



Chemie

## Neue Wanderwege für Lithiumionen

Lithium-Lanthan-Zirconiumoxid als  
Dünnschichtenleiter für Festkörper-  
Lithiumionenakkus

*Lithium-Lanthan-Zirconiumoxid (LLZO) ist ein Ionenleiter für Festkörperakkumulatoren mit hoher Energiedichte. Der Ionenleitwert des Keramikmaterials nimmt bei abnehmender Schichtdicke proportional zu. Daher wurden dünne LLZO-Schichten mit Lithiumorthoborat als lithiumionenleitfähiges Sinterhilfsmittel durch ein der Dickschichttechnik entlehntes Rakelverfahren aus LLZO-Pulver synthetisiert. Die Lithiumionenleitfähigkeit wurde bestimmt und die Materialbeschaffenheit mikroskopisch dokumentiert.*

### DER JUNGFORSCHER



Privat

**Lukas Weiblen (2003)**

Schülerforschungszentrum  
Südwestfalen

**Eingang der Arbeit:**

4.8.2023

**Arbeit angenommen:**

1.2.2024



# Neue Wanderwege für Lithiumionen

Lithium-Lanthan-Zirconiumoxid als Dünnschichtenleiter für Festkörper-Lithiumionenakkus

## 1. Einleitung

Effiziente und sichere Energiespeicher sind der Schlüssel für eine erfolgreiche Energiewende durch unetstetige erneuerbare Energien. Die größten Speicher elektrischer Energie sind aktuell Pumpspeicherwerke, diese haben jedoch mit großen Problemen der Wirtschaftlichkeit zu kämpfen und werden durch ihren hohen Platzbedarf auch ökologisch in Frage gestellt [1]. Der Blick der Wissenschaft liegt daher auf der Entwicklung von Batterien als Energiespeicher der Zukunft.

Die Entwicklung von Lithium-Ionen-Akkus, die heute den Markt dominieren, stellte dabei einen Meilenstein der Batterieforschung dar. Ihre Entwickler erhielten dafür den Nobelpreis Chemie 2019 [2]. Mit steigender Nachfrage nach immer energiedichteren Akkus und höheren Sicherheitsbedürfnissen gerät der

klassische Lithium-Ionen-Akku aber langsam an seine Grenzen. Beispielsweise können sich in Lithium-Ionen-Akkus mit flüssigen Elektrolyten bei Alterung, Überladung o.ä. Dendriten an der Entladungsanode bilden, die den dünnen Separator durchstechen und die Batterie im Inneren kurzschließen, was gerade bei größeren Batterien wie in E-Autos zu katastrophalen, kaum löschbaren Bränden führt [3].

Abhilfe kann hier der Festkörperakkumulator schaffen. Dabei werden Elektrolyt und Separator durch ein lithiumionenleitfähiges Keramikmaterial ersetzt, das nicht von Dendriten durchstochen werden kann und so innere Kurzschlüsse dieser Art verhindert [4]. Dadurch ist es auch nicht mehr nötig, das Lithium in Form von interkalierten Ionen in Graphit zu speichern, sondern es kann

direkt als Metall eingesetzt werden, was die Anodenkapazität verzehnfachen [5] und dadurch die Energiedichte signifikant erhöhen kann, was sie zu einem optimalen Kandidaten für Batterien der nächsten Generation macht.

Es werden drei Hauptklassen von Festkörperelektrolyten unterschieden: Polymerelektrolyte, Sulfid-basierte Elektrolyte und Oxid-basierte Elektrolyte [6]. Die weichen Polymerelektrolyte können von Lithiumdendriten durchstochen werden, was ihren Einsatz stark limitiert [6]. Sulfid-basierte Elektrolyte weisen hohe Ionenleitfähigkeiten auf, sind aber chemisch wenig beständig und degradieren in Kontakt mit Sauerstoff oder metallischem Lithium rasch [6]. Oxidische Elektrolyte besitzen meist niedrigere Ionenleitfähigkeiten, zeichnen sich jedoch durch hohe chemische und mechanische Widerstandsfähigkeit aus [6]. Ein besonders vielversprechendes Material ist dabei Lithium-Lanthan-Zirconiumoxid (LLZO), eine gut ionenleitfähige, oxidische Keramik mit sehr hoher thermischer Stabilität und Oxidations- sowie Reduktionsbeständigkeit selbst in Kontakt mit elementarem Lithium [7]. Während LLZO eine für Festkörperelektrolyte sehr hohe Lithiumionenleitfähigkeit aufweist, erreicht diese trotzdem noch nicht die flüssiger Elektrolyte [6], [7].

Um einen möglichst hohen Leitwert zu erreichen, werden daher in dieser Arbeit aus verschiedenen LLZO-Pulvern durch Aufrakeln und Sintern einer Paste aus einem LLZO-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Komposit dünne, gut lithiumionenleitfähige Schichten bei möglichst niedriger Sintertemperatur hergestellt. Dieser Ansatz ist der Dickschichttechnik entlehnt. Die dazu benötigten LLZO-Pulver werden durch Versintern der Oxide bzw. Zersetzung eines Citronensäure-Sol-Gels hergestellt sowie kommerziell von C-Tec bezogen. Auch die Möglichkeit, noch dünnere LLZO-Schichten durch das langsame Erhitzen und Zersetzen von Citronensäure-Sol-Gel mit Glycerin als Hilfsmittel herzustellen, wird untersucht.

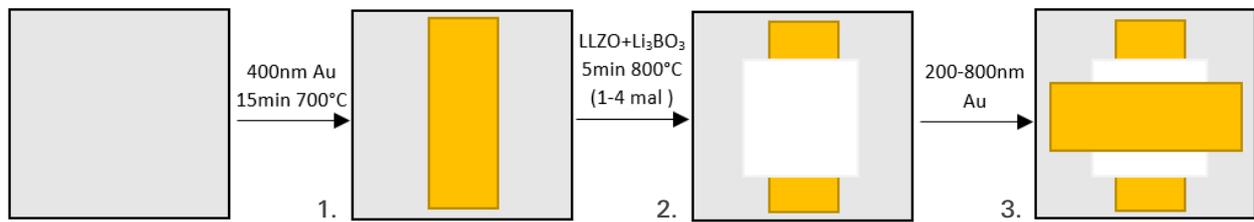


Abb. 1: Vorgehensschritte bei der Herstellung der Proben:

1. Aufspalten einer 400 nm dicken Goldschicht und 15 min bei 700 °C sintern.
2. Auftragen der LLZO-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Paste und 5 min bei 800 °C sintern (1-4 mal)
3. Aufspalten einer zweiten, 200-800 nm dicken Goldschicht senkrecht zur ersten Schicht



## 2. Aufgerakelte Schichten auf Pulverbasis

Auf ein circa 50x50 mm großes Aluminiumoxidkeramiksubstrat wird zunächst eine 1 cm breite Kontaktelektrode aus Gold aufgesputtert. Anschließend werden LLZO-Pulver verschiedener Quellen (s. 2.2) mit Isopropanol und Lithiumorthoborat (Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) als Sinterhilfsmittel in der Gasphase angerührt. Die entstehende Paste wird, wie in [Abb. 1](#) dargestellt, über eine Maske aus handelsüblichem Polyimidklebeband auf das Substrat mit Kontaktelektrode aufgerakelt. Die Maske wird entfernt und die Paste zu einer Schicht gesintert. Über einen quer aufgesputterten, zweiten Kontaktstrei-

fen wird diese Schicht über 1 cm<sup>2</sup> Fläche kontaktiert und die Lithiumionenleitfähigkeit über Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) bestimmt.

### 2.1 Aufbringung der unteren Kontaktelektrode

Als Aufbringungsmethode der Kontaktelektroden wird das DC-Sputtering (Balzers SCD 040) mit Schichtdickenkontrolle mittels Schwingquarz gewählt, um materialsparend dünne Schichten mit bekannter Dicke aufzubringen, ohne chemische Veränderungen des LLZO zu verursachen. Wegen seiner hohen chemischen und thermischen Beständigkeit wurde zunächst Platin als Material für die untere Kon-

taktelektrode ausgewählt. Platinschichten von 100 nm Dicke weisen auf rauer Aluminiumoxidkeramik eine ausreichende Haftkraft auf, um nicht durch das Polyimidband abgelöst zu werden. Auch durch Sintern bei 700 °C verlieren sie nicht ihre Leitfähigkeit. Bei Kontakt mit LLZO bei Temperaturen von 700 °C bildet sich aber sowohl unter als auch um das LLZO eine hochohmige, gelbe Schicht, die den Kontakt unterbricht (>20 MΩ). [Abb. 2](#) zeigt eine solche um das LLZO abreagierte Platinschicht. Die gelbe Farbe und die fehlende Leitfähigkeit sprechen für die Bildung des Halbleiters Lithiumplatinat Li<sub>2</sub>PtO<sub>3</sub>, der typischerweise durch Calcinieren von Lithiumcarbonat mit Platin an Luft bei 600 °C synthetisiert wird [8]. Lithiumcarbonat ist eine bekannte Verunreinigung von LLZO [9]. Auch eine direkte Reaktion mit LLZO unter Bildung von Lanthanzirconat als Nebenprodukt wäre denkbar. Demnach erweist sich Platin als ungeeignetes Material für die untere Kontaktelektrode.

Wegen der höheren chemischen Beständigkeit wurde daher Gold verwendet, das dafür bei erhöhter Temperatur eine höhere Mobilität durch Diffusion aufweist. Goldschichten mit 100 nm Dicke verfärben sich beim Sintern (1 h bei 700 °C) rotbraun und weisen keine Leitfähigkeit auf (>20 MΩ). Dies ist vermutlich auf Diffusion des Golds in die raue Keramik unter Inselbildung zurückzuführen. Bei einer Dicke von 400 nm wird nach 15 Minuten bei 700 °C der



Abb. 2: Auf einen 100 nm dicken Platinstreifen wurde bei 700 °C LLZO-Pulver aufgesintert (1 h). Es bildet sich eine hochohmige, gelbe Schicht aus abreagiertem Platin.



