

Effects of Al_2O_3 powder atomic layer deposition (PALD) on oxide-based solid electrolyte LTP

Hyungik Choi^{*,**}, Donggeon Shin^{*,**} and Yoonsoo Han^{*,†}

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

^{**}Ceramic Total Solution Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 17303, Korea

(Received November 6, 2024)

(Revised November 15, 2024)

(Accepted November 22, 2024)

Abstract Recent concerns about fires and safety issues associated with lithium-ion batteries have been increasing. As a result, interest in solid-state electrolytes (SSE), a key component of electrochemical energy storage devices like batteries, is growing. The main advantages of solid electrolytes include high safety, enhanced energy density, and durability. LTP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$), characterized by a NASICON structure, facilitates rapid lithium-ion movement and offers high ionic conductivity, chemical stability, and excellent electrochemical compatibility. In this study, we evaluated the potential to improve ionic conductivity and environmental stability by coating LTP powder with a thin alumina (Al_2O_3) layer using Powder Atomic Layer Deposition (PALD) technology. The results confirmed that the Al_2O_3 coating effectively enhances LTP's interfacial stability and moisture resistance, thereby contributing to improved ionic conductivity properties. These findings suggest that this approach provides a promising pathway to facilitate the production and storage of all-solid-state batteries (ASSB), enhancing their commercial viability.

Key words LTP, Powder atomic layer deposition

산화물계 고체 전해질 LTP에 Al_2O_3 분말 원자층 증착(PALD)이 미치는 영향

최형익^{*,**}, 신동건^{*,**}, 한윤수^{*,†}

^{*}고려대학교 신소재공학과, 서울, 02841

^{**}한국세라믹기술원 이천분원 세라믹종합솔루션센터, 이천, 17303

(2024년 11월 6일 접수)

(2024년 11월 15일 심사완료)

(2024년 11월 22일 게재확정)

요약 리튬 이온 배터리와 관련된 화재 및 안전 문제에 대한 우려가 증가하면서 배터리와 같은 전기화학적 에너지 저장 장치의 핵심 구성 요소인 고체 전해질(SSE)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 고체 전해질의 주요 장점으로 높은 안전성, 향상된 에너지 밀도, 내구성이 있다. NASICON 구조를 가진 LTP($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$)는 빠른 리튬 이온 이동을 가능하게 하며, 높은 이온 전도성, 화학적 안정성, 우수한 전기화학적 호환성을 제공한다. 본 연구에서는 기술을 사용하여 LTP 분말을 얇은 Al_2O_3 층으로 코팅함으로써 이온 전도성과 환경적 안정성을 개선할 가능성을 평가하였다. 결과적으로 Al_2O_3 코팅이 LTP의 계면 안정성과 내습성을 효과적으로 향상시키며, 이로 인해 이온 전도성 특성이 개선됨을 확인하였다. 이러한 연구 결과는 이 접근법이 전고체 배터리(ASSB, All Solid-State Battery)의 상업적 실현 가능성을 높이기 위해 생산 및 저장을 촉진하는 유망한 경로를 제공할 수 있음을 시사한다.

1. 서론

고체전해질은 전기화학적 에너지 저장장치인 배터리에 서 전통적인 액체 전해질 대신 고체 상태의 이온 전도체

를 사용하는 핵심 구성 요소이다[1]. 주로 고분자, 세라믹, 또는 복합 재료가 고체전해질로 사용되며, 이들은 리튬 이온 등의 이온을 고체 상태로 전달하여 전극 간의 이온 이동을 가능하게 한다. 고체전해질의 주요 장점은 높은 안전성, 향상된 에너지 밀도, 그리고 내구성에 있다. 특히, 고체전해질은 기본적으로 불연성이며, 액체 전해질에서 발생하는 누출 위험과 화학적 불안정성을 완벽하게

[†]Corresponding author

E-mail: corundum69@kicet.re.kr

해결할 수 있다[2]. 이와 같은 특성이 고체전해질 및 전고체 배터리(ASSB, All Solid-State Battery)에 대한 연구가 활발해지게 만든 주된 이유이다.

이온전도도 특성은 고체 전해질 평가를 위해 매우 중요하다. 이는 전해질의 물리적·화학적 구조, 미세구조, 그리고 제조 과정에 의해 결정된다. 이온 전도도가 높은 전해질은 배터리 성능을 크게 향상시키기 때문에, 전해질 물성에 영향을 미치는 요인을 이해하는 것은 전고체 전해질의 개발과 배터리 기술의 발전에 매우 중요하다.

