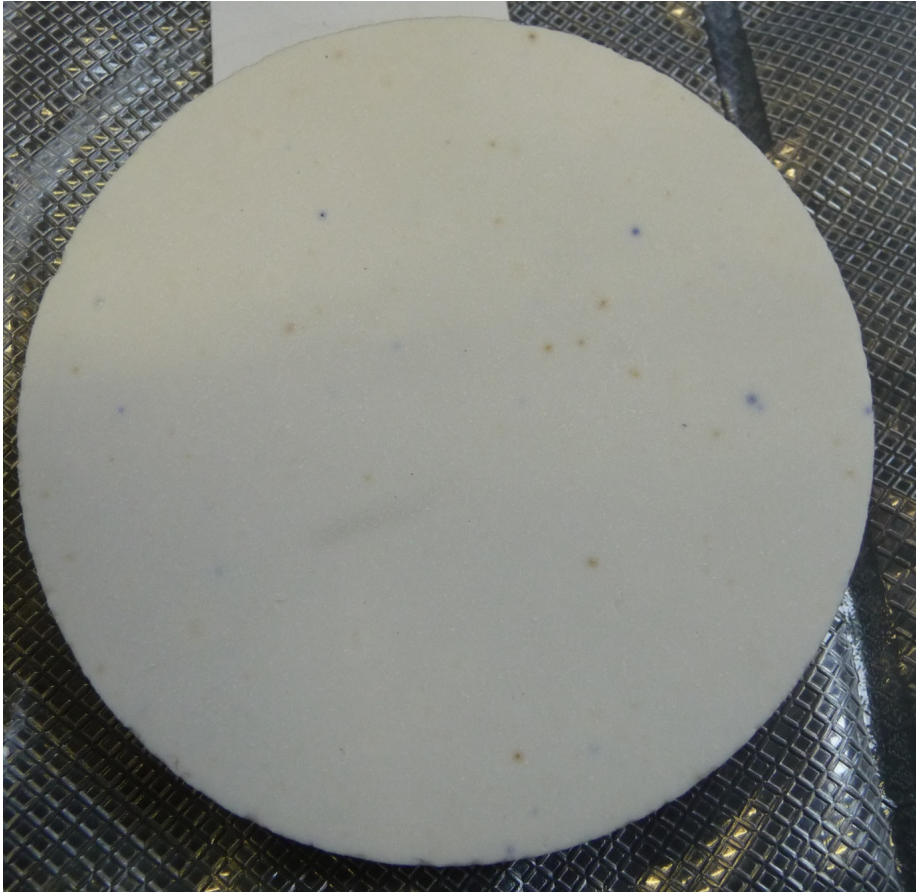


Bild 14: LiPO/LiSO Mischtarget (70/30) heissgepresst

LiPO 04/05

Es zeigte sich gut, dass die Herstellung von dünneren Platten gut möglich ist, dies ist der hohen Wärmekapazität und der damit verbundenen thermischen Dehnung geschuldet. Somit war berücksichtigt worden, eine Dimensionierung zu wählen, die einer dünnen (dünneren) Platte entspricht, als bisher einer dicken großen Tablette.

Bonden

Testtargets wurden für die Uni Giessen realisiert. Nach ersten Versuchen ließ sich die Bondung der LiSO, LiPO und LiPO/LiSO Testtargets mit Indium-Lot gut durchführen.

LiPO 04/05/06

Im Berichtszeitraum wurden ausreichende Mengen bereitgestellt, Ergebnisse hierzu liegen uns nicht vor. Dies wird sich durch den Bericht FEP erschliessen.

Eine LiPO/LiSO Mischung (50/50) wurde nach ausreichender Mischzeit heißgepresst (Bild 15). Die Platte machte einen sehr stabilen Eindruck und war rissfrei. Allerdings stehen noch Bondversuche und Tests an der Uni Gießen aus.

Bonden

Im Bereich Bonden wurde mehr Arbeit wie bisher geleistet, um die Proben auf Bondfähigkeit zu prüfen. Zusätzlich wurden Bondarbeiten durchgeführt, die für die Leitfähigkeitsmessungen notwendig waren.

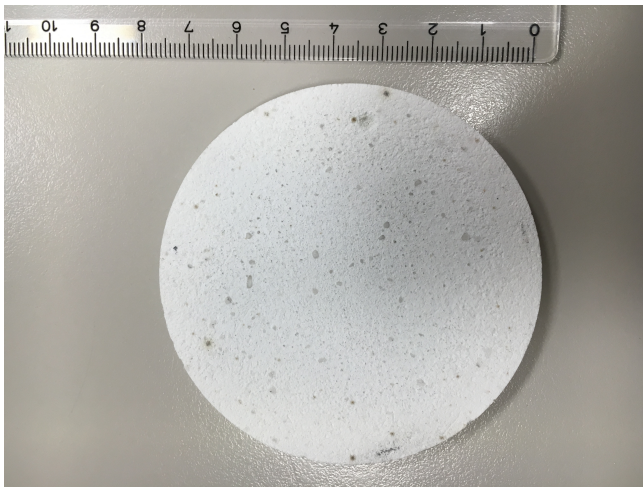


Bild 15: LiPO/LiSO (50/50) Probe, heißgepresst.

LiSO 01/02

LiPO/LiSO-Mischtarget 01

Beim letzten Verbundtreffen konnten erste Ergebnisse mit diesen Materialien vorgestellt werden, allerdings waren die abgeschiedenen Dünnschichten noch nicht optimiert. „Säulenwachstum“.

Nach Aussage der Uni Giessen werden hierzu noch Arbeiten durchgeführt.

LiCoO 08/09/10

Wie es sich herausstellte, war das bisher hergestellte LiCoO Material zwar stöchiometrisch optimal zusammengesetzt, besaß aber für den vorgesehenen Sputterprozess keine ausreichende elektrische Leitfähigkeit. Aus diesem Grund wurde nun versucht, das Material nicht wie bisher über die drucklos oxidisch gesinterte Route herzustellen, sondern durch Heisspressen in reduzierender Atmosphäre. Parallel hierzu wurden Versuche unternommen, Platten in reduzierender Atmosphäre nachzubehandeln.

Trotz vieler Versuche mit unterschiedlichen Parametern war eine nachträgliche Reduzierung des Materials nicht möglich.

