

DISS. ETH NO. 25450

Garnet-based all Solid State Battery Design and Operation

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

RETO MAX PFENNINGER

MSc ETH Materials, ETH Zurich

born on 14.02.1989

citizen of Switzerland
place of origin: Hombrechtikon (ZH)

Accepted on the recommendation of:
Prof. Dr. Jennifer L.M. Rupp, examiner
Prof. Dr. Vanessa Wood, co-examiner
Dr. Kostiantyn Kravchyk, co-examiner

Zurich, 2018

Summary

In the last years, all solid state batteries emerged from an increasing need for safe and high energy-dense storage systems. In the context of a growing demand for electric vehicles and all kinds of portable electronics, such as wearable microchips with sensing and measuring capabilities, soon the energy storage system was identified to bottleneck technological progress. Here, all solid state battery technology may address several key shortcomings, offering non-flammability, reduced packaging needs and potential compatibility with uncommon electrodes of high energy and power density.

The replacement of liquid or polymeric electrolytes, up to a point where no more carbon constituents are present, is highly desirable but – so far – broadly unexplored. The lack of experimental efforts towards all-ceramic battery architectures shall be addressed in the following thesis.

Specifically, the compatibility of lithium metal oxide anodes, in the form of thin films, have previously never been tested in combination with Li-garnet electrolytes. In a similar manner, it also remained unclear to the field, if Li-garnets are a viable option as an electrolyte for all thin film based microbatteries. Ultimately, the deposition of the highly conductive cubic phase of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) in the form of thin films was so far never achieved by pulsed laser deposition (PLD). Among aspects such as compatibility with different oxide and nitride electrode materials, structural dependence on ionic transport properties in thin film, and the influence of bulk to thin film transfer, motivated the work performed in the following thesis.

Part I, as the general introduction, will cover fundamentals of liquid-based batteries, their history, their working principle as well as current state-of-the-art benchmarks regarding energy and power density. Furthermore, we will review current all solid state battery cells for both, bulk and microbattery performance. Afterwards, main focus will be moved towards lithiated thin films and their application in memory, sensing and energy storage entities, with particular attention toward Li-garnets as a material class. Here, we summarize efforts made in structural phase stabilization and tuning of ionic transport properties by means of doping. To conclude, we will review current attempts on hybrid-based cell designs, and compare them to full ceramic all solid state battery concepts.

Part II will cover the first combination of a thin film anode material, namely $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) with Li-garnet LLZO. Thin film deposition through pulsed laser deposition (PLD) will be introduced for the fabrication of thin films of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, grown on oriented MgO substrates, as well as on bulk Li-garnet pellets. We extend the study towards structural phase evolution and assess the electrochemical potential in a half-cell pellet-based battery assembly. Galvanostatic cycling at various rates will be performed and capacity retention will be reported and discussed.

Following **Part III**, aspects of the influence of nitrides in combination with LLZO are further elaborated. Here, we investigate the phase evolution of multilayers consisting of Li_3N and LLZO deposited by pulsed laser deposition. Structural phase evolution as a function of temperature is measured in-situ as well as ex-situ and ionic transport properties in relation to crystallographic phase are assessed. As a necessity for high Li-ion conductivity, the stabilization of the highly conductive cubic phase of LLZO is required. Nevertheless, up to this date, it was proven to be vastly challenging to achieve the cubic phase and high Li-conductivity in thin films of LLZO, with no report on PLD-deposited thin films of the Li-garnet material class whatsoever.

Here, we contribute to the detailed understanding of thin film phase formation in $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by employing a novel strategy, embedding a sacrificial Li-reservoir in the form of thin layers of Li_3N , which upon a thermal post-annealing step, allows for diffusion into the garnet host material, therefore compensating the occurring Li-deficiency at elevated temperature. Ultimately, we assess ionic transport properties in thin films fabricated by this strategy via electrical impedance spectroscopy (EIS), and discuss the implication of highly lithiated garnet thin films on applications such as stationary or portable energy storage systems and microbattery, sensing and monitoring entities.

In **Part IV**, a thin film ceramic microbattery is constructed consisting of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) thin film cathode, $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thin film electrolyte and Li_7MnN_4 (LMN) thin film anode. Particular focus is set on the growth and adhesion of the respective layers and their feasibility to operate as a full microbattery cell of less than 1 μm total thickness. Notably, thin films of Li_7MnN_4 anode have so far never been deposited or characterized in the form of thin films, neither were they combined with garnet electrolytes. The role of a nitride electrode in combination with an oxide electrolyte was of particular interest, leading over to the interesting role of nitrides in combination with Li-garnets, which were discussed in the previous chapter (Part III).