세라믹 기반 고체전해질 중 특히 중요한 물질인 LATP (Lithium Aluminum Titanium Phosphate)는 NASICON 구조를 가진다[3,4]. 이러한 구조는 LATP의 높은 이온 전도도에 영향을 끼치며 P 중심의 사면체(tetrahedron)와 Ti⁴⁺ 중심의 팔면체(octahedron) 구성으로 이루어져 있다[5]. LATP는 산화물 기반 고체전해질 중에서도 상대적으로 높은 이온 전도도와 뛰어난 화학적 안정성, 낮은 독성 그리고 다양한 전극 재료와의 우수한 전기화학적 호환성을 보여준다[6-8]. 또한, 다른 산화물 기반 고체 전해질인 LLZO(Li₇La₃Zr₂O₁₂)와 비교했을 때, LATP는 상대적으로 낮은 온도(1,000°C 이하)에서 짧은 시간(2시간 이하) 소결이 가능하여 이를 통해 제조 과정을 단순화시키고 생산 비용을 절감할 수 있다[9-11]. 그러나 전극과의 낮은 계면 안전성 및 10⁻³ S/cm 수준의 이온전도도가 재현성이 낮다는 점은 개선해야 할 단점이다[12].

원자층 증착(ALD, Atomic Layer Deposition)은 리튬 이온 배터리의 양극 및 음극 표면에 얇은 보호막을 형성하는 유망한 기술로 부상하고 있다[13-16]. 최근 연구에서는 황화물계 고체 전해질에 ALD를 접목하여, 습기와 산화 조건에서 물질의 안정성을 향상시키고, 리튬 금속과의 계면 반응성을 크게 줄이는 효과를 확인했다. ALD

코팅은 계면에서 리튬 이온의 이동을 촉진하며, 계면 접촉을 개선함으로써 고 전류 밀도와 높은 용량에서의 안정적인 리튬 도금 및 박리를 가능하게 했다[17]. 이러한 결과는 ALD 코팅이 황화물계 고체 전해질의 대기 조건에서 안정성을 높이고, 리튬 금속과의 계면 호환성을 크게 개선하는 중요한 방법임을 시사한다.

본 연구에서는 분말 원자층 증착(PALD, Powder Atomic Layer Deposition)을 통해 산화물 전해질인 LATP 입자에 Al₂O₃ 초박막을 균일하게 코팅하고, 이를 통해 소결된 펠릿의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 최적화된 ALD 조건에서 LATP 입자는 화학적 변화 없이 균일한 코팅을 형성하였으며, 150°C에서 순수 수증기에 노출되었음에도 불구하고 ALD 과정 중 LATP의 반응성이 거의 나타나지 않았다. 수분 노출 시 코팅된 분말로 제작된 소결체는 코팅되지 않은 분말로 제작된 것에 비해 약 1.5배 높은 이온 전도도를 보였으며, 이를 통해 LATP의 습윤성과 안전성 향상이 확인되었다. 본 연구 결과는 차세대 전고체 배터리 소재의 대량 생산 및 장기 보관 가능성을 제시하는 중요한 방향성을 제공한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용되는 LATP는 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(Sigma Aldrich, USA) 조성을 가진다. LATP 입자에 Al₂O₃를 코팅하는 PALD 과정과 이온 전도도 측정을 위한 소결 시편 제작 과정은 Fig. 1에 정리하였다. 먼저, 회전식 PALD(마제 테크놀로지)를 사용하여 LATP 입자에 Al₂O₃를 증착하였다. TMA(Trimethylaluminum, Sigma Aldrich, USA)가 상온에서 Al 전구체로 사용되었고, 산화제는 상