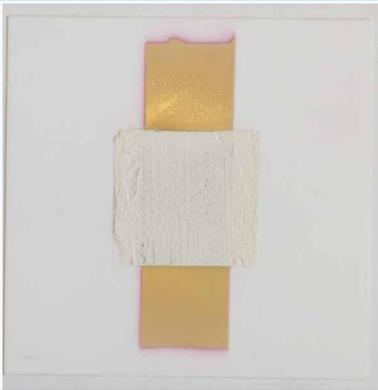


Abb. 3: Auf eine glatte, glänzende Aluminiumoxidkeramik wurde ein 400 nm dicker Goldstreifen aufgebracht und für 15 min bei 700 °C gesintert. Das anschließend aufgerakelte LLZO-Pulver (zentrales Quadrat) wurde für 5 min bei 800 °C gesintert

äußere Randbereich matt und hochohmig, die Leitfähigkeit des inneren Bereichs verbessert sich aber von 4,0  $\Omega$  Ende zu Ende nach dem Sputtern auf 1,2  $\Omega$  nach dem Sintern. Nach Aufrakeln einer LLZO-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Mischung (95:5) und erneutem Sintern für 15 Minuten bei 700 °C verbreitert sich der hochohmige Rand. Zwischen den Rändern der LLZO-Schicht zeigt das Gold einen Widerstand von 40  $\Omega$ .

Beim Aufputtern von 400 nm Gold auf glattere und daher glänzende Aluminiumoxidkeramik beträgt der Widerstand von Ende zu Ende zunächst auch 4,0  $\Omega$ . Im Gegensatz zur rauen Keramik wird diese Goldschicht aber durch das Polyimidband teilweise vom Substrat abgelöst. Diese Ablösung kann durch Sintern bei 700 °C für 15 Minuten verhindert werden, die resultierende Goldschicht ist glänzend und zeigt einen Widerstand von 1,0  $\Omega$  von Ende zu Ende. Auch beim Sintern für 5 Minuten bei 800 °C bleibt diese Goldschicht (siehe Abb. 3) bis auf den äußersten Randbereich mit 1,3  $\Omega$  Ende zu Ende gut leitfähig. Bei wiederholter Durchführung zeigen sich bei den Widerständen kleinere Schwankungen, die Größenordnung bleibt dieselbe.

Gold ist demnach für unsere Versuche chemisch ausreichend beständig, es sind aber größere Schichtdicken, ein glattes Substrat und kürzere Sinterzeiten nötig.

Da ein Reingoldtarget für das Sputtern nicht durchgängig zur Verfügung stand, wurde auch das Verhalten eines Gold-Palladium-Targets (Au:Pd 80:20) untersucht. Als Standard Sputtering-Target für Rasterelektronenmikroskopproben bei hoher Vergrößerung ist das Gold-Palladium-Target aufgrund der kleineren Korngrößen weit verbreitet [10]. Es zeigte sich, dass das Verhalten von Gold-Palladium dem von Gold entspricht. Es traten lediglich leichte Verfärbungen um das LLZO beim Sintern auf, die an den elektrischen Eigenschaften aber nichts zu verändern scheinen. Entsprechend der Verfügbarkeit der Targets wurde sowohl mit Reingold- als auch Gold-Palladium-Targets gearbeitet.

## 2.2 Aufrakeln und Sintern der LLZO-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Schichten

Für die Paste zum Aufrakeln wird zunächst das LLZO-Pulver mit einer entsprechenden Menge an Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> gemischt, um den gewünschten Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Gehalt

zwischen 5% und 40% zu erreichen. Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> ist ein in der Literatur bekanntes Niedertemperatursinterhilfsmittel [11] und Interfaceschutzmaterial [12], [13] für lithiumionenleitfähige Keramik und wurde gewählt, da es mit diesen Eigenschaften optimal für die gewünschten dünnen Schichten mit niedriger Sintertertemperatur und hoher Oberfläche geeignet ist.

Das LLZO-Pulver aus den Oxiden („Gesinterte Oxide“ in Tab.1) wird dabei nach der gewünschten Zusammensetzung Li<sub>6,025</sub>Al<sub>0,2</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>Ta<sub>0,375</sub>O<sub>12</sub> mit einem 10%igen Überschuss an Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> im Startmaterial synthetisiert, um den Lithiumverlust beim Sintern auszugleichen. Dafür werden die Oxide von Al (99,9%, Alfa Aesar), La (99,9%, Alfa Aesar), Zr (99% Nanopowder, Alfa Aesar) und Ta (99%, Thermo Scientific) sowie Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (99%, Thermo Scientific) in entsprechenden Mengen in einer Kugelmühle gründlich durchmischt und für 12 h bei 950 °C gesintert.

Die Sol-Gel-Pulver werden in einem an Janani et al. [14] angelehnten Syntheseverfahren nach der Zusammensetzung Li<sub>6,28</sub>Al<sub>0,24</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> aus Lithiumnitrat (99% anhydrous, Alfa Aesar), Aluminiumnitrat Nonahydrat (98%,

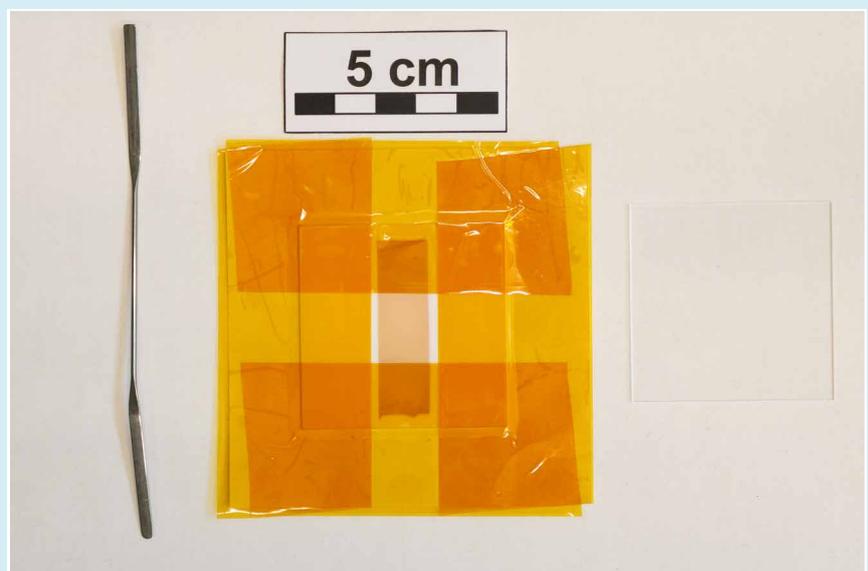


Abb. 4: Materialien zum Aufrakeln: Rakelmaske aus Polyimidband, Spatel und Objektträger als Rakel

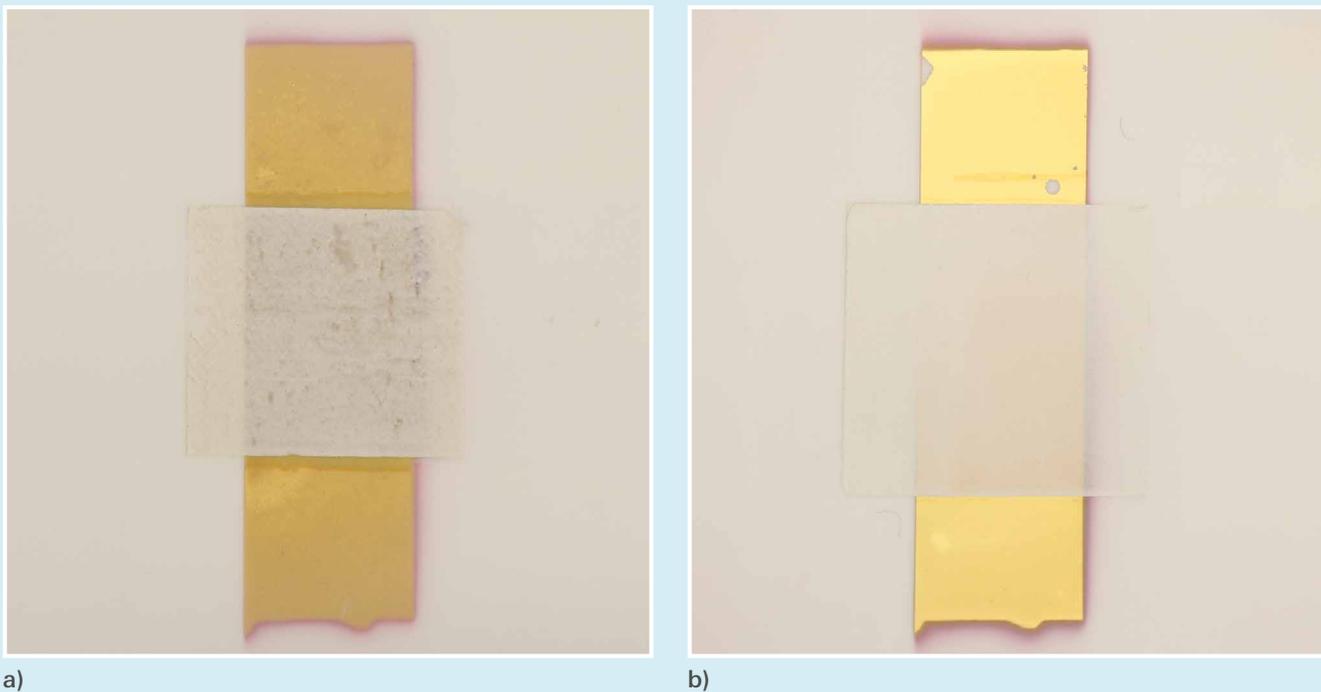


Abb. 5: a) gröberes aufgerakeltes Pulver ohne Ultraschallbehandlung  
b) feineres aufgerakeltes Pulver, mit Ultraschall-sweep behandelt

Alfa Aesar), Lanthannitrat Hexahydrat (99,9%, Alfa Aesar) und Zirconylnitrat (Zirconium dinitrate oxide hydrate, 99,9%, Alfa Aesar) mit einem 15%igen Überschuss an Lithiumnitrat synthetisiert. Dazu werden die Nitrate für 10 mmol LLZO bei 60 °C in Wasser gelöst und 12 g (Probennummer 220907-1) bzw. 24 g (220908-3) Citronensäure (99%, Alfa Aesar) dazugegeben. Die Lösung wird zu einem Gel eingekocht und das Gel langsam bis 350 °C aufgeschäumt und zersetzt. Der trockene, braune Schaum wird gemahlen und bei 700 °C für 1 h (220908-3) bzw. 700 °C für 1 h und 950 °C für 12 h (220907-1) gesintert. Dieser Prozess hat das Ziel, besonders gleichmäßig gemischtes, bei niedriger Temperatur sinterbares LLZO herzustellen.