Eine weitere Schwierigkeit zeigte sich grundsätzlich beim Pressen großer Platten, die zunächst oberflächlich rissfrei vorlagen, jedoch Risse beim Bearbeiten im Kernbereich aufwiesen. Dies konnte innerhalb des Berichtszeitraumes zwar verbessert aber nicht abgestellt werden.

Zudem zeigte das Material nur oberflächlich eine gute elektrische Leitung, der Kernbereich zeigte Isolationsverhalten (Bild 16).

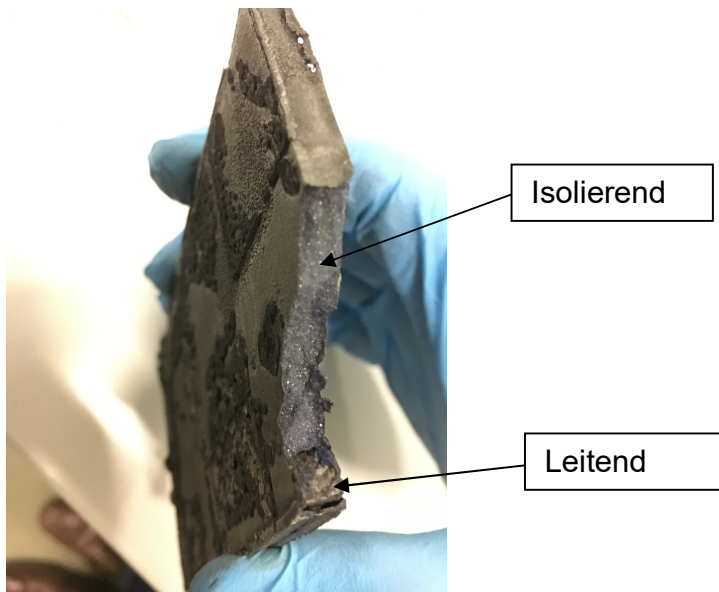


Bild 16: LiCo Platte mit elektrisch leitender Oberfläche und isolierendem Kern

Aufgrund der Ergebnisse, die nicht auf eine Problemlösung hinweisen, wurden parallel hierzu Arbeiten mit Additiven unternommen. Der aussichtsreichste Kandidat erscheint Kohlenstoff zu sein. Nach Rücksprache mit Herrn Säuberlich (SES), wurde dieser Zusatz als möglich eingestuft.

Somit konnten kurz vor dem Ende des Berichtquartals einige aussichtsreiche Ergebnisse erzielt werden. Im Bereich von 0,5 Gew.% Kohlenstoff und einem anschließenden reduzierenden Brand ließen sich erste gut leitende Keramikproben (\emptyset

30mm x 15mm) herstellen (Bild 17). Obwohl eine elektrische Leitfähigkeit sowohl auf der Oberfläche als auch im Kernbereich gemessen wurde, wies die Probe Risse auf. Aus diesem Grund sind weitere Versuche zur Vermeidung von Rissbildung während dem Sintervorgang nötig.

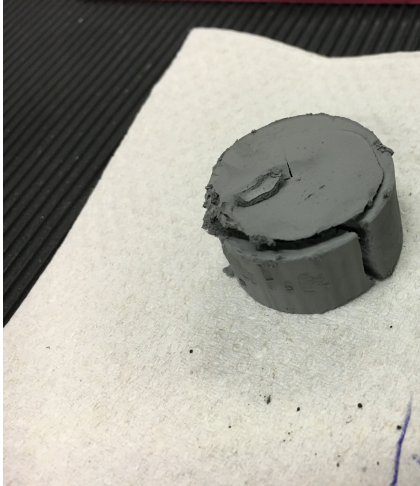


Bild 17: LiCoO₂ Probe (30 mm x 15 mm) mit 0,5 Gew.-% C und in reduzierender Atmosphäre bei 900 °C gesintert. Die Probe zeigt eine gute elektrische Leitfähigkeit, dennoch mit Rissen.

Dies stellt auch den Ausblick für das folgende Quartal. Es soll die bisher verwendete (als gut befunden) Pulveraufbereitungsrouten (inkl. CIP) gewählt werden, um erste Targetscheiben herzustellen.

LiCoO₂ + C:

Wie im letzten Quartal berichtet, wurde dem LiCoO₂ Pulver 0,5 Gew.-% Kohlenstoff beigemischt mit dem Ziel, eine leitfähige Probe zu erhalten. Obwohl diese eine Leitfähigkeit durch die ganze Probendicke aufwies, zeigte die Probe zahlreiche Risse nach dem Sintervorgang (Bild 16).

Der Sintervorgang wurde unter folgenden Parametern durchgeführt:

- Maximale Temperatur: 900 °C
- Haltezeit: 4 Stunden
- Vakuum

REM Untersuchungen wurden durchgeführt, um mehr Information über die Zusammensetzung der Probe zu erhalten.

Im Bild 18 ist die elektrisch leitfähige Probe zu sehen, die eine so starke Rissbildung zeigte, dass sie beim Sintervorgang zerriss. Auffällig ist die unterschiedliche Verfärbung, von schwarz bis grau.

Der graue Bereich ist dadurch gekennzeichnet, dass der Co Peak am EDX viel höher als der vom Sauerstoff ist.

