

Karlsruhe, den 31.10.2023  
Autoren: Hauck, Benjamin; Weber, André; Ivers-Tiffée, Ellen

## **Schlussbericht**

Teilprojekt:

### **Hochleistungs-ASSB Zellen und ESB Modell**

im Projekt:

### **InCa<sup>2</sup> - Interfaces in Composite All-solid-state Cathodes: Improving the Performance and Understanding of the Protective Coating (DEU-JPN)**

Förderkennzeichen: 03XP0472C

Projektlaufzeit: 01.01.2022 bis 31.10.2023

**Institut für Angewandte Materialien – Elektrochemische Technologien, KIT**

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

**Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.**

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	3
2	Stand der Wissenschaft und Technik .....	4
3	Wichtigste wissenschaftlich-technische Ergebnisse.....	6
3.1	<i>Zuordnung und Quantifizierung der Verlustprozesse von sulfidischen ASSBs .....</i>	6
3.2	<i>Elektrochemische Charakterisierung sulfidischer ASSBs mit variierender Kathodenschichtdicke... ..</i>	10
3.3	<i>Entwicklung eines Modellierungsansatzes zur Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte sulfidischer ASSBs .....</i>	12
3.4	<i>Parametrierung und Validierung des Modellierungsansatzes .....</i>	14
3.5	<i>Modellbasierte Entwicklung sulfidischer ASSB-Zelldesigns mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte .....</i>	21
4	Veröffentlichungen .....	29
5	Literaturverzeichnis .....	30

# 1 Einleitung

Festkörperbatterien (*engl.* All-Solid-State Batteries, ASSB) mit Sulfid-, Polymer- oder Oxid-Festelektrolyten bieten eine vielversprechende Alternative zu Lithium-Ionen-Batterien (LiBs) mit Flüssigelektrolyten. Sulfid-basierte ASSBs sind nach dem derzeitigen Stand der Forschung die leistungsstärksten ASSBs dieser Klasse. Für alle Typen von ASSBs sind jedoch noch zentrale Probleme zu lösen.

Im InCa Projekt (03XP0228A) wurden bereits Zellen mit sulfidischen Festelektrolyten untersucht. Der Fokus des Nachfolgeprojekts InCa<sup>2</sup> (03XP0472C) liegt im tieferen Verständnis der Transportprozesse und der Grenzflächenstabilität sulfidischer ASSBs. Dabei werden die Kernkompetenzen vom Tokyo Institute of Technology (TIT), der Justus-Liebig-Universität Gießen (JLU), der Technischen Universität Braunschweig (TUBS) und dem Karlsruher Institut für Technologie (KIT) gebündelt um die zentralen Fragestellungen von sulfidischen Elektrolyten gemeinsam zu lösen. Das TIT fertigt sulfidische ASSBs, welche mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert werden. Die Auswertung der Impedanzspektren hinsichtlich Messdatenqualität und der Analyse individueller Verlustprozesse finden am KIT statt. Darüber hinaus bringt das KIT seine langjährige Expertise im Bereich der Ersatzschaltbildmodellierung ein. Mit Hilfe eines Kettenleitermodells kann damit die Energie- und Leistungsdichte zukünftiger ASSBs vorhergesagt werden.

Der vorliegende Schlussbericht unterteilt sich in die wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse und die Kooperationen mit den Projektpartnern. Gemäß Meilenstein 1 a aus dem Projektantrag hat das KIT Ende 2022 mit den Projektpartnern der JLU, der TUBS und des TIT eine Liste von Zellparametern für das aktuelle sulfidische ASSB-Zelldesign am TIT ausgetauscht, wobei die Zellparameter durch umfangreiche Messungen am TIT und adäquate Auswerteverfahren am KIT ermittelt wurden. Im Oktober 2023 wurde zudem nach Meilenstein 1 b eine Liste mit Zellparametern für ein Zelldesign mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte an die Projektpartner weitergeleitet.

Die wichtigsten wissenschaftlich-technischen Ergebnisse im Projektzeitraum vom 01.01.2022 - 31.10.2023 lassen sich wie folgt aufteilen und werden in Kapitel 3) ausführlich diskutiert:

- 1) Zuordnung und Quantifizierung der Verlustprozesse von sulfidischen ASSBs.