Das  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  wird aus stöchiometrischen Mengen an  $\text{LiNO}_3$  (99%, Alfa Aesar) und  $\text{B}_2\text{O}_3$  (99,98%, Alfa Aesar) durch Mischen, langsames Zersetzen des Nitrats beim Aufheizen von 350 °C bis 600 °C (bis keine Stickoxide mehr ausdampfen), und anschließendes Sintern für 10 h bei 550 °C hergestellt. Diese Methode ist eine Variation der klassi-

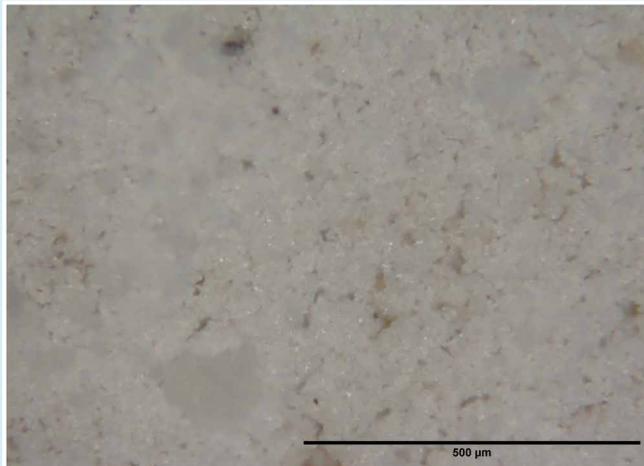
schen Herstellungsmethode aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [15], die gewählt wurde, um größere Carbonatverunreinigungen zu verhindern sowie hoch korrosive Hydroxidschmelzen zu vermeiden.

Das C-Tec LLZTO-Pulver ist ein kommerzielles tantaldotiertes LLZO-Pulver der Firma C-Tec.

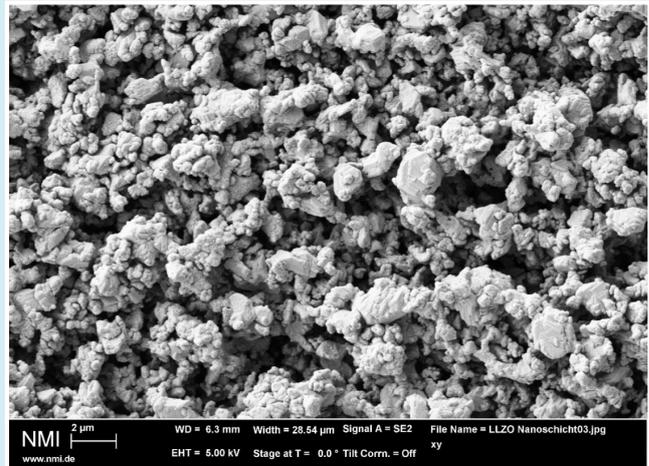
Die Mischung aus LLZO-Pulver und  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  wird anschließend mit Isopropanol gemischt, bis sich eine Paste bildet. Eine Ultraschallbehandlung der Paste mit dem EMAG Emmi-D40 Ultraschallreiniger im Sweep-Modus für 15 Minuten erwies sich vor der Nutzung als effektive Dispergiermethode, um eventuelle Klumpen zu lösen. Als Rakelmaske wird das besputterte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrat mit Polyimidband wie in [Abb. 4](#) dargestellt bis auf einen ca. 16x16 mm großen Bereich abgeklebt. Auf eine Seite wird die Rakelpaste mit einem Spatel über die gesamte Breite aufgetragen und in möglichst gleichmäßigen Hin- und Herbewegungen mit einem Objektträger in Substratgröße über das Quadrat gerakelt. Anschließend verdampft das Isopropanol innerhalb weniger Mi-

nuten, die Maske kann entfernt und die Pulver gesintert werden. Weist die entstehende Schicht Löcher oder Defekte auf, wird der Aufrakel- und Sinterschritt wiederholt.

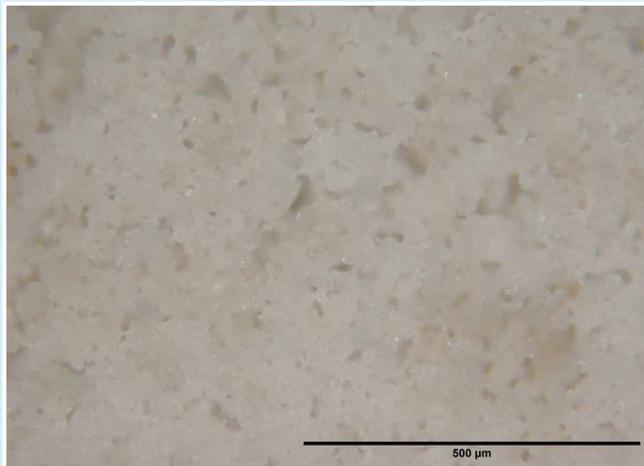
Das Aufrakeln einer Mischung der grob gemörserten gesinterten Oxidpulver mit größerem Lithiumorthoboratpulver ohne Ultraschall erweist sich als problematisch. Durch größere Kristalle und Klumpen entstehen Löcher und Rillen in der Schicht, die später für einen Kurzschluss sorgen und das Aufspalten einer Gegenelektrode mit durchgängigem Kontakt erschweren. Durch jeweiliges Mörsern der Pulver und des  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  von Hand für mindestens 30 Minuten erhält man ein feineres Pulver, was die Rakeleigenschaften deutlich verbessert und die Bildung von Rillen durch größere Kristalle verhindert. Durch die zusätzliche Ultraschallbehandlung im Sweep-Modus vor dem Aufrakeln werden zusammenhängende Pulverklumpen effektiv gelöst und es bildet sich eine homogene Paste, mit der sich deutlich gleichmäßigere und defektfreiere Schichten aufrakeln lassen (siehe [Abb. 5](#)). Es ist dann nicht mehr



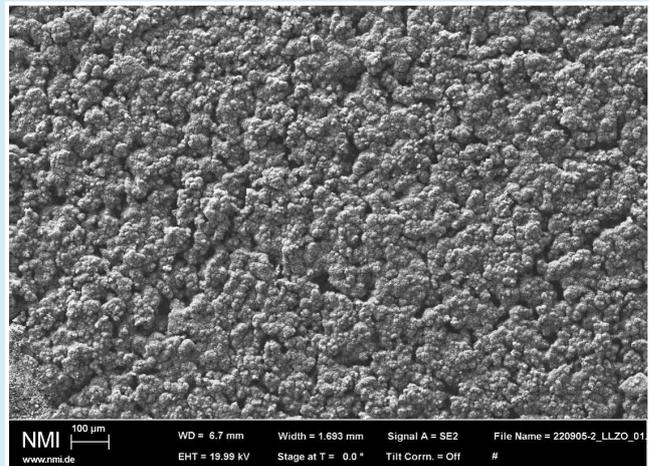
a)



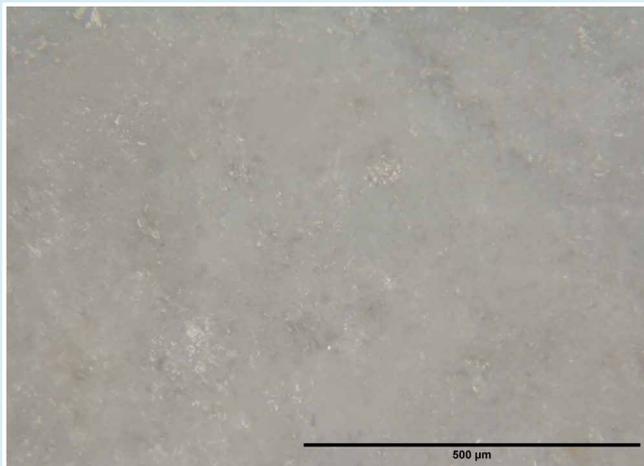
b)



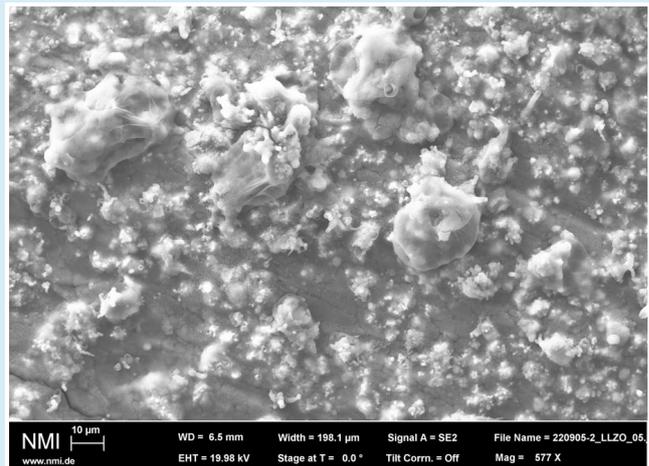
c)



d)



e)



f)

Abb. 6: Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen gesinterter Proben mit 5%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (a,b), 20%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (c,d) und 40%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (e,f)

nötig, für eine durchgehende Schicht mehrfach hin- und herzurakeln.

Durch den niedrigen Schmelzpunkt von  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  von ca. 700 °C [16] kann

dieses im Sinterschritt aufgeschmolzen werden und eine mäßig lithiumionenleitfähige Glasphase zwischen den LLZO-Korngrenzen bilden, während es kaum lithiumionenleitfähiges Lithi-

umcarbonat an den Kornoberflächen in die Glasphase aufnimmt. Die Härte der Schicht steigt mit der Konzentration an Lithiumborat von einer bei Berührung zerbröselnden Schicht ohne  $\text{Li}_3\text{BO}_3$

über eine mäßig kratzresistente Schicht bei 10%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  bis zu einer nicht durch Kratzen entfernbaren, glasigen Schicht bei 40%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  an. Das Sintern bei 700 °C für 15 Minuten bildet dabei eine weniger harte Schicht als das Sintern für 5 Minuten bei 800 °C. Dies könnte auf unvollständige Aufschmelzung durch Temperaturschwankungen oder höherschmelzende Mischphasen zurückzuführen sein. Längere Sinterzeiten bei 800 °C scheinen die Schicht wiederum zu schwächen, nach 15 Minuten bei 800 °C ist ein deutlicher Rückgang der Härte bemerkbar. Daher wurde eine Sinter Temperatur von 800 °C für 5 Minuten für die weiteren Proben gewählt. Wie in [Abb. 6](#) sichtbar zeigt sich unter dem Mikroskop, dass die Oberfläche meist recht porös und sehr rau ist, die Körner scheinen durch eine glasige Phase überzogen und miteinander versintert.