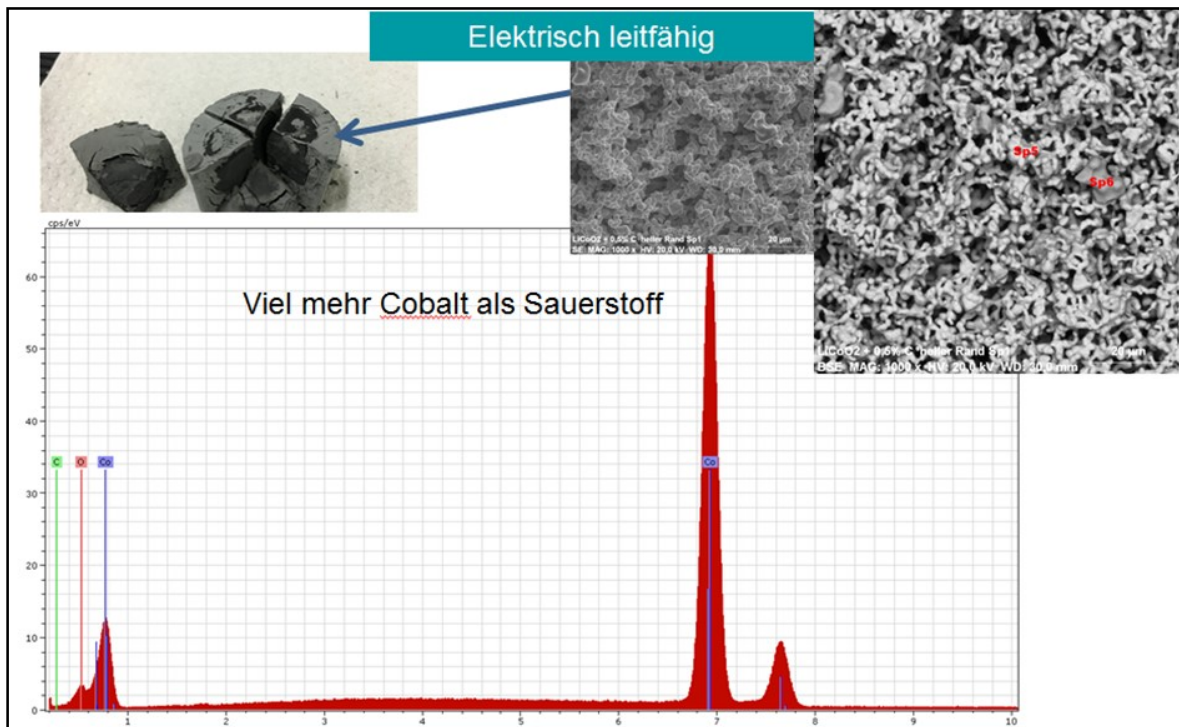


Bild 18: REM/EDX Aufnahmen von LiCoO₂ + C (5%). Der Randbereich ist Co reich.

Das Bild 19 zeigt die gleiche Probe, dennoch sind die REM/EDX Aufnahmen aus dem Kernbereich. Dabei war auffällig, dass dieser Bereich eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufwies als im hellgrauen Randbereich. Außerdem ist der Sauerstoffpeak höher als der von Cobalt, anders als im Randbereich.

Somit kann hergeleitet werden, dass eine Reaktion stattfand und zur Entgasung sauerstoffhaltiger Stoffe führte. Die niedrigere Sauerstoffkonzentration im Randbereich deutet daraufhin, dass die mögliche Reduktionsreaktion dort fortgeschrittener war als im Kern, was zur höheren elektrischen Leitfähigkeit führte.

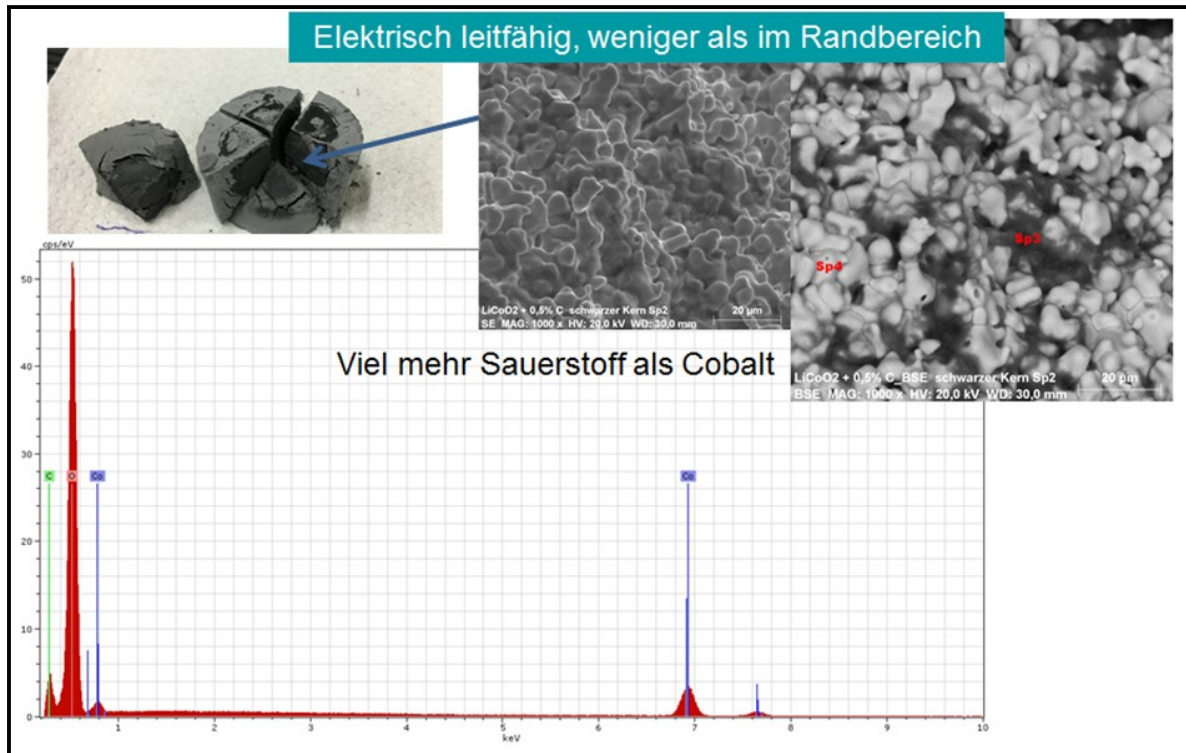


Bild 19: REM/EDX Aufnahmen von $\text{LiCoO}_2 + \text{C}$ (5%). Der Kernbereich ist sauerstoffreich.

Die starke Rissbildung deutet sehr wahrscheinlich auf einen hohen Kohlenstoffzusatz hin. Aus diesem Grund wurden weitere Proben mit weniger Kohlenstoff, 0,25%, hergestellt. Im Bild 20 und Bild 21 ist die Probe von jeweils der oberen und unteren Seite zu sehen. Während auf der oberen Seite und an den Seiten keine Risse zu sehen sind, sind auf der unteren Seite 3 Risse sichtbar. Ein Blick im Innen der Probe zeigt ebenfalls mehrere Farbbereiche (Bild 22). Ein dunkelblauer Kern mit einem helleren Übergang zum großem dunkelgrauen Bereich und anschließend eine hellgraue „Kruste“.