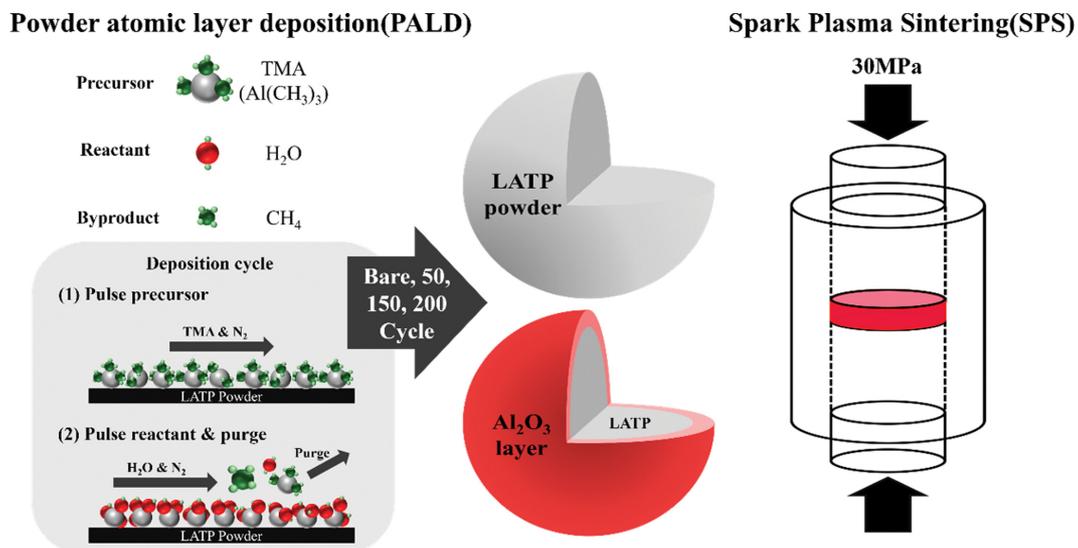


Fig. 1. Schematic of powder atomic layer deposition & spark plasma sintering process.

온의 탈 이온수를 사용하였다. 샘플은 300°C의 회전식 반응기 및 120°C의 챔버에서 1시간 동안 가열되었다. 이후 회전식 반응기를 5 rpm으로 회전시키며, 500 sccm의 N₂를 공급해 라인 퍼지를 10분간 수행하였다.

Al₂O₃ 증착 주기(1 cycle)는 다음 세 단계로 구성된다. 첫 번째 단계에서는 TMA를 2초간 주입, N₂ 가스로 잔여 TMA를 30초간 제거한다. 두 번째 단계에서는 H₂O를 2초간 주입하여 TMA와 반응을 진행시키고, N₂ 가스로 잔여물을 30초간 제거한다. 마지막 단계에서는 Al₂O₃ 합성 후 잔여 Al 전구체와 물이 N₂ 가스에 의해 챔버에서 제거된다. LAMP 입자에 각각 50, 150, 200회 Al₂O₃ 증착을 진행하였다. 또한 Bare LAMP와 Al₂O₃가 50회 증착된 LAMP 입자에 추가로 TMA 주입을 제외한 H₂O 주입, 제거 과정을 500회 진행했다. 증착된 소재의 구조는 X선 회절 분석기(XRD, Rigaku Max-2500, Japan)와 주사전자현미경(FE-SEM, Jeol 6400, Japan)을 통해 분석했다.

시편 제작은 2 g의 LAMP 분말을 직경 13 mm의 원통형 흑연 몰드에 넣은 뒤 방전 플라즈마 소결(SPS, Spark Plasma Sintering, FCT group, Germany)을 진행했다. SPS의 경우 분당 100°C 이상으로 빠른 승온이 가능하다. 빠른 승온 및 냉각 시간으로 인해 불필요한 입자성장 및 Li 휘발을 최소화할 수 있으면 소결 중 가해지는 압력으로 인해 높은 치밀화가 가능하다[18-20]. 이는 900°C에서 30 MPa의 가압 소결을 진행하였으며, 소결 분위기는 진공(<0.5 torr) 상태에서 승온 속도는 100°C/min으로 하여 30분 동안 소결하였고, Table 1에 나열한 것과 같이 코팅된 분말을 사용하여 총 6개 조건의 시편을 제작하였다. 카본 몰드를 사용해 소결 공정 중 시편에 침탄이 발생하여 이를 상압 전기로(Han Tech, Korea)에서 800°C(승온 속도: 5°C/min)에서 5분간 유지하여 침투된 카본을 제거했다.