### 2.3 Beschichtung der oberen Kontaktelektrode

Die obere Kontaktelektrode wird senkrecht zur unteren Kontaktelektrode auf das LLZO aufgesputtert, sodass eine

Fläche von 1  $\text{cm}^2$  entsteht, auf der die LLZO-Schicht beidseitig kontaktiert wird. Da die obere Kontaktelektrode keinen hohen Sintertemperaturen ausgesetzt wird, können Platin (Pt), Gold (Au) und Gold-Palladium (AuPd) verwendet werden. Problematisch ist vor allem die Herstellung eines durchgängigen Kontakts über die raue Oberfläche. Je nach Oberflächenbeschaffenheit sind Schichtdicken von 200 nm bis 1,00  $\mu\text{m}$  nötig. Es zeigt sich ein Trend, dass für gleichmäßigere, besser raketable Schichten dünnere Schichtdicken ausreichen. Auch höhere  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ -Mengen scheinen dafür zu sorgen, dass weniger dicke Schichten nötig sind. Während ohne  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  bei einer Schichtdicke von 800 nm ein Widerstand von 5,0 k $\Omega$  über die Schicht gemessen wird, wobei die Leitfähigkeit durch direkten Kontakt zur unteren Schicht durch Löcher zustande kommt, werden mit 10%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (gemörsert) zwischen 40  $\Omega$  und 110  $\Omega$ , bei 200 bis 400 nm Schichtdicke und mit 40%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  bei 200 nm AuPd 19  $\Omega$  gemessen.

Bei ungleichmäßigen Schichten mit Löchern treten teils Kurzschlüsse zwi-



Abb. 7: Tiefenanalyse der LLZO-Schicht. Der rot eingefärbte Bereich zeigt den Carbonat-Ramanpeak bei 1085  $\text{cm}^{-1}$ . Dieser befindet sich hauptsächlich in den obersten 5  $\mu\text{m}$  der Schicht.

schen den Schichten auf. Um diese festzustellen, werden die Proben nach dem Aufspüttern mit einem Multimeter auf den realen Widerstand über die Schicht überprüft. Proben mit kleineren Pinholekontaktstellen zwischen den Elektroden lassen sich durch Anlegen einer Spannung von 10 V ausheilen, wobei durch einen kurzzeitigen hohen Stromfluss über dünne Kontaktstellen mit erhöhtem Widerstand diese schmelzen und so den Kontakt ähnlich einer durchgebrannten Sicherung un-

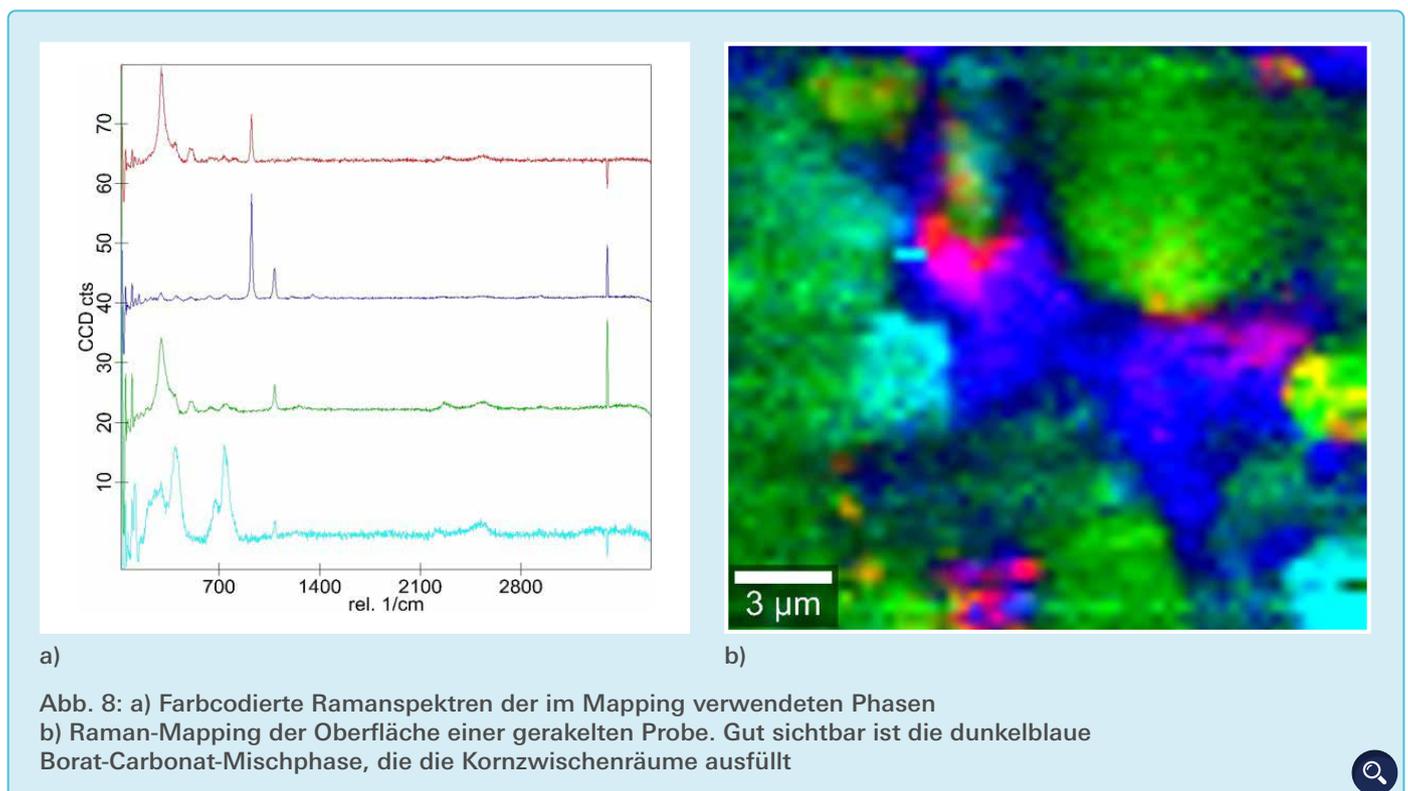


Abb. 8: a) Farbcodierte Ramanspektren der im Mapping verwendeten Phasen  
 b) Raman-Mapping der Oberfläche einer gerakelten Probe. Gut sichtbar ist die dunkelblaue Borat-Carbonat-Mischphase, die die Kornzwischenräume ausfüllt

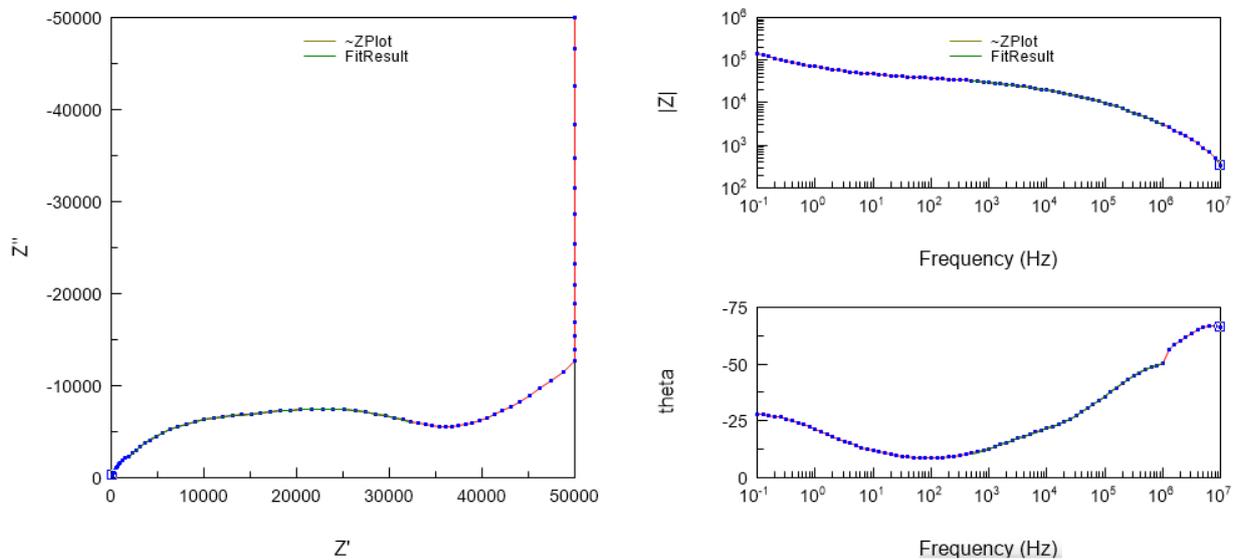


Abb. 9: Beispielspektren einer EIS-Messung an Probe 220907-1 mit Fit von 400 Hz bis 1 MHz. Die Messpunkte sind in blau, die resultierende Messkurve in rot und der Fit mittels Ersatzschaltbild in grün dargestellt. Links ist der Nyquist-Plot mit Imaginärteil  $Z''$  und Realteil  $Z'$  dargestellt, rechts sind Gesamtimpedanz  $|Z|$  und Phasenwinkel  $\theta$  in Abhängigkeit der Frequenz aufgetragen

terbrechen. Proben mit größeren Kontaktflächen der beiden Elektroden müssen aussortiert werden müssen. Sobald kein direkter Kontakt vorhanden ist, kann ein Widerstand im  $M\Omega$ -Bereich gemessen werden, der je nach Polarität als positiv oder negativ angezeigt wird. Dies kommt durch die Spannung um ca. 100 mV zwischen den Kontaktelektroden zustande. Die untere, gesinterte Kontaktelektrode hat dabei das positive und die obere, ungesinterte Kontaktelektrode das negative Potential.

Dies spricht für die Bildung von Oxidationsprodukten beim Sintern der unteren Kontaktelektrode, die möglicherweise über das ionenleitfähige LLZO und die obere oxidfreie Schicht als Reduktionsmittel eine Art galvanisches Element bilden. Die EIS-Analyse (s. 2.4.) scheint dies nicht zu beeinflussen, das Ergebnis unterscheidet sich nicht mit der Anschlussrichtung.