Bild 20: Obere Seite, rissfrei



Bild 21: untere Seite, Risse zu sehen

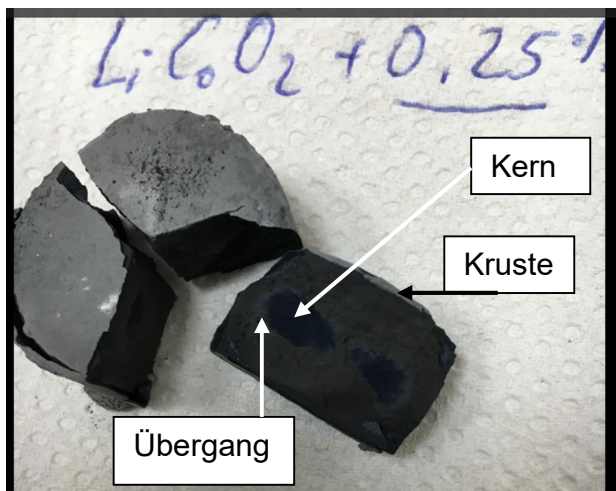


Bild 22: Innen der Probe mit 0,25% Kohlenstoff

Auch REM/EDX Aufnahmen wurden gemacht. Bild 23 zeigt den blauen Kern. Dabei fällt es auf, dass der Sauerstoffpeak viel höher ist als der vom Cobalt, dort konnte auch keine elektrische Leitfähigkeit gemessen werden. Der helle Kernrand (Bild 24) zeigte ebenfalls keine elektrische Leitfähigkeit, dafür aber einen etwas höheren Cobaltgehalt als im Kern.