소결된 시편의 연마된 면을 관찰하기 위해 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Jeol, Japan)을 사용하였다. 이를 통해 PALD가 진행된 분말 및 소결 시편의 미세구조 및 EDS를 확인하였다. 이온전도도 측정을 위해 소결 및 탈탄 공정을 거친 LAMP 시편을 직경 13 mm, 두께 1.5 mm

크기로 가공하고, 시편 양면에 Ag paste 전극을 코팅하였다. 전극 코팅 후, 전기 테스터기(Solartron 1296A, UK)에 시편 양면을 고정하여 이온 전도도 측정을 위한 임피던스 분석을 수행하였다. 임피던스 분석은 교류(AC) 전압 0.1 V 조건에서, 주파수를 1 Hz에서 10 MHz까지 변화시키며 진행되었으며, 결과는 Solartron에서 제공하는 “SMART” 소프트웨어를 이용하여 분석하였다. 이온 전도도는 저항(R), 전극 넓이(A), 시편 두께(L)를 이용하여 $\sigma = 1/(R \times A)$ 식에 대입하여 계산하였다[21].

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 LAMP 입자에 Al₂O₃ 분말 ALD를 진행 후 측정된 X선 회절 데이터를 보여준다. Al₂O₃ cycle의 증가는 LAMP분말 외각 Al₂O₃ 층의 두께가 증가함을 의미한다. 4가지 분말을 비교하였을 때 LAMP 분말에 끼치는 구조적 변화는 없다는 것을 알 수 있다. Al₂O₃ 증착 cycle이 50회, 150회, 200회인 LAMP 분말 코팅 샘플을 분석하였고, 이를 Bare LAMP(코팅하지 않은 원래의 LAMP 분말)와 비교하였다. XRD 패턴을 통해 네 가지 시료를 비교했을 때, Al₂O₃ 코팅 두께가 달라짐에도 불구하고, 기본 LAMP 결정 구조에는 어떠한 변화도 발생하지 않았다. 이 결과는 Al₂O₃ 증착 과정에서 LAMP 입자의 본래 구조가 안정적으로 유지된다는 것을 의미하며, Al₂O₃ 층이 LAMP의 구조적 특성을 방해하거나 변형시키지 않는다는 점에서 중요하다.

Figure 3은 XRD 패턴을 분석한 동일 시료를 SEM과 EDS로 관찰한 결과이다. XRD 결과는 Al₂O₃ 코팅이 LAMP 구조에 변화가 없음을 보여주었지만, PALD 과정에서 정확한 층의 형성이 이루어졌는지 추가 검증이 필요하다. 이를 위해, EDS를 사용하여 각 시료에서 Al의 평균 원자 비율(atomic%)과 무게 비율(weight%)을 측정

Table 1
Specimens of PALD Al₂O₃ and H₂O cycles on LAMP

Specimen	Al ₂ O ₃ cycle	H ₂ O cycle
1	0	0
2	50	0
3	150	0
4	200	0
5	0	500
6	50	500

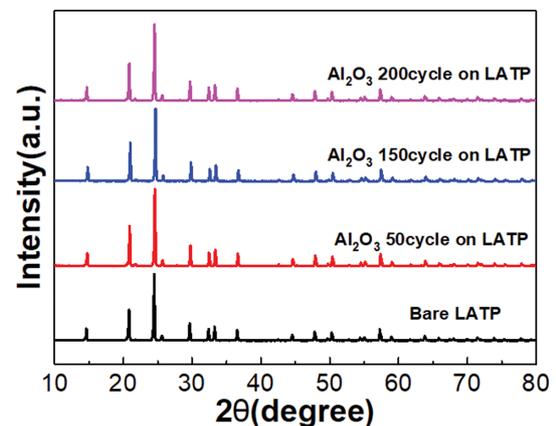


Fig. 2. XRD of Al₂O₃ PALD on LAMP powder.