#### 2.4 Untersuchung durch konfokale Ramanspektroskopie und EDX

Die gerakelten Proben wurden durch

Tiefenanalyse mittels konfokaler Raman-Mikrospektroskopie am WITec alpha300 Raman-Mikroskop mit Suite SIX Software untersucht. Zusätzlich wurde eine Analyse der Oberfläche mittels Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, Zeiss Auriga FIB-SEM) durchgeführt. Die Raman-Mikroanalyse der aufgerakelten Schichten zeigte, dass das gemessene Carbonat sich hauptsächlich an der Oberfläche der Schichten befindet und innerhalb der Schicht nur in Spuren vorhanden ist (s. Abb. 7). Die EDX-Analyse zeigt auch, dass der Kohlenstoff hauptsächlich zwischen den LLZO-Körnern liegt, aufgrund der kleinen Ordnungszahl und dadurch zu niedrigen Röntgenenergien kann allerdings über EDX keine Aussage zur Lithiumorthoboratverteilung getroffen werden. Das Raman-Mapping in Abb. 8 zeigt jedoch, dass das Lithiumorthoborat wie erwartet als Zwischenphase zwischen die LLZO-Körner fließt. Die Borat-Carbonat-Schmelze wird dabei durch die dunkelblauen Bereiche beschrieben, die Körner bestehen aus LLZO (hellblau) sowie durch oberflächliche Lithiumverarmung gebildetem Lanthanzirconat ( $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ )

[19] mit Carbonat- (grün) und Boratbestandteilen (rot). Die carbonathaltige  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -Phase befindet sich insbesondere außerhalb der Kontaktzone mit der Lithiumreichen Schmelze auf der Oberfläche der Körner, wo ein Lithiumverlust beim Sintern stattfinden kann [14]. Somit bekräftigen die Ramananalysen auch die durch EDX bestärkte Vermutung, dass das Lithiumcarbonat in die Boratschmelze aufgenommen wird und dadurch die Leitfähigkeit zwischen den Korngrenzen weniger beeinträchtigt.

#### 2.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die kurzschlussfreien Proben werden für die Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) in einem Faraday'schen Käfig zur Abschirmung elektrischer Störfelder mit zwei Krokodilklammern kontaktiert, die über abgeschirmte Kabel mit einer Messbrücke (Solartron 1260A Frequency Response Analyzer and impedance/gain-phase analyzer mit LabVIEW Software) verbunden sind.

Diese zeichnet den realen und imagi-

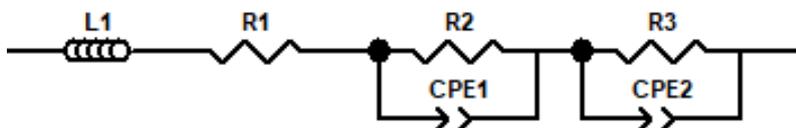


Abb. 10: Ersatzschaltbild aus zwei R-C-Gliedern mit Zuleitungswiderstand R1 und Zuleitungsinduktivität L1 (erstellt mittels LabVIEW Software)

nären Widerstand sowie die Phasenverschiebung zwischen Messspannung und Strom im Frequenzbereich zwischen 0,1 Hz und  $10^7$  Hz auf (Abb. 9). In der ZView-Software wird ein Ersatzschaltbild für die Schichten aus zwei R-C-Gliedern (parallel geschalteter Kondensator und Widerstand) für das Interface und die Schicht selbst erstellt (Abb. 10). Statt einer Idealkapazität wird für das C ein Constant-Phase-Element (CPE) verwendet, da die realen Schichten nicht idealen Kondensatoren entsprechen. Die Abweichung von der Idealkapazität wird als CPE-P angegeben, wobei der Wert 1 der Idealkapazität entspricht. Dieses Vorgehen entspricht dem Literaturstandard [17]. Gegebenenfalls wird

ein Zuleitungswiderstand bzw. eine Zuleitungsinduktivität eingefügt, die im gewählten Analysebereich aber einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Ergebnis haben. Diese Komponenten als freie Parameter zu wählen ist nicht zielführend, da sie häufig gegen 0 laufen und das Programm zum Absturz bringen, bei bekannten Widerständen der benutzten Leitungen können diese aber ggf. als Festwert eingetragen werden.

Anschließend wird automatisiert iterativ der Wert der Bauteile an die Kurve angenähert, wobei der Widerstand im R-C-Glied der Schicht dem Widerstand für wandernde Lithiumionen entspricht. Als Analysebereich werden  $10^2$

bzw.  $10^3$  bis  $10^6$  Hz verwendet. Bei tieferen Frequenzen lässt sich die Ionenleitfähigkeit aufgrund der blockierenden Elektroden nicht mehr als Idealwiderstand annähern, während bei Frequenzen über  $10^6$  Hz Fehler u.a. durch im Ersatzschaltbild nicht berücksichtigte Induktivitäten stark zunehmen, was das Ergebnis verfälschen kann. Die Verwendung von weiteren Ersatzschaltelementen, die diesen Fehler beheben könnten, bringt die Software zum Absturz. Über die Formeln

$$\rho = R \cdot \frac{A}{d}$$

$$\sigma = \rho^{-1}$$

mit dem ermittelten Lithiumionenwiderstand  $R$  in  $\Omega$ , der Kontaktfläche  $A$  in  $\text{cm}^2$  (in diesem Fall  $1 \text{ cm}^2$ ) und der Dicke  $d$  in cm der entsprechenden Schicht kann über den spezifischen Widerstand  $\rho$  die spezifische Lithiumionenleitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  bestimmt werden. Für die Schichtdickenbestimmung wurde dabei eine digitale Messuhr verwendet, die senkrecht in ein Stativ eingespannt ist. Das Substrat wird als Referenz benutzt. Daraufhin wird die Dicke in allen 4 Ecken in ca. 2 mm Abstand zum Rand sowie in der Mitte der Schicht gemessen. Der Durchschnitt dieser fünf Werte wurde für die Berechnungen verwendet.

Tab. 1: Lithiumionenleitfähigkeit verschiedener Proben

Probe	LLZO-Pulver	$\text{Li}_3\text{BO}_3$ -Anteil in %	Durchschnittliche Dicke in $\mu\text{m}$	Leitfähigkeit in $10^{-6} \text{ S/cm}$
220908-5	C-Tec LLZO-Pulver	10	260	1,6
220825-4	Gesinterte Oxide	5	65	3,0
220826-1	Gesinterte Oxide	10	70	2,0
220902-4	Gesinterte Oxide	10	100	3,8
220905-2	Gesinterte Oxide	20	120	6,1
220908-4	Gesinterte Oxide	40	85	0,087
220908-3	1h 700°C gesintertes Sol-Gel-Pulver	20	310	1,1
220907-1	12h 950°C gesintertes Sol-Gel-Pulver	10	220	2,6

Tab. 1 zeigt die erhaltenen Werte für die Lithiumionenleitfähigkeit der verschiedenen Proben. Betrachtet man die Leitfähigkeiten der Proben aus den gesinterten Oxiden, so verbessert sich die Lithiumionenleitfähigkeit zwischen 5%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  und 20%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ . Die Probe 220826-1 passt nicht zu dieser Beobachtung. Dies lässt sich durch das für diese Probe verwendete, deutlich gröbere  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  erklären, das vor der Herstellung der restlichen in Tab. 1 aufgeführten Proben gründlich gemörsert wurde. Bei 40%  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  nimmt die Leitfähigkeit trotz einer sehr dichten Probe sehr stark ab. Vermutlich ist bei dieser Konzentration der Kontakt zwischen den LLZO-Körnern durch das  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  unterbrochen, das eine Leitfähigkeit in dieser Größenordnung aufweist [18].

Die Sol-Gel-Pulver und das kommerzielle LLZO-Pulver von C-Tec scheinen dabei etwas schlechter als die gesinterten Oxide abzuschneiden. Möglicherweise helfen Lithiumcarbonatverunreinigungen der nicht-kommerziellen Pulver bei der Bildung eines  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ - $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Mischglases, das mit bis zu  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  eine deutlich höhere Ionenleitfähigkeit als reines  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  mit einer Leitfähigkeit von  $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  aufweist [18], wodurch die Leitfähigkeit in den Kornzwischenräumen leicht verbessert wird.

### 3. Pyrolyseansatz mit Sol-Gel-Verfahren

Im Pyrolyseansatz wird durch das Aufrakeln von dünnen Schichten LLZO-Sol-Gels auf hitzebeständiges Corningglas mit Kontaktstreifen und anschließende Zersetzung des Gels eine LLZO-Dünnschicht produziert, die mikroskopisch und elektrisch untersucht wird.

#### 3.1 Beschichtung der unteren Kontaktelektrode

Als Substrat wird temperaturresistentes Corningglas verwendet, das mit Isopropanol gereinigt und für 30 Minuten bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  im Ofen hydrophiliert wird, was ein späteres Abperlen des Gels verhindert.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Substrate und normale Glassubstrate erwiesen sich als untauglich. Auf der weißen, unebenen Oberflä-

che der Aluminiumoxidsubstrate waren die Dünnschichten später nicht erkennbar, was die Analyse sehr erschwerte und daher für Forschungszwecke nicht zielführend ist. Sowohl Objektträger bzw. Deckgläser aus Kalknatronglas als auch aus Borsilikatglas erweichen beim Erhitzen auf  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  und verbiegen sich, wodurch sie dem Sinterschritt nicht standhalten.

Aufgrund der Reaktion mit Platin werden auch hier Gold- und Goldpalladiumschichten als untere Kontaktelektrode aufgesputtert. Wegen der glatten Oberfläche und geringeren Temperaturen sind Dicken von  $200 \text{ nm}$  ausreichend für eine durchgängige, gut leitfähige Schicht im einstelligen Ohmbereich. Direkt nach dem Aufspütern ist die Haftung dieser Schichten allerdings sehr schlecht und es scheint Spannungen in der Schicht zu geben, beim Auftragen des Gels und dem späteren Erhitzen bilden sich in der Schicht Blasen, Falten und Risse, die die Bildung einer homogenen Schicht stören (s. Abb. 11).

Ein Sintern der Schicht für 15 Minuten bei  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  nach dem Aufspütern verhindert die Ablösung und Faltenbildung und verbessert die Haftung, die Schicht bleibt glatt und durchgängig. Dem Test der Schichthaftung durch Aufbringen und Abreißen eines Stücks Tesafilm, wobei je nach Adhäsionskraft die Schichten vom Substrat entfernt werden („Tesatest“), halten auch

gesinterte Schichten nicht stand, ein aufgeklebter Polyimidbandstreifen entfernt die Schicht vollständig vom Glas. Die Metallschichten sind sowohl frisch nach dem Aufspütern als auch nach dem Sintern hydrophil und werden von dem Gel gut benetzt.