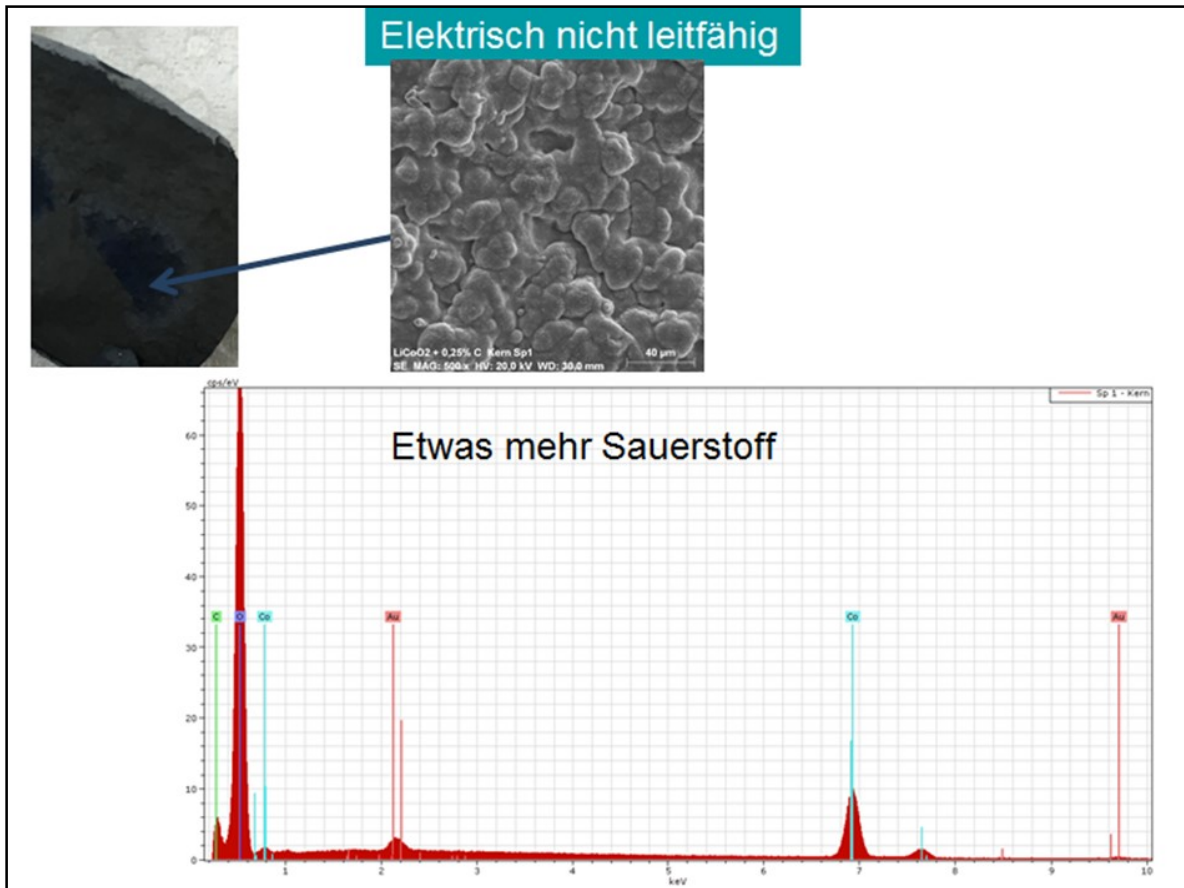


Bild 23: Kernbereich mit relativ viel Sauerstoff im Vergleich zu Cobalt

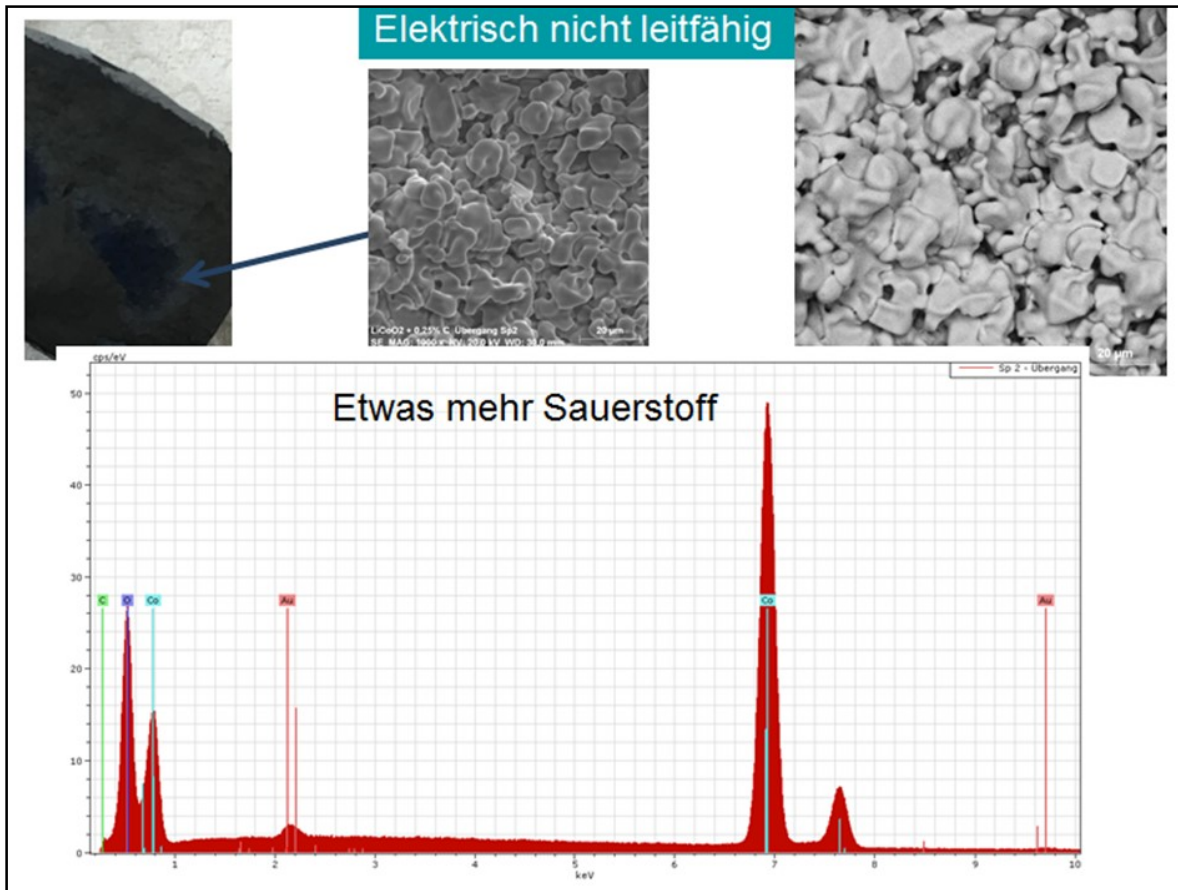


Bild 24: heller Kernrand mit etwas mehr Cobalt als im Kern (hoher Peak)

Im Bild 25 kann man erkennen, dass im dunkelgrauen Bereich einen viel höheren Co Peak als Sauerstoff zu sehen ist, was die relativ gute elektrische Leitfähigkeit erklären könnte. Das Bild 26 zeigt die Aufnahmen in der Kruste, auch da ist ein hoher Co Peak zu sehen und die elektrische Leitfähigkeit ist etwas höher als im darunterliegenden, dunkelgrauen Bereich.