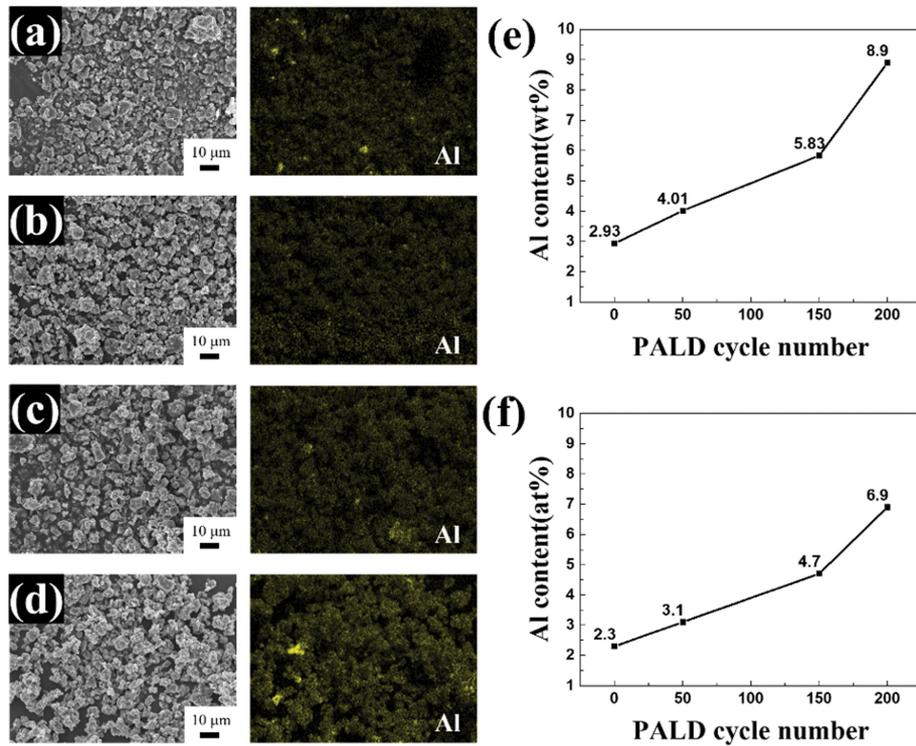


Fig. 3. SEM images and EDS mapping of LATP powders with Al₂O₃ coatings: (a) Bare, (b) 50 cycles, (c) 150 cycles, (d) 200 cycles, with Al content graphs: (e) wt% and (f) at%.

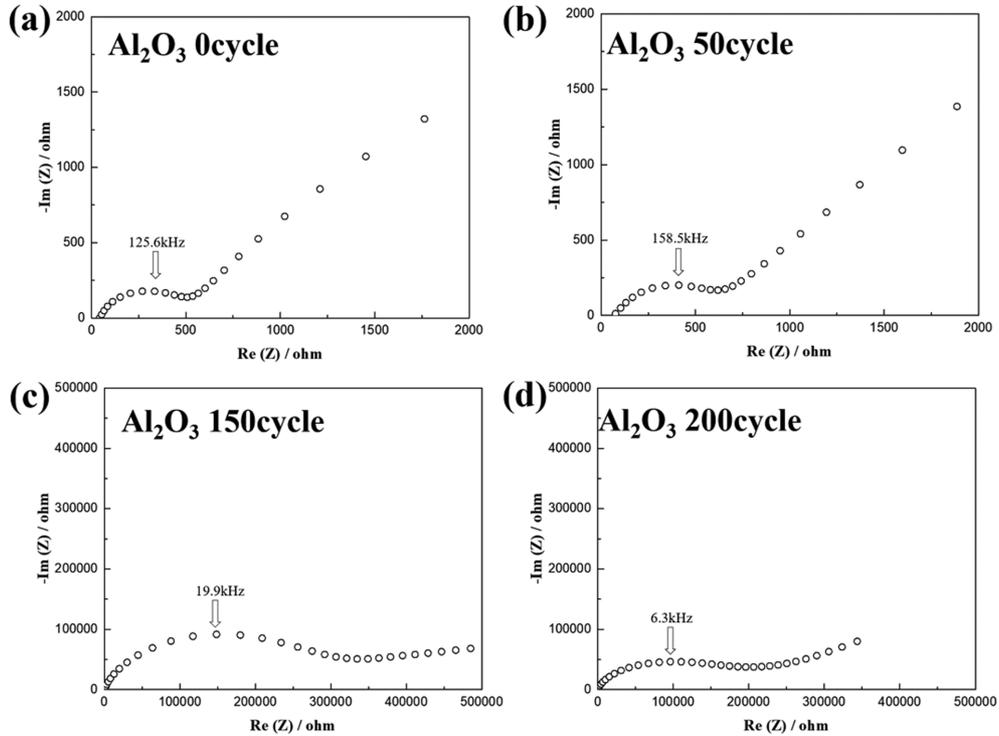


Fig. 4. Nyquist plot of LATP pellet. Al₂O₃ coating (a) 0 cycle, (b) 50 cycle, (c) 150 cycle, (d) 200 cycle.