#### 3.2 Aufrakeln, Polymerisieren und Zersetzen des Gels

Als Aufrakelgel wird ein nach 2.2. synthetisiertes Gel mit  $12 \text{ g}$  Citronensäure verwendet. Nach dem Einkochen bis zu einer dickflüssigen, gelartigen Konsistenz wird es im Volumenverhältnis Gel:Glycerin  $1:4$  mit Glycerin gemischt.

Da die untere Kontaktelektrode durch eine Polyimidmaske entfernt würde, wird das Gel ohne Maske aufrakelt, indem eine Spatelspitze des Gels in einer Linie parallel zum Goldstreifen auf das hydrophile Glas aufgetragen und mit einem Objektträger quer über den Goldstreifen gestrichen wird. Dadurch lässt sich auch die Schichtdicke weiter verringern. Die resultierende Gelschicht ist durchgängig und gleichmäßig, durch die Vorbehandlung bilden sich keine Tropfen und die Form bleibt bestehen.

Diese Schicht wird daraufhin in  $10$ -Grad-Schritten von  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  im  $5$ -Minuten-Takt aufgeheizt. Es bildet sich eine klare, durchgängige, gummiartige Schicht, die durch Aufheizen bis

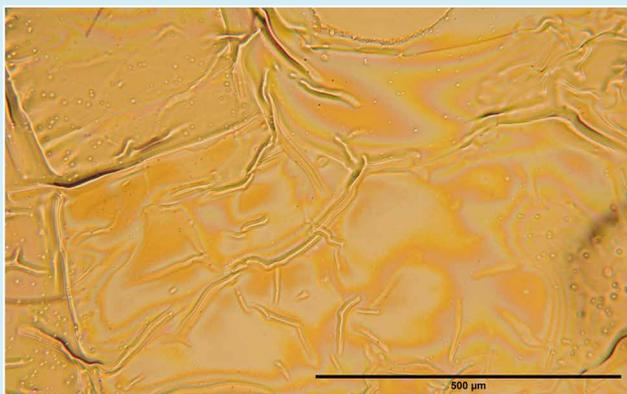


Abb. 11: Falten und Blasen in der ungesinterten Goldschicht auf Corningglas

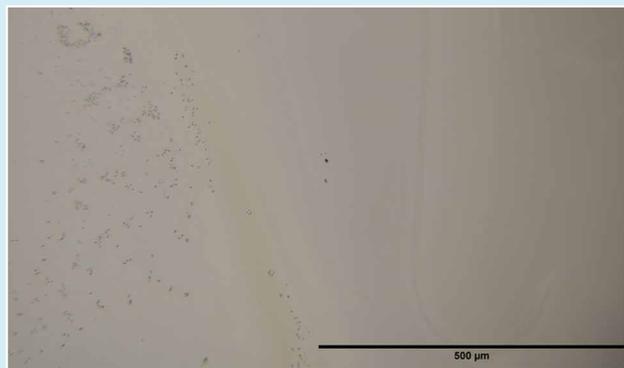


Abb. 12: links der unebene Randbereich der LLZO-Schicht aus Glyceringel, rechts die durchgängige, defektarmer Schicht



Abb. 13: Praktisch nicht sichtbare LLZO-Schicht aus Glycingel auf Corningglas



280 °C weiter aushärtet und sich leicht braun verfärbt. Zu schnelles Aufheizen führt zu Kristall- und Rissbildung.

Versuche mit glycerinfreiem Gel zeigen, dass sowohl beim langsamen als auch beim schnellen Erhitzen unabhängig von Dicke und Verdünnungsgrad mit Wasser große Teile des Gels auskristallisieren. Es bilden sich unebene und rissige Stellen mit vielen Blasen und Defekten. Optisch wirkt die Schicht trüb.

Vermutlich bildet sich im Glycingel durch Kondensation aus der Citronensäure und dem Glycerin unter Wasserabgabe ein Polyester. Durch die hohe Temperatur wird das Wasser ausgekocht, während die Citronensäure zunächst mit dem Überschuss an Glycerin reagiert. Bei höheren Temperaturen verdampft auch das Glycerin und wird dem Gleichgewicht entzogen, Umeesterungsreaktionen könnten die Glycerinesterbausteine durch immer dichtere Vernetzung zu einem Duroplasten umsetzen. Die Bindung der Startsalze in einem duroplastischen Polymer kann ohne Glycerin nicht stattfinden, stattdessen kristallisieren die Salze aus, auch bei starker Verdünnung des Gels mit Wasser.

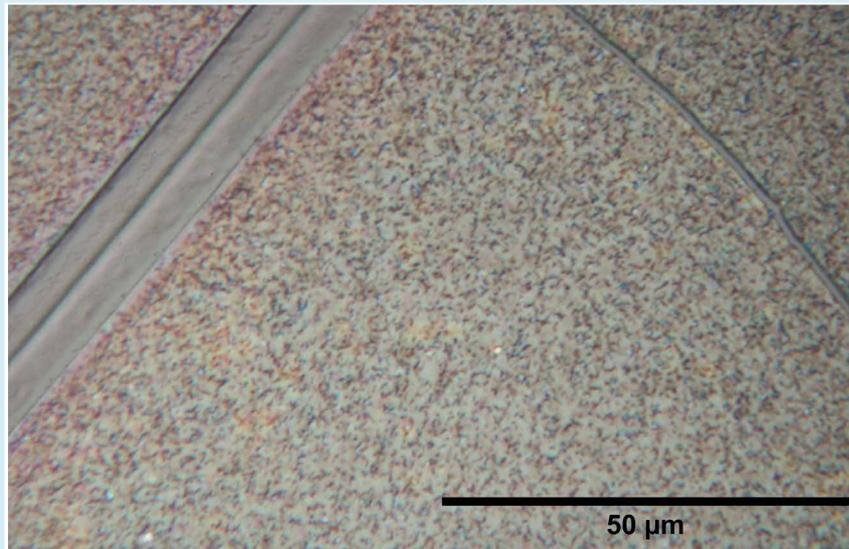


Abb. 14: Risse und Unebenheiten in einem sehr dicken, mit bloßem Auge sichtbaren Bereich einer LLZO-Schicht aus Glycingel



Nach dem Aufheizen bis 280 °C auf einer Heizplatte wird das Gel im Ofen weiter langsam aufgeheizt. Bei ca. 350 °C zersetzt sich das Gel langsam und verkohlt. Bei 500 °C wird die Temperatur gehalten, bis alle verkohlten Reste ausgebrannt sind. Anschließend wird die Schicht für 10 Minuten bei 600 °C gesintert. Die resultierende Schicht ist visuell nur an den Rändern im Querlicht erkennbar. Wie in [Abb. 12](#) und [Abb. 13](#) sichtbar, scheinen die Schichten unter dem Mikroskop durchgängig und größtenteils defektfrei. Am Rand und an dickeren Stellen bilden sich teilweise Unebenheiten und Risse, wie in [Abb. 14](#) gezeigt.

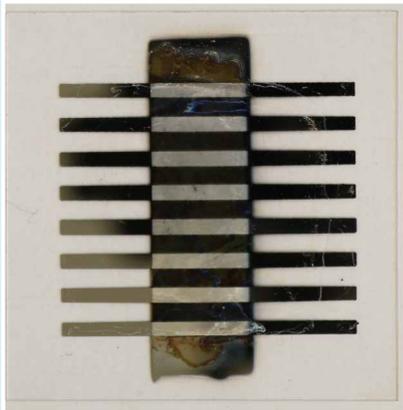
In weiterführenden Versuchen wurden mehrere Schichten nach der Polymerisation bei 180 °C bzw. dem Ausbrennen bei 500 °C erneut berakelt und der Vorgang wiederholt, um dichtere Schichten zu erhalten. Insgesamt wurden jeweils 4 Schichten aufeinander aufgebracht.

Die Schichtdicken befinden sich eindeutig unter der praktischen Messgrenze von ca. 5 μm, die Dicke scheint kleiner als 1 μm (Messgrenze der Messuhr) zu sein, was durch Schwankungen der Substratoberfläche um teils wenige μm aber nicht sicher bestimmt werden kann.

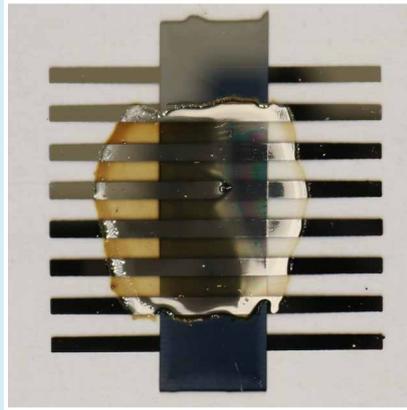
### 3.3 Beschichtung der oberen Kontaktelektrode

Bei den dünnen, gleichmäßigen Schichten reicht eine Schichtdicke von 100 nm der oberen Kontaktelektrode für eine gute elektrische Verbindung. Anstatt der Maske mit einem zentralen Streifen wird für eine höhere Chance, ein defektfreies Schichtstück ohne Kurzschluss zu treffen, eine Maske mit mehreren dünnen Streifen verwendet, die quer zur unteren Elektrode aufgelegt wird (siehe [Abb. 15](#)).

Sowohl die bei 600 °C gesinterten LLZO-Schichten als auch die bis 280 °C aufgeheizten Polymerschichten zeigen nach dem Aufspütern der Gegenelektrode dem Multimeter nach einen Kurzschluss an. Der Widerstand entspricht dabei jeweils dem Widerstand der Schichten bei direktem Kontakt. Beim Ausheilen durch Spannungen von 20–30 V und Strömen von >1 A bricht an einigen Stellen der Kontakt ab, hauptsächlich die Kontaktstellen zu den Netzteilkabeln erwärmen sich, was für großflächige Kontakte über die Schicht spricht. Danach wird aber im Gegensatz zu den Dickschichten keine Spannung zwischen den Elektroden gemessen und ein offener Stromkreis wird angezeigt.



a)



b)

Abb. 15: a) Probe mit 4 jeweils einzeln bis 600 °C gesinterten, aufeinander gestapelten LLZO-Schichten; Gegenelektrode mit Streifenmaske b) Probe mit 4 jeweils bis 180 °C ausgehärteten Proben, gemeinsam bis 280 °C ausgehärtet und ungesintert mit Streifen als Gegenelektrode kontaktiert.