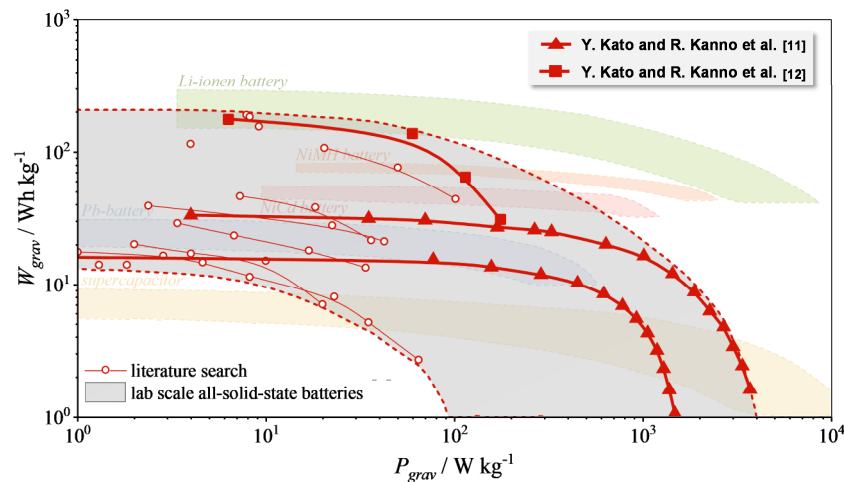
- 2) Elektrochemische Charakterisierung sulfidischer ASSBs mit variierender Kathodenschichtdicke.
- 3) Entwicklung eines Modellierungsansatzes zur Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte sulfidischer ASSBs.
- 4) Implementierung des Modellierungsansatzes in Matlab sowie Parametrierung und Validierung des Modells anhand umfangreicher Messkampagnen.
- 5) Ableitung eines optimierten sulfidischen ASSB-Zelldesigns mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte durch modellbasierte Parameterstudien.

## 2 Stand der Wissenschaft und Technik

Impedanzspektroskopie (EIS) ist heute ein Standardwerkzeug zur Analyse von Elektroden. Während in Modellsystemen der Ladungstransferprozess das Impedanzspektrum meist dominiert [1] und daher einfach zu erfassen ist, überlagern sich in 3-dimensionalen Elektrodenstrukturen Ladungstransfer- und Transportprozesse. Zur Ermittlung der verschiedenen Impedanzanteile der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt wurde am KIT, IAM-ET die Methode der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) [2] entwickelt und zur Charakterisierung von Batterien mit Flüssigelektrolyt und Brennstoffzellen mit Festelektrolyt eingesetzt [3], [4]. Im Falle von 3-dimensionalen, mehrphasigen Elektrodenstrukturen benötigt man zudem eine quantitative Beschreibung der Mikrostruktur. Durch den Abgleich von elektrochemischen und mikrostrukturellen Größen können dann physikochemische Modelle entwickelt und parametrisiert werden [5]. Die Analyse der Mikrostruktur über tomographische Verfahren [6], [7], die nachfolgende 3D-Rekonstruktion und die Quantifizierung relevanter Mikrostrukturparameter [8] liefern dabei entscheidende Informationen zum Verständnis der Elektrodenprozesse [5], [9].

All-Solid-State-Batterien (ASSBs) gelten als vielversprechende Kandidaten zur Erhöhung der Energie- und Leistungsdichte, der Zyklenlebensdauer und der Gerätesicherheit im Vergleich zu herkömmlichen Li-Ionen-Batterien auf Flüssigelektrolyt-Basis. Sulfid-basierte ASSBs sind nach dem derzeitigen Stand der Forschung die leistungsfähigsten Zellen im Labormaßstab (Abbildung 1). In der Literatur konnten Kato et al. zusammen mit Toyota die bisher höchste Energiedichte und die höchste Leistungsdichte unter Verwendung der Materialkombination  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -Anode /  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Elektrolyt /  $\text{LiCoO}_2$ -Kathode mit  $\text{LiNbO}_3$ -Beschichtung ( $177 \text{ Wh kg}^{-1}$  bzw.  $3745 \text{ W kg}^{-1}$ , [10], [11]) nachweisen.

6)



**Abbildung 1:** Ragone-Diagramm von Festkörperbatterien im Labormaßstab mit Energie- und Leistungsdichte auf Batteriezellenebene [11]–[22].

Das fortwährende Bestreben der Kanno-Gruppe in der Optimierung von sulfidischen Festelektrolyten hat  $\text{Li}^+$ -Leitfähigkeiten hervorgebracht, die sogar mit ihren Flüssig-Elektrolyten konkurrieren können ( $\sigma_{\text{Li,LGPS}} = 12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  und  $\sigma_{\text{Li,LiPF}_6} = 10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  [23], (siehe Abbildung 2). Während die Ionenleitfähigkeit nicht mehr als ein Hauptproblem betrachtet wird, wird die Grenzflächenstabilität zwischen Festelektrolyt und aktivem Elektrodenmaterial als eine der ungelösten Herausforderungen für die Realisierung praktischer ASSBs angesehen [10], [11].

Es liegt auf der Hand, dass eine umfassende Untersuchung von ASSBs mit Kompositanoden und –kathoden (wie sie von der Kanno-Gruppe eingeführt wurde) nur mit einem gut ausgewählten Satz fortschrittlicher Analysewerkzeuge und Diagnostik möglich ist.

Es bedarf daher umfassender Charakterisierungs- und Analysemethoden der sulfidischen ASSB Zellen, welche von der Kanno-Gruppe eingeführt wurden, um ein umfassendes Verständnis der zugrundeliegenden Verlustprozesse zu erlangen. Die Stärken und Schwächen der sulfidischen Festelektrolytzellen können jedoch nur auf ganzheitliche Weise bewertet werden. Beispielsweise wurde durch die Verringerung der Elektrolytdicke die Leistungsdichte erhöht und durch das Aufbringen einer dickeren Elektrode die