하였다.

Figure 3의 그래프(e, f)는 각각 Al의 무게 비율과 원자 비율을 비교한 결과를 나타낸다. 분석 결과, 구조적

변화는 확인되지 않았으나 Al₂O₃ 증착 사이클이 증가할수록 LATP 분말 표면의 Al 함량이 높아지는 경향성을 확인하였다. 이는 증착된 Al₂O₃ 층의 두께가 증가하면

Table 2
Ionic conductivity of bare to 200 cycle Al₂O₃ PALD on LAMP

Sintered body	σ (S/cm) at RT
Bare LAMP	7.497×10^{-5}
Al ₂ O ₃ 50 cycle on LAMP	2.618×10^{-5}
Al ₂ O ₃ 150 cycle on LAMP	8.445×10^{-5}
Al ₂ O ₃ 200 cycle on LAMP	6.153×10^{-5}

서 LAMP 표면에 알루미늄이 더욱 균일하게 축적되고 있음을 의미한다.

LAMP 고체 전해질의 전기적 특성을 확인을 위해 각 시료를 소결 하여 이온전도도를 측정하였다. Figure 4에서는 이온전도도 계산을 위해 측정을 통해 얻어진 Nyquist 플롯을 나타내었다.

임피던스 분광법에서 고주파 구간의 x축과 플롯의 교차점은 bulk에 대한 저항으로 간주되는데 이는 bulk 및 입계의 공진 주파수가 다른 경우에만 해당된다[10]. Figure 4(a, b)는 고주파에서 반원 피팅이 벗어난 현상이 관찰된다. Figure 4(a, b)에서 고주파에서의 교차점의 경우 bulk 및 미세 구조 전도의 공진 주파수가 겹쳐졌을 가능성이 있으며 이 교차점을 bulk 전도로 해석하는 것은 문제가 될 수 있다. 이온전도도는 저주파에서의 X축과 플롯의 교차점인 저항(R)을 통해 결정된다. 또한 시편 양쪽에 증착 된 Ag 전극의 넓이, 시편의 두께에 영향을 받는다. 얻어진 저항(R), 전극 넓이(A), 시편의 두께(l)를 이용하여 이온전도도(σ)를 계산, Table 2에 정리하였다.

Bare LAMP와 50회 Al₂O₃ 증착된 LAMP 소결체는 약 10^{-5} S/cm 수준의 이온 전도도를 보이며, 50회 Al₂O₃ 증착 시 bare LAMP 대비 약 1.2배 향상된 이온 전도도가 확인되었다. 이는 Al₂O₃ 코팅층이 LAMP의 계면 안정성을 강화하여 이온 이동성을 촉진한 결과로 보인다. 그러나 Al₂O₃ 증착 사이클이 150회 이상으로 증가할 경우 이온 전도도가 급격히 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 Al₂O₃의 절연 특성에 기인한 것으로 판단된다. Figure 5에서 150회 이상 증착 된 LAMP의 미세구조를 보면, 입자 간 Al₂O₃ 층이 두꺼워지며 이온 전도 경로를 방해하고 있음을 확인할 수 있다. 두꺼워진 절연층이 전해질 내부의

Table 3
Ionic conductivity of bare and 50 cycle Al₂O₃-coated LAMP sintered bodies before and after 500 H₂O cycles

Sintered body	σ (S/cm) at RT
Bare LAMP	7.497×10^{-5}
+ H ₂ O 500 cycle	2.618×10^{-5}
Al ₂ O ₃ 50 cycle on LAMP	8.445×10^{-5}
+ H ₂ O 500 cycle	6.153×10^{-5}

이온 이동을 저해하여 LAMP의 이온 전도도가 저하된 것으로 해석된다.

Al₂O₃ 증착이 150회 이상 진행된 경우 이온 전도도가 현저히 낮아지는 현상을 관찰하여, 본 연구에서는 bare LAMP와 50회 Al₂O₃ 증착 된 LAMP 분말을 수분에 노출한 후 소결 하였다. Table 3은 수분에 노출된 분말로 소결한 시편의 이온 전도도를 노출 전 시편과 비교한 결과이다.