### 3.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie der Sol-Gel Proben

Bei der Impedanzspektroskopie der durch Zersetzung des Sol-Gels synthetisierten Schichten wird in allen Proben entweder ein Kurzschluss oder ein nicht geschlossener Stromkreis angezeigt. Ein Fit mit Berechnung der Lithiumionenleitfähigkeit ist nicht möglich. Die Schichten scheinen demnach nicht durchgängig genug zu sein, um einen Kurzschluss zu verhindern. Die nicht geschlossenen Stromkreise sind vermutlich durch kleinere Lücken in der Elektrodenschicht zu erklären, die beim Ausheilen durch die hohen Ströme größer als 1 A bei hohen Spannungen entstehen, da zuvor mit dem Multimeter überall ein Kurzschluss festgestellt werden konnte. Die kapazitive Komponente über die Schicht wäre selbst ohne jegliche Lithiumionenleitfähigkeit im Diagramm durch niedrige Widerstände bei hohen Frequenzen erkennbar, weswegen eine erfolgreiche Heilung bei fehlender Lithiumionenleitfähigkeit ausgeschlossen werden kann.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

### 4.1 Aufgerakelte Schichten auf Pulverbasis

Über die Methoden der Dickschichttechnik lassen sich LLZO-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Schichten aus LLZO-Pulver und Lithiumorthoboratpulver durch Aufrakeln mit Isopropanol auf glatter Aluminiumoxidkeramik herstellen, die eine Leitfähigkeit von bis zu  $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  bei einer Dicke zwischen 65 µm und 310 µm aufweisen. Ein höherer Lithiumboratgehalt sorgt dabei für eine dichtere Versinterung und ionenleitfähige Verbindung zwischen den Körnern, was zunächst auch die Leitfähigkeit verbessert. Bei sehr hohen Konzentrationen nimmt die Leitfähigkeit durch Unterbrechung der Kontakte zwischen den LLZO-Körnern durch das schlecht ionenleitfähige Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> wieder ab. Kurzschlüsse durch kleinere Lochstellen lassen sich durch Ausheilen mit einer Spannung von 10 V entfernen. Gold- und Gold-Palladium-Schichten halten im Gegensatz zu Platinschichten dem Sinterschritt stand und sind deshalb zur Kontaktierung geeignet. Über die beidseitig kontaktierten LLZO-Schichten liegt eine Spannung von ca. 100 mV an, die vermutlich auf die Kontakte zurückzuführen ist.

Die Nutzung von höhersiedenden, polaren Lösemitteln wie Glycerin statt Isopropanol für die Rakelpaste könnte durch eine bessere Benetzung der Körner die Rakeleigenschaften weiter verbessern. Dabei sind deutlich längere Trockenzeiten bei höheren Temperaturen für ein zersetzungsfreies Ausdampfen des Glycerins nötig, wenn auch eine stärkere Verdichtung der Schicht denkbar wäre. Auch das Mörsern in einem glatten Achatmörser könnte die Eigenschaften der Paste weiter verbessern.

Mit kommerziellem LLZO-Nanopulver lassen sich möglicherweise noch dichtere, dünnere und defektärmere Schichten herstellen, wodurch die Leitfähigkeit und die Materialeigenschaften weiter optimiert werden können. Bei Li<sub>3</sub>CO<sub>3</sub> armem LLZO könnten sich auch Mischungen aus Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Sinterhilfsmittel eignen, da diese sehr hohe Lithiumionenleitfähigkeiten im Bereich von  $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  aufweisen und dadurch die Leitfähigkeit zwischen den Korngrenzen weiter verbessern können.

Mittels Röntgenbeugung (XRD) könnte untersucht werden, welche Phasen tiefer im Inneren der Schicht vorliegen und ob sich diese von der durch Raman-Spektroskopie untersuchten Oberflächenschicht unterscheidet.

### 4.2 Sol-Gel-Pyrolyse

Durch Aufrakeln von einer Citronensäure-Sol-Gel-Glycerinmischung auf hydrophiles Glas mit nachfolgender Polymerisation und Zersetzung des Gels lassen sich sehr dünne LLZO-Schichten produzieren. Diese Schichten können durch Wiederholen des Herstellungsprozesses gestapelt werden. Trotz der mikroskopisch großflächig sehr gleichmäßig und defektarm wirkenden Schichten resultiert die Kontaktierung in einem Kurzschluss; auch durch Ausheilen lassen sich bei bis zu vier aufeinander gestapelten Schichten weder bei einzeln noch gemeinsam pyrolysierten und gesinterten oder nur polymerisier-

ten Schichten messbare Proben herstellen. Gel ohne Glycerin bildet mit beliebiger Verdünnung mit Wasser beim Aufheizen keine gleichmäßige Schicht.

Das Stapeln von mehr als vier Schichten zur Verhinderung von Kurzschlüssen wäre denkbar, um dieses Problem zu umgehen. Zudem könnte eine großflächigere, gleichmäßigere und dünnere Auftragung des Gels durch ein Spin-Coating-Verfahren ermöglicht werden.

## Danksagung

Das Naturwissenschaftliche und Medizinische Institut Reutlingen (NMI) ist der Hauptentstehungsort dieses Projekts im Rahmen eines Ferienpraktikums und stellte Materialien, Geräte, Laborraum und Expertise zur Verfügung, die dieses Projekt überhaupt erst ermöglichten. Besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Nanoanalytikzentrums, die sich engagiert für dieses Projekt einsetzten.

Das Team des SFZ Eningen stellte Laborräume, Geräte und Materialien für die Durchführung des Projekts bereit. Hier wurden alle Vorarbeiten durchgeführt, auf denen das Projekt aufbaut.

Projektbetreuer Dr. Wilfried Nisch unterstützte die theoretische und praktische Umsetzung sowie die Organisation der Zusammenarbeit mit dem NMI über die gesamte Laufzeit. Dazu gehörten die Einweisungen in die Bedienung der Geräte, das Bereitstellen von Sputtermasken und das Besorgen der benötigten Chemikalien.

Jugend-Forscht-Juror Stefan Kreißl stellte den Kontakt zur Firma WITech her, die die Analyse der Proben durch fortgeschrittene Ramananalyse ermöglichte.

Ohne all diese Unterstützung wäre das Projekt nicht zustande gekommen, vielen Dank!

## Quellenverzeichnis

- [1] Urbansky, Frank: *Pumpspeicher in Deutschland nur begrenzt ausbaufähig*. Springer Professional Online-Artikel, 2017, <https://www.springerprofessional.de/wasserkraft/energie-speicher/pumpspeicher-in-deutschland-nur-begrenzt-ausbaufaehig/12169480>
- [2] Fischer, Lars: *Nobelkomitee ehrt Lithium-Ionen-Akkus*. Spektrum.de News, 2019, <https://www.spektrum.de/news/nobelkomitee-ehrt-lithium-ionen-akkus/1678538>
- [3] Bhattacharyya, Rangeet et al.: *In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries*. Nature Materials 9, 504-510, 2010, <https://doi.org/10.1038/nmat2764>
- [4] Kashif Aslam, Muhammad et al.: *How to avoid dendrite formation in metal batteries: Innovative strategies for dendrite suppression*. Nano Energy 86, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106142>
- [5] Vgl. Grafik [https://www.researchgate.net/figure/Comparing-of-some-potential-anode-materials-for-lithium-ion-batteries\\_fig3\\_294576988](https://www.researchgate.net/figure/Comparing-of-some-potential-anode-materials-for-lithium-ion-batteries_fig3_294576988), Ursprungspublikation: Liu, Yu et al.: *Recent Progress of TiO<sub>2</sub>-Based Anodes for Li Ion Batteries*. Journal of Nanomaterials 2016(4), 1-15, <https://doi.org/10.1155/2016/8123652>
- [6] Liang, Xin et al.: *Solid-state electrolytes for solid-state lithium-sulfur batteries: Comparisons, advances and prospects*. Journal of Energy Chemistry 73, 370-386, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.ijechem.2022.06.035>
- [7] Murugan, Ramaswamy et al.: *Schnelle Lithiumionenleitung in granartigem Li<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>*. Angewandte Chemie Volume 119, Issue 41, 7925-7928, 2007, <https://doi.org/10.1002/ange.200701144>  
International Edition version: Angewandte Chemie Volume 46, Issue 41, 7778-7781, 2007, <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>
- [8] Kasuya, Ryo et al.: *Synthesis of alkali metal platinates and their dissolution behavior in hydrochloric acid*. Journal of the Ceramic Society of Japan 121(1418), 2013, 884-890, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.884>
- [9] Familoni, Oluwatemitope et al.: *Air Stability of LLZO Electrolytes*. Solid Electrolytes for Advanced Applications, 2019, 69-89 [https://doi.org/10.1007/978-3-030-31581-8\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31581-8_3)
- [10] Quantum Design AG: *Gut zu wissen – Beschichtungen und Materialien in der Elektronenmikroskopie*. Spectrum 140, (10/15), <https://qd-europe.com/ch/de/neuigkeiten/produkt-und-anwendungsneuigkeiten-spectrum/gut-zu-wissen-beschichtungen-und-materialien-in-der-elektronenmikroskopie/>
- [11] Shin, Ran-Hee et al.: *Effect of Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Additive on Densification and Ion Conductivity of Garnet-Type Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium-Ion Batteries*. Journal of the Korean Ceramic Society 53(6), 2016, 712-718, <http://doi.org/10.4191/kcers.2016.53.6.712>
- [12] Zheng, Chenxi et al.: *Reinforced cathode-garnet interface for high-capacity all-solid-state batteries*. Materials Futures 1(4), 2022, <http://doi.org/10.1088/2752-5724/aca110>
- [13] Park, Kyusung et al.: *Electrochemical Nature of the Cathode Interface for a Solid-State Lithium-Ion Battery: Interface between LiCoO<sub>2</sub> and Garnet-Li<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>*. Chem. Mater. 2016, 28, 21, 8051-8059, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03870>
- [14] Janani, N. et al.: *Synthesis of cubic Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> by modified sol-gel process*. Ionics 17(7), 2011, <http://doi.org/10.1007/s11581-011-0611-x>
- [15] Shoji, Mao et al.: *Fabrication of All-Solid-State Lithium-Ion Cells Using Three-Dimensionally Structured Solid Electrolyte Li<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Pellets*. Front. Energy Res 4, 2016, <https://doi.org/10.3389/fenrg.2016.00032>
- [16] Ohta, Shingo et al.: *All-solid-state lithium ion battery using garnet-type oxide and Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solid electrolytes fabricated by screen-printing*. Journal of Power Sources 238, 2013, 53-56, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.02.073>
- [17] Kirowitz, Julia: *Leitfähigkeitsvariation in kristallinen Li-Ionenleitern für Feststoffbatterien*. Diplomarbeit Technische Universität Wien, 2016, <https://doi.org/10.34726/hss.2016.35952>
- [18] Nagao, Kenji et al.: *Mechanochemical synthesis and crystallization of Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> glass electrolytes*. Journal of the Ceramic Society of Japan. 124, 2016, 915-919, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.16114>
- [19] Deviannapoorani, C. et al.: *Synthesis of lithium garnets from La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore*. Solid State Ionics 283, 2015, <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.10.006>

# Als Schüler\*in wissenschaftlich publizieren

Wie aus deiner Wettbewerbsarbeit eine zitierfähige Veröffentlichung wird

## Was ist eine wissenschaftliche Veröffentlichung?

Wissenschaftliche Publikationen, sogenannte Papers, sind ein zentrales Element wissenschaftlichen Arbeitens. In Papers werden nicht nur Zeitpunkt und Stand einer Erkenntnis öffentlich dokumentiert, sondern auch mit der Wissenschafts-Community geteilt. So lässt man Kolleg\*innen derselben Fachrichtung an Ergebnissen teilhaben oder zeigt progressive Forschungsansätze auf.