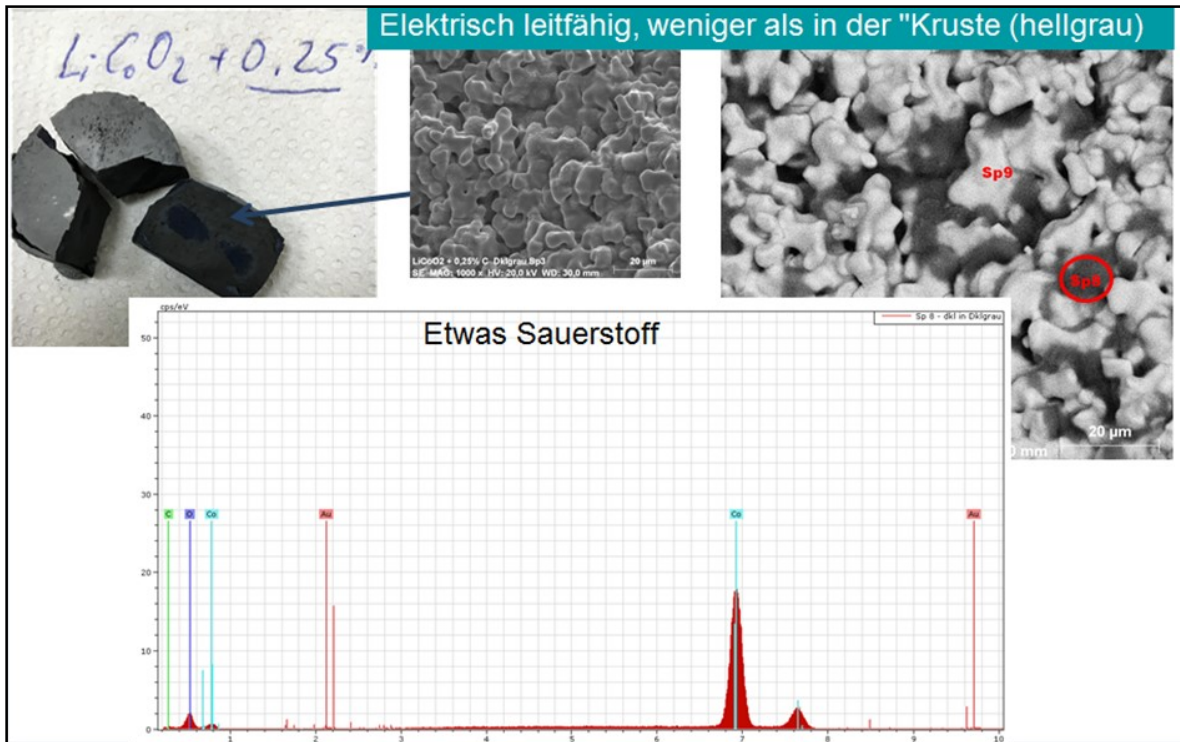


Bild 25: REM/EDX Aufnahmen. Die Probe zeigte eine elektrische Leitfähigkeit

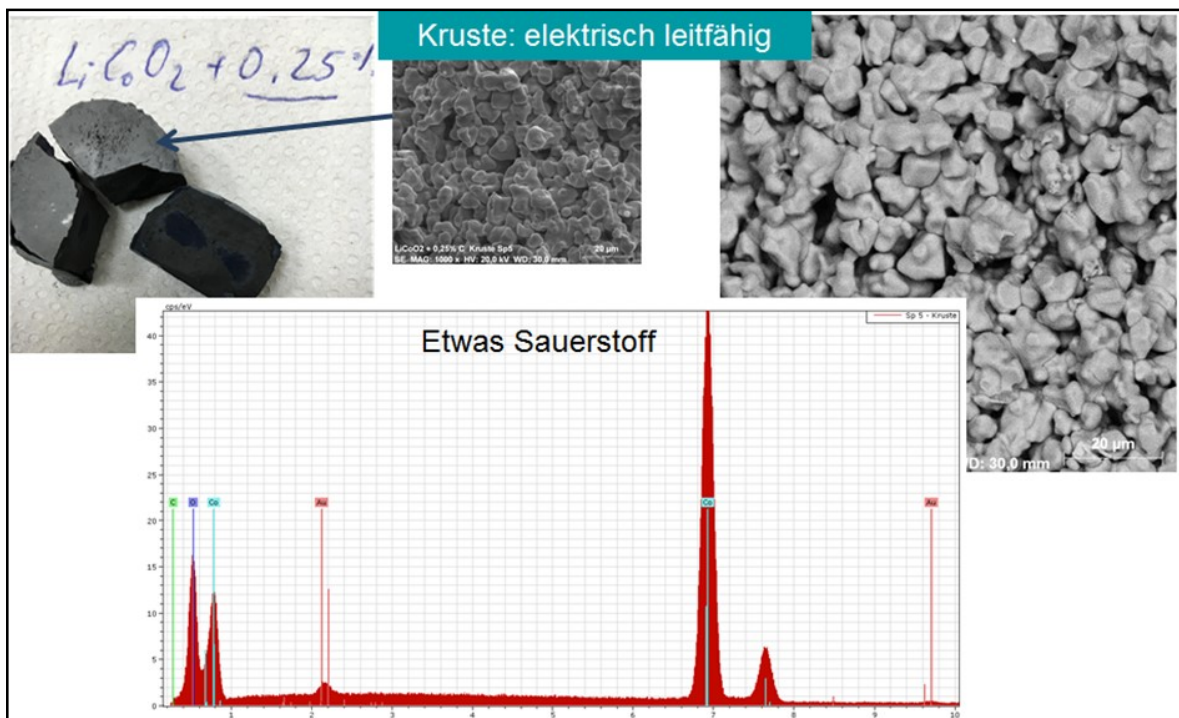


Bild 25: REM/EDX Aufnahmen von der hellgrauen Kruste.

Ein nächster Versuch wurde geführt mit dem wesentlichen Ziel, die Rissbildung noch weiter zu reduzieren oder sogar vollständig zu vermeiden. Der Zusatz von Kohlenstoff im Bereich 0,5 – 0,25 Gew.-% führte zu teilweise starken Rissen. Dies könnte so erklärt werden, dass die während der Reduktionsreaktion entstandenen Gase einen Überdruck im Material und damit die

Rissbildung erzeugen. Als Folge dessen wurden weitere Proben mit 0,12 Gew.-% Kohlenstoff hergestellt. Dabei wurden 2 Proben der gleichen Zusammensetzung (ebenfalls unter Vakuum, bei 900°C) gesintert. Es sollte eine eventuelle Abhängigkeit der Reduktion durch Kohlenstoff von der Probendicke ermittelt werden. Bild 26 zeigt beide Proben nach dem Sintervorgang, beide haben einen Durchmesser von 18mm und unterschieden sich lediglich in der Dicke, 7 mm und 15 mm jeweils.



Bild 26: 2 Proben LiCoO₂ + 0,12% C. Dicke = 7mm und 15mm, gleicher Durchmesser von 18 mm

Die Scheiben zeigten keinerlei Risse, was die Vermutung untermauern würde, dass weniger Reaktionsprodukte durch die Reduktion durch Kohlenstoff entstanden sein sollten. Eine elektrische Leitfähigkeit konnte an der Oberfläche beider Proben gemessen werden. REM/EDX Aufnahmen von der Probenoberfläche (Bild 27, Bild 28) zeigen im BSE-Modus (Rückstreuungselektronendetektor) helle und dunkle Körner. Das EDX Spektrum zeigt eine Co-reiche Zusammensetzung der hellen und Sauerstoff-reiche Zusammensetzung der dunklen Körner.