Part V will introduce efforts taken to experimentally gather data for microbattery testing at very low currents. Upon reviewing available commercial systems for battery testing at the time of the experimental process, no suitable systems for galvanostatic cycling at rates below 100 nA were commercially available. Since the testing protocol included pellet-based batteries with thin film anodes and microbatteries of less than 1 μm total thickness, it was necessary to cycle at rates below 1C. Here, we introduce own written software for the purpose of battery testing, memory logic testing as well as pulsed voltage cycling. Customized functions for autonomous cycling testing at different rates for microbattery application was released as an open source software publication, aiding future research on nanoscopic energy storage devices.

The thesis concludes with **Part VI**, in which an overview on achievements in this thesis is critically reflected towards the field, followed by a discussion on potential applications in energy storage devices and portable electronics. Short summaries on each chapter are given as well as a separate section on future challenges in the field of all-solid state batteries. In an outlook section, we propose further experiments and directions, towards which the following thesis could be expanded in a continuation of this work on Li-garnet and its applications.

Zusammenfassung

In den letzten Jahren bestand ein zunehmender Bedarf an sicheren und hoch energiedichten Energiespeichersystemen basierend auf Feststoff-Elektrolyten. Im Zusammenhang mit der wachsenden Nachfrage nach tragbaren Elektronikgeräten aller Art, wie zum Beispiel tragbaren Mikrochips mit Sensor- und Messmöglichkeiten, wurde der Energiespeicher bald als Engpass für den technologischen Fortschritt identifiziert. Hier konnten Feststoff-Batteriesysteme einige wichtige Mängel beheben, wie zum Beispiel Entflammbarkeit und den einhergehenden reduzierten Verpackungsbedarf, sowie eine mögliche Kompatibilität mit unerforschten Elektroden von hoher Energie- und Leistungsdichte.

Der Einsatz von flüssigen oder Polymer-basierten Elektrolyten, insbesondere von jenen ganz ohne Kohlenstoffbestandteile, ist sehr wünschenswert, aber bisher weitgehend unerforscht. Der Mangel an experimentellen Belegen für das Funktionieren von vollkeramischen Mikrobatterien soll in der folgenden Doktorarbeit thematisiert werden.

Die Verträglichkeit von Lithium-Metalloxid-Anoden in Form von dünnen Schichten steht im Fokus und wurde bisher nicht in Kombination mit Lithium-Granat-Elektrolyten getestet. In ähnlicher Weise blieb bisher auch offen, ob Lithium-Granate als Elektrolyt für vollkeramische Mikrobatterien überhaupt geeignet sind. Die Abscheidung der hochleitfähigen kubischen Phase von $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) in Form von dünnen Schichten wurde bisher durch gepulste Laserabscheidung (PLD) nicht erreicht. Unter anderem die Kompatibilität mit verschiedenen Oxiden und Nitriden als Elektrodenmaterialien, deren strukturelle Abhängigkeit und ionische Transporteigenschaften im Dünnschicht, wie auch der Einfluss von makroskopischen Systemen und deren Transfer zu Dünnschichten sind als zusätzliche Motivation für die folgende Arbeit zu verstehen.

Teil I, der als allgemeine Einführung verfasst ist, behandelt die Grundlagen zu Flüssig-Elektrolyt-Batterien, deren Herkunft und Geschichte, Funktionsprinzip sowie den aktuellen Stand der Technik in Bezug auf Energie und Leistungsdichte. Darüber hinaus werden aktuelle vollkeramische Batteriezellen mit makroskopischen Bauelementen, wie auch als Dünnschichtauftragung miteinander in Ihrer Leistung verglichen. Danach wird der Schwerpunkt auf lithiumhaltige Dünnschichten und deren Anwendung in Speicher-, Sensor- und Energiespeichereinheiten gelegt, mit besonderem Augenmerk auf Lithium-Granaten als

Materialklasse. Hier fassen wir die Bemühungen zur strukturellen Phasenstabilisierung und Abstimmung der ionischen Transporteigenschaften durch Dotierung zusammen. Abschliessend werden die aktuellen Versuche zu hybriden Zelldesigns gesammelt und mit vollkeramischen Festkörperbatteriekonzepten verglichen.

Teil II umfasst die Kombination eines Dünnschicht-Anoden-Materials, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), mit Lithium-Granat, LLZO. Für die Herstellung von Dünnschichten aus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, aufgewachsen auf orientierten MgO-Substraten sowie auf Granatpellets, wird die Dünnschichtabscheidung durch gepulste Laserabscheidung (PLD) eingeführt. Wir erweitern die Studie auf die strukturelle Phasenentwicklung und bewerten das elektrochemische Potential in einer pellet-basierten Halbzelle. Galvanostatische Zyklen mit verschiedenen Geschwindigkeiten werden durchgeführt und die Kapazitätserhaltung wird berichtet und diskutiert.