## Was kostet die Veröffentlichung?

Für die Autor\*innen fallen keinerlei Veröffentlichungsgebühren (*page charges*) an. Alle Kosten z. B. für Redaktion, Lektorat, Layout, Website und App tragen Verlag und Sponsoren. Verlag ist die Physikalisch-Technische Bundesanstalt PTB, die das Projekt seit Gründung begleitet.

## Was ist besonders an einer wissenschaftlichen Veröffentlichung?

Die Besonderheit eines echten, wissenschaftlichen Papers ist, dass es *peer reviewed* ist. Der Begriff setzt sich zusammen aus den englischen Wörtern *peer* für „Kolleg\*in“ und *reviewed* für „überprüft“ (*review* = die Überprüfung). Die Arbeit wird also von einem / einer meist anonymen Fachkolleg\*in, der oder dem *referee*, auf Schlüssigkeit überprüft. Die Arbeit ist somit gecheckt und kann als Basis für weitere Forschungsvorhaben genutzt werden.

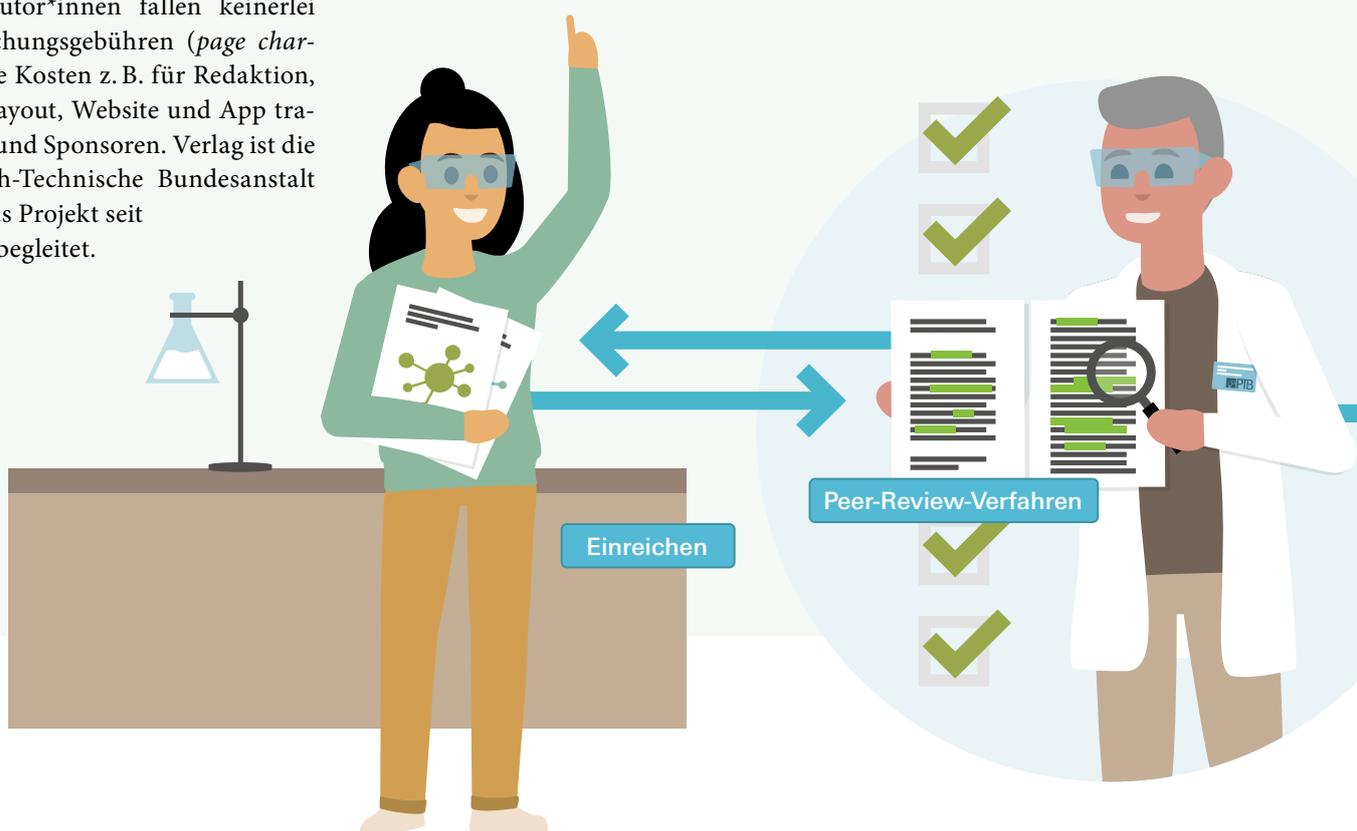


Hast du Fragen? In den FAQs auf der Seite „Für Autor\*innen“ findest du Antworten.

[www.junge-wissenschaft.ptb.de/fuer-autorinnen](http://www.junge-wissenschaft.ptb.de/fuer-autorinnen)

## Wieso wissenschaftlich publizieren?

Diese Papers dienen nicht nur dem fachlichen Austausch, sondern auch als Nachweis der erbrachten Leistungen im jeweiligen Spezialgebiet. Wie ein Lebenslauf informiert die Veröffentlichungsliste über den beruflichen Werdegang und wissenschaftlichen Erfolg.



## Wie geht das und wie viel Arbeit muss ich investieren?

Die Junge Wissenschaft (JuWi) ist die einzige Plattform, auf der bereits Schüler\*innen ein erstes Paper, *peer reviewed*, veröffentlichen können. Das von der JuWi-Chefredaktion eingeleitete und begleitete Peer-Review-Verfahren macht aus deinem Wettbewerbsbeitrag eine zitierfähige Veröffentlichung. Ein JuWi-Paper ist der Startschuss für deine persönliche Veröffentlichungsliste. Und als erfolgreiche Teilnehmer\*in eines Forschungswettbewerbs hast du den Löwenanteil der Arbeit bereits erledigt.

Sende deine Arbeit und die Erstveröffentlichungserklärung an:

**Chefredaktion**  
Junge Wissenschaft

Dr.-Ing. Sabine Walter  
Paul-Ducros-Straße 7  
30952 Ronnenberg

Tel: 05109 / 561508  
Mail: [sabine.walter@verlag-jungewissenschaft.de](mailto:sabine.walter@verlag-jungewissenschaft.de)



## Wie geht es nach dem Einreichen weiter?

Die Chefredakteurin sucht einen geeigneten Fachgutachter\*in, der bzw. die, die inhaltliche Richtigkeit der eingereichten Arbeit überprüft und eine Empfehlung ausspricht, ob sie veröffentlicht werden kann (Peer-Review-Verfahren). Das Gutachten wird dir zugeschickt und du erhältst die Möglichkeit, Hinweise des oder der Fachgutachter\*in oder eigene Änderungen einzuarbeiten. Die Erfahrung zeigt, dass Arbeiten, die z. B. im Rahmen eines Wettbewerbs wie Jugend forscht die Endrunde erreicht haben, die besten Chancen haben, dieses Peer-Review-Verfahren zu bestehen. Bis hierhin hast du keinerlei Arbeit investiert.

Schließlich kommt die Arbeit in die Redaktion, wird für das Layout vorbereitet und nach der Freigabe als Open-Access-Beitrag, also für jedermann zugänglich, veröffentlicht.

## Was bringt es mir?

JuWi-Autor\*innen erwerben in der engen Zusammenarbeit mit der Redaktion Kenntnis über den Aufbau einer wissenschaftlichen Arbeit, über wissenschaftlichen Schreibstil, worauf zu achten ist und welche Schritte wann notwendig sind. Autor\*innen eines JuWi-Papers haben so sehr früh einen bedeutenden Teil wissenschaftlichen Publizierens erlernt, noch bevor sie an die Hochschule gehen.

# Impressum

## Junge Wissenschaft

c/o Physikalisch-Technische  
Bundesanstalt (PTB)  
[www.junge-wissenschaft.ptb.de](http://www.junge-wissenschaft.ptb.de)

### Redaktion

Dr.-Ing. Sabine Walter,  
Chefredaktion Junge Wissenschaft  
Paul-Ducros-Str. 7  
30952 Ronnenberg  
E-Mail: [sabine.walter@verlag-jungewissenschaft.de](mailto:sabine.walter@verlag-jungewissenschaft.de)  
Tel.: 05109 / 561 508



Sabine Siems, Verlag  
E-Mail: [sabine.siems@ptb.de](mailto:sabine.siems@ptb.de)  
Tel.: 0531 / 592 8202



### Design & Satz

Sebastian Baumeister  
Art Director / [stilsicher.design](http://stilsicher.design)  
E-Mail: [baumeister@stilsicher.design](mailto:baumeister@stilsicher.design)  
Tel.: 05142 / 98 77 89



### Verlag

Dr. Dr. Jens Simon,  
Pressesprecher der PTB  
Bundesallee 100  
38116 Braunschweig  
E-Mail: [jens.simon@ptb.de](mailto:jens.simon@ptb.de)  
Tel.: 0531 / 592 3006  
(Sekretariat der PTB-Pressestelle)



# Dein Ticket zur Wissenschaft

Jungforscher\*innen publizieren online | *peer reviewed* | original



Veröffentliche deine Arbeit:  
zitierfähig, digital und  
open access.