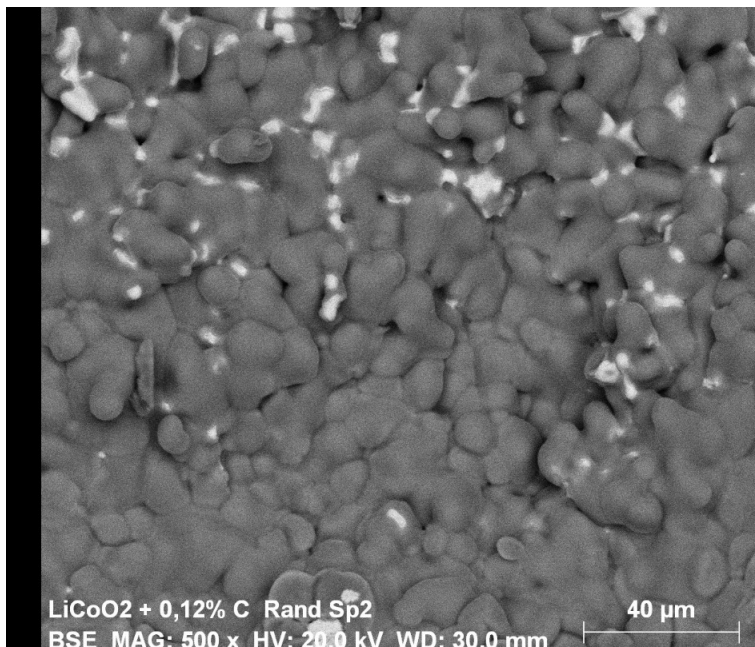


Bild 27: Probenoberfläche mit hellen und dunklen Körnern

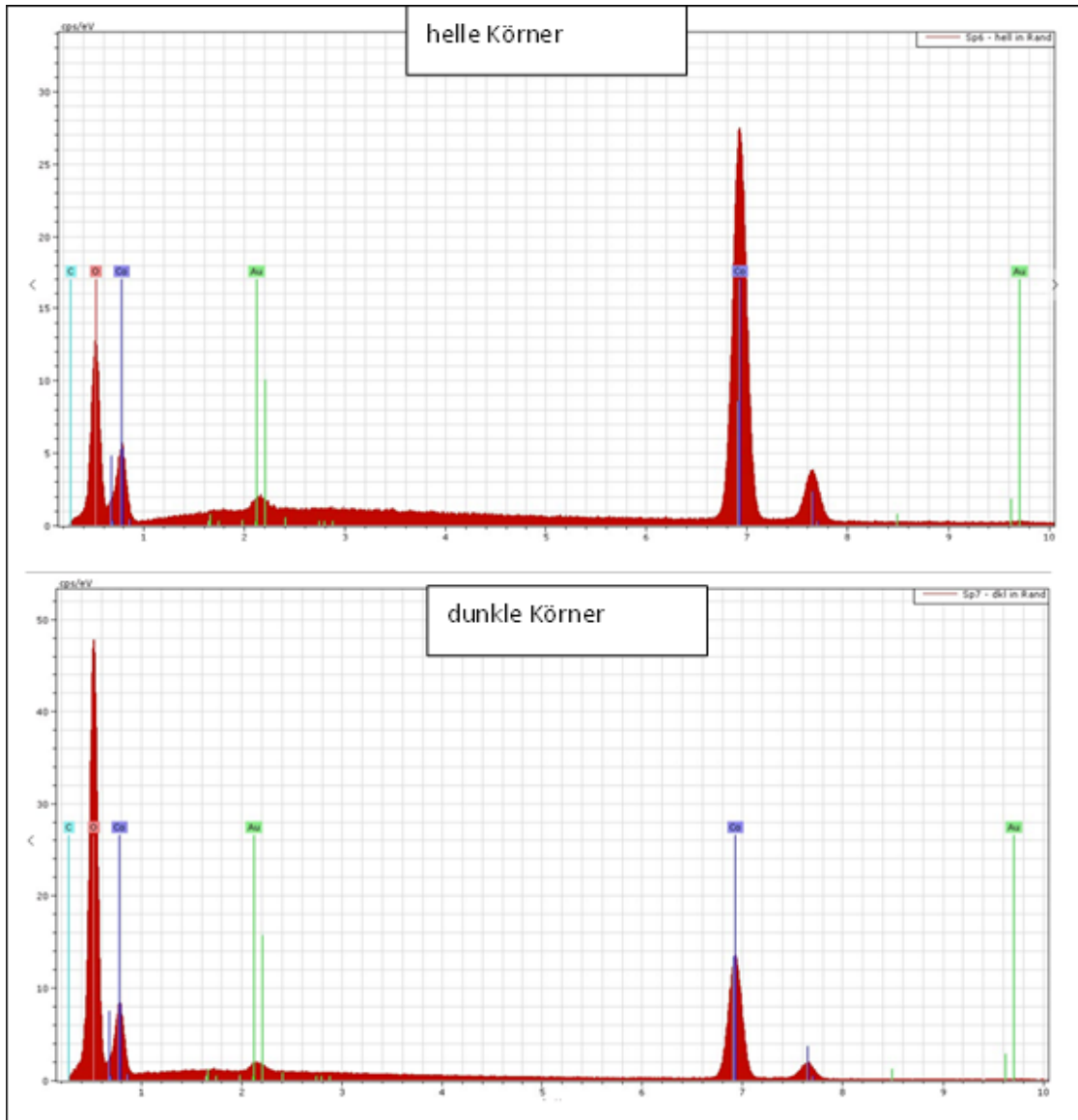


Bild 28: EDX von hellen und dunklen Körnern. Die hellen Körner zeigen mehr Co als Sauerstoff, bei den dunklen ist es umgekehrt.

Es wurde ebenfalls die Bruchflächen (Bild 29) der Proben analysiert. Es konnte festgestellt werden, dass keinerlei elektrische Leitfähigkeit bei beiden Proben gemessen werden konnte.



Bild 29: Bruchflächen der Proben mit 0,12% C

Im Bild 30 ist ein dichtes, porenfreies Gefüge zu erkennen. Eine BSE-Aufnahme zeigte ebenfalls dunkle und helle Körner

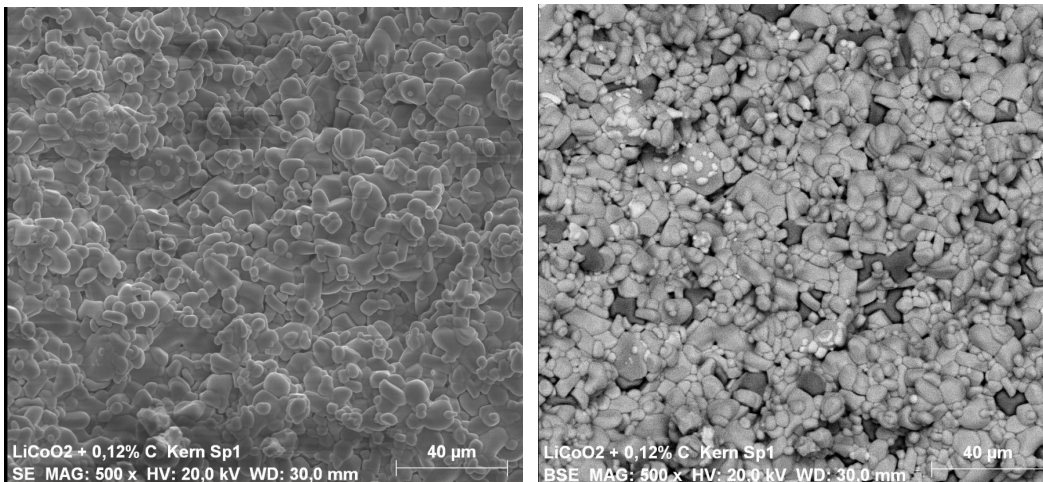


Bild 30: Gefüge von Proben mit 0,12% Kohlenstoff. Dunkle und helle Körner sind in der BSE Aufnahme erkennbar

EDX Aufnahmen der dunklen und hellen Körner zeigten ebenfalls Unterschiede in den Peakhöhen, besonders beim Co. (Bild 31). Die hellen Körner zeigten vergleichsweise höhere Co-Peaks als die dunklen Körner.