Bare LAMP 분말을 소결한 시편은 H₂O에 노출되었을 때 이온전도도가 원래 값에서 약 65% 감소했다. 반면, 50주기 Al₂O₃가 증착 된 LAMP 분말 소결 시편은 수분 노출 후에도 이온전도도가 약 28%만 감소하여 상대적으로 낮은 성능 저하를 보였다. 이는 LAMP 표면에 증착 된 Al₂O₃ 층이 수분에 의한 전도도 저하를 지연시키는 보호 효과를 제공함을 시사한다.

4. 결 론

본 연구는 LAMP 분말 표면에 Al₂O₃를 PALD 방식으로 코팅하여 LAMP의 이온 전도도와 환경 안정성을 개선할 수 있는 가능성을 평가하였다. Al₂O₃ 코팅 두께가 LAMP의 결정 구조에 미치는 영향을 분석하기 위해 XRD 및 EDS 분석을 수행한 결과, Al₂O₃ 증착 주기가 증가함에 따라 LAMP 분말 표면의 Al 함량이 균일하게 증가하였으나, LAMP의 결정 구조에는 변화가 없음을 확인하였다. Al₂O₃ 층이 LAMP의 본래 물성을 손상시키지 않고 보호 층 역할을 할 가능성을 시사한다.

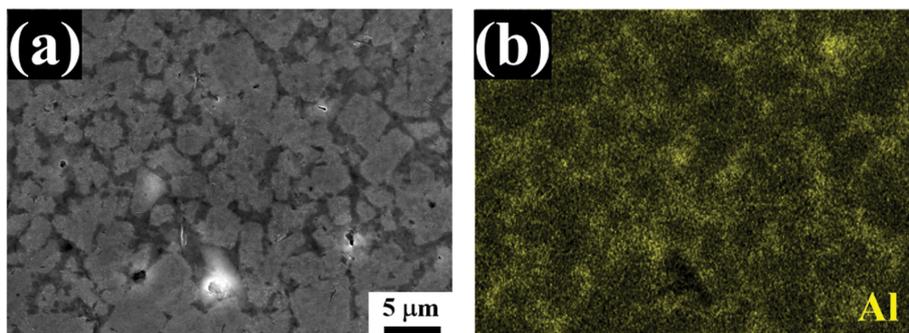


Fig. 5. Polished surface analysis of 150 cycle Al₂O₃-coated LAMP sintered body: (a) FE-SEM image, (b) Al content EDS mapping.

이온 전도도 측정 결과, Bare LATP와 비교하여 50회 Al₂O₃ 코팅된 LATP 소결체의 이온 전도도는 약 1.2배 향상된 약 10⁻⁵ S/cm 수준으로 나타났다. 이는 Al₂O₃ 코팅이 LATP의 계면 안정성을 강화하여 이온 이동을 촉진한 결과로 해석된다. 반면, Al₂O₃ 증착 사이클이 150회 이상으로 증가할 경우 절연층이 두꺼워져 이온 전도도가 급격히 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 Al₂O₃의 절연 특성으로 인해 전도 경로가 방해받기 때문이다.

또한, 수분 노출 실험을 통해 Al₂O₃ 코팅이 LATP의 수분 안정성을 높이는 효과를 확인하였다. Bare LATP의 경우 수분 노출 시 이온 전도도가 약 65% 감소한 반면, 50회 Al₂O₃ 코팅된 LATP 소결체는 약 28% 감소에 그쳤다. 이는 Al₂O₃ 코팅층이 수분 노출로 인한 전도도 저하를 지연시키는 보호막 역할을 수행함을 의미한다.

본 연구 결과는 Al₂O₃ 원자층 증착이 LATP 고체 전해질의 계면 안정성과 수분 저항성을 강화하여 이온 전도도 특성을 개선할 수 있는 효과적인 방법임을 입증하며, 향후 LATP 기반 전고체 전해질의 성능을 최적화하기 위한 유망한 접근법을 제시한다. 이를 통해 LATP 기반 전고체 배터리의 상용화 가능성을 높이는 데 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2024년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(RS-2023-00243593).