Im nachfolgenden **Teil III** werden Aspekte des Einflusses von Nitriden in Kombination mit LLZO weiter ausgearbeitet. Hier untersuchen wir die Phasenentwicklung von Mehrschichten aus Li_3N und LLZO, die durch gepulste Laserabscheidung abgeschieden werden. Die strukturelle Phasenentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur wird sowohl in-situ wie auch ex-situ gemessen und ionische Transporteigenschaften werden in Bezug auf die kristallographische Phase, die sich bildet, gesetzt. Als Voraussetzung für eine hohe Lithium-Ionen-Leitfähigkeit ist die Stabilisierung der hochleitfähigen kubischen Phase von LLZO erforderlich. Dennoch erwies es sich – bis zu diesem Zeitpunkt – als grosse Herausforderung, die kubische Phase und deren hohe Lithium-Leitfähigkeit in dünnen Schichten von LLZO zu erreichen, ohne Berichte in der Literatur über PLD abgeschiedene dünne Schichten mit hoher Leitfähigkeit in der Lithium-Granat-Materialklasse.

Hier tragen wir zum detaillierten Verständnis der Dünnschicht-Phasenbildung in $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ bei, indem wir eine neuartige Strategie anwenden und ein Li-Reservoir in Form von dünnen Li_3N -Schichten einbetten, das bei einem thermischen Nachglühschritt die Diffusion in das Granat-Material ermöglicht und somit den auftretenden Li-Mangel bei erhöhter Temperatur kompensiert. Schliesslich bewerten wir die ionischen Transporteigenschaften in dünnen Schichten, die mit dieser Strategie hergestellt wurden, mittels elektrischer Impedanzspektroskopie, und diskutieren die Auswirkungen von ausreichend lithiierten Granat-Dünnschichten auf Anwendungen wie stationäre oder tragbare Energiespeichersysteme und Mikrobatterien, Sensoren und autonome Beobachtungssysteme.

In **Teil IV** wird zunächst eine Dünnschicht-Keramik-Mikrobatterie, bestehend aus $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) Dünnschicht-Kathode, $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Dünnschicht-Elektrolyt und Li_7MnN_4 (LMN) als Dünnschicht-Anode, aufgebaut. Besonderes Augenmerk wird auf das Wachstum und die Adhäsion der jeweiligen Schichten und deren Eignung unter Last als vollständige Mikrobatterie zelle mit einer Gesamtdicke von weniger als $1\ \mu\text{m}$ gelegt. Vor allem dünne Schichten der Li_7MnN_4 -Anode wurden bisher weder abgeschieden noch in Form von dünnen Schichten charakterisiert, noch wurden sie mit Granat-Elektrolyten kombiniert. Die Rolle der *Nitrid-Elektrode* in Kombination mit dem *Oxid-Elektrolyten* war von besonderem Interesse, was zu der spannenden Rolle der Nitride in Kombination mit Lithium-Granaten führte, die im vorhergehenden Kapitel (Teil III) diskutiert wurden.

In **Teil V** werden die Bemühungen zur experimentellen Erfassung von Daten für die Mikrobatterieprüfung bei sehr niedrigen Strömen vorgestellt. Nach Prüfung der zum Zeitpunkt der Experimente verfügbaren kommerziellen Systeme für die Batterieprüfung waren keine geeigneten Systeme für galvanostatische Zyklen mit Strömen unter $100\ \text{nA}$ kommerziell verfügbar. Da das Testprotokoll jedoch makroskopische Pellet-basierte Batterien mit Dünnschicht-Anoden und Mikrobatterien von weniger als $1\ \mu\text{m}$ Gesamtdicke enthielt, war es notwendig, mit Raten unter 1C zu arbeiten. Hier stellen wir eigene, selbst geschriebene Software zum Testen von Batterien, Speicherlogiken wie in Memristoren, sowie gepulste Spannungsprüfprotokolle vor. Eigens angepasste Funktionen für das autonome Testen von Mikrobatterien mit unterschiedlichen Raten für das Laden und Entladen wurde als Open-Source-Software-Publikation veröffentlicht, die zukünftige Forschung an nanoskopischen Energiespeichersystemen unterstützen soll.

Die Doktorarbeit schliesst mit **Teil VI**, in dem die Leistungen, die in dieser Arbeit erbracht wurden, zusammengefasst und kritisch reflektiert werden, gefolgt von einer Diskussion über mögliche Anwendungen in Energiespeichern und tragbaren Elektroniken. Kurze Zusammenfassungen zu den einzelnen Kapiteln, sowie ein separater Abschnitt über zukünftige Herausforderungen im Bereich der Feststoff-Elektrolyt-Batterien, runden dieses Kapitel ab. In einem separaten Abschnitt mit dem Titel „Ausblick“ schlagen wir weitere Experimente und Richtungen vor, zu denen die folgende Doktorarbeit in einer Fortsetzung dieser Arbeit über Lithium-Granate und deren Anwendungen erweitert werden könnte.