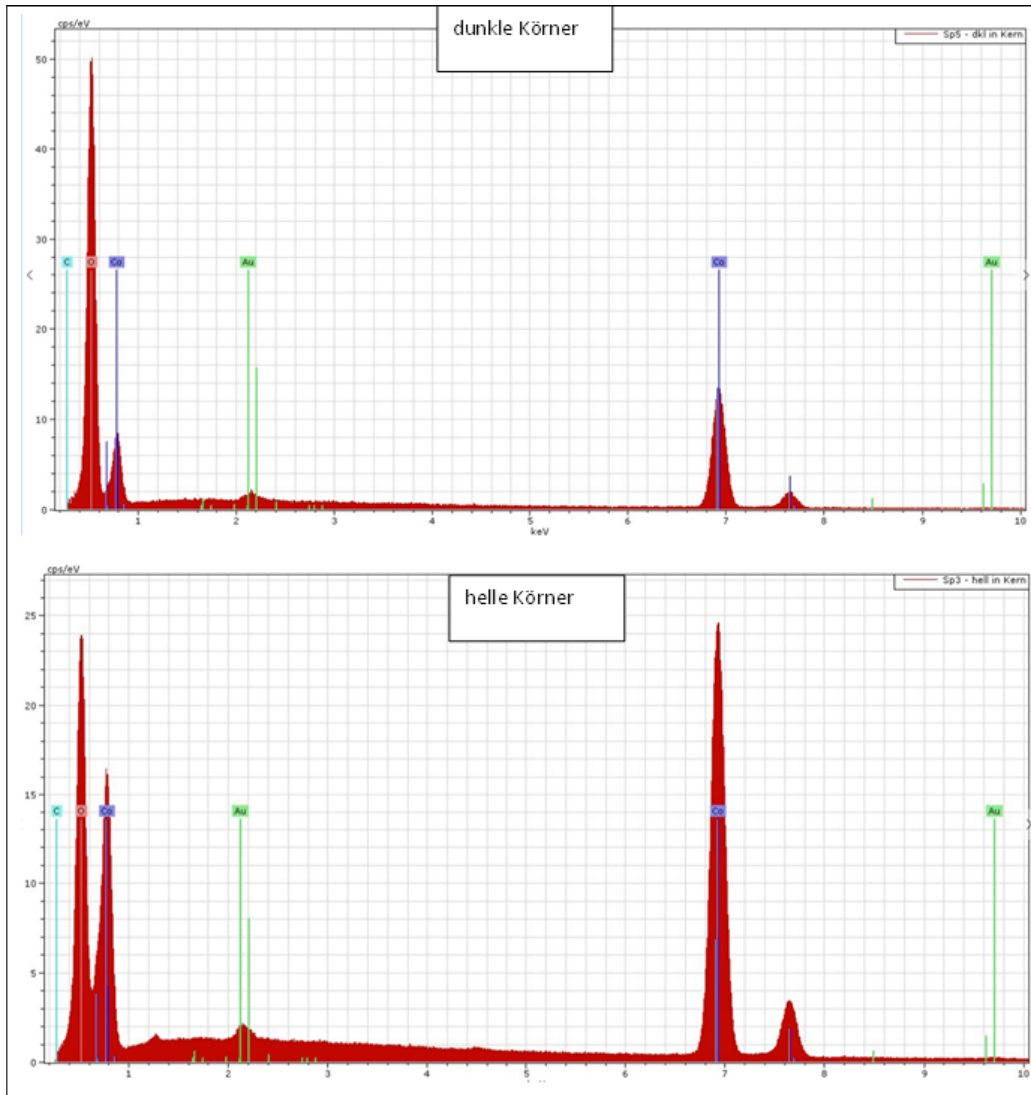


Bild 31: EDX Aufnahmen der Bruchflächen. Die hellen Körner haben einen vergleichsweise höheren Co-Peak als die dunklen.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass eine elektrische Leitfähigkeit erreicht werden kann, auch wenn keine Probe eine durch die Dicke durchgehende Leitfähigkeit aufwies, können die gemachten Beobachtungen als positiv betrachtet werden. Eventuell könnte eine Optimierung der Sinterparameter zu einem weiteren Fortschritt führen.

Dieser Gedanke wurde weiterverfolgt und es wurden weitere 2 Proben mit 0,25 % Kohlenstoff hergestellt, eine dünne (7mm dick) und eine dicke (15mm dick), beide 18mm im Durchmesser. Der Unterschied zu der Probe im Bild 25 war der, dass die Haltezeit beim Sintervorgang von 4 auf 2 Stunden reduziert wurde, ansonsten waren sowohl alle anderen Parameter als auch die Zusammensetzung unverändert geblieben. Die Scheiben bleiben nach dem Sintern ohne Risse, was als positiv bewertet wurde. Bild 32 zeigt die Bruchflächen der Proben nach dem Sintervorgang. Es ist auffällig, dass hier keine Farbunterschiede in der Bruchfläche erkennbar sind. Eine weitere sehr positive Erkenntnis war, dass eine elektrische Leitfähigkeit durch die ganze Probendicke gemessen werden konnte, allerdings nur bei der dickeren Probe. Die dünnere war im Kern nicht elektrisch leitfähig.

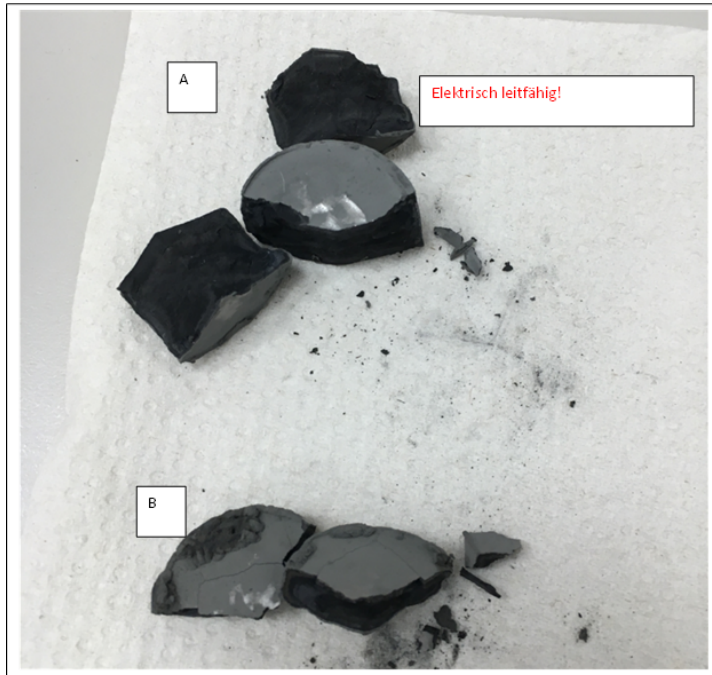


Bild 32: 2 Proben mit jeweils 0,25% Kohlenstoff. Die dickere Probe (A) ist durch die ganze Probendicke elektrisch leitfähig.

Fazit:

Diese letzten Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, elektrisch leitfähige LiCoO_2 Platten herzustellen. Dies ist ein wesentlicher Fortschritt im Projektablauf und kann als bedeutungsvoller Meilenstein für die Herstellung leitfähiger LiCoO_2 Targets betrachtet werden. Als nächster Schritt kann empfohlen werden, LiCoO_2 (+ 0,25% C) Platten von 15 mm Dicke herzustellen und anschließend in Targets mit den erwünschten Abmessungen durch mechanische Bearbeitung zu überführen.