References

- [1] Q. Ma, Q. Xu, C.L. Tsai, F. Tietz and O. Guillon, "A novel sol-gel method for large-scale production of nanopowders: Preparation of Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO₄)₃ as an example", *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 410.
- [2] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G.-Y. Adachi, "Ionic conductivity of the lithium titanium phosphate (Li_{1+x}MxTi_{2-x}(PO₄)₃, M = Al, Sc, Y, and La) systems", *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 590.
- [3] P. Knauth, "Inorganic solid Li ion conductors: An overview", *Solid State Ionics* 180 (2009) 911.
- [4] J.C. Bachman, S. Muy, A. Grimaud, H.H. Chang, N. Pour, S.F. Lux, O. Paschos, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, L. Giordano and Y. Shao-Horn, "Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: Mechanisms and properties governing ion conduction", *Chem. Rev.* 116 (2016) 140.
- [5] G.Y. Adachi, N. Imanaka and H. Aono, "Fast Li⁺ conducting ceramic electrolytes", *Adv. Mater.* 8 (1996) 127.
- [6] W. Xiao, J. Wang, L. Fan, J. Zhang and X. Li, "Recent advances in Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ solid-state electrolyte for safe lithium batteries", *Energy Storage Mater.* 19 (2019) 379.
- [7] K. Arbi, W. Bucheli, R. Jimenez and J. Sanz, "High lithium ion conducting solid electrolytes based on NASICON Li_{1+x}Al_xM_{2-x}(PO₄)₃ materials (M = Ti, Ge and 0 ≤ x ≤ 0.5)", *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015), 1477.
- [8] S.W. Baek, J.M. Lee, T.Y. Kim, M.S. Song and Y. Park, "Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries", *J. Power Sources* 249 (2014) 197.
- [9] A. Mei, Q.H. Jiang, Y.H. Lin and C.W. Nan, "Lithium lanthanum titanium oxide solid-state electrolyte by spark plasma sintering", *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 871.
- [10] Y. Kobayashi, H. Miyashiro, T. Takeuchi, H. Shigemura, N. Balakrishnan, M. Tabuchi, H. Kageyama and T. Iwahori, "All-solid-state lithium secondary battery with ceramic/polymer composite electrolyte", *Solid State Ionics* 152 (2002) 137.
- [11] R. DeWees and H. Wang, "Synthesis and properties of NaSICON-Type LATP and LAGP solid electrolytes", *ChemSusChem* 12 (2019), 3713.
- [12] R.E. Warburton, M.J. Young, S. Letourneau, J.W. Elam and J. Greeley, "Descriptor-based analysis of atomic layer deposition mechanisms on spinel LiMn₂O₄ lithium-ion battery cathodes", *Chem. Mater.* 32 (2020) 1794.
- [13] P. Darapaneni, A.U. Mane, Z.D. Hood and J.W. Elam, "Removal of surface carbonate from lithium-ion battery cathode materials via vapor-phase fluorination", *ACS Appl. Energy Mater.* 5 (2022) 9870.
- [14] X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman and L. Hu, "Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries", *Nat. Mater.* 16 (2017) 572.
- [15] E.M. Hitz, H. Xie, Y. Lin, J.W. Connell, G.W. Rubloff, C.F. Lin and L. Hu, "Ion-conducting, electron-blocking layer for high-performance solid electrolytes", *Small Struct.* 2 (2021) 2100014.
- [16] Z.D. Hood, A.U. Mane, A. Sundar, S. Tepavcevic, P. Zapol, U.D. Eze, S.P. Adhikari, E. Lee, G.E. Sterbinsky, J.W. Elam and J.G. Connell, "Multifunctional coatings on sulfide-based solid electrolyte powders with enhanced processability, stability, and performance for solid-state batteries", *Adv. Mater.* 35 (2023) 2300673.
- [17] W. Li and L. Gao, "Rapid sintering of nanocrystalline ZrO₂(3Y) by spark plasma sintering", *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2441.
- [18] M. Omori, "sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS)", *Mater. Sci. Eng. A* 287 (2000) 183.
- [19] X. Xu, Z. Wen, X. Yang and L. Chen, "Dense nanostructured solid electrolyte with high Li-ion conductivity by spark plasma sintering technique", *Mater. Res. Bull.* 43 (2008) 2334.
- [20] H. Choi and Y. Han, "Effect of abnormal grain growth on ionic conductivity in LATP", *J. Korean Powder Metall. Inst.* 31 (2024) 23.
- [21] R.A. Huggins, "Simple method to determine electronic conductivity in mixed ionic and electronic conductors", *Ionics* 152 (2002) 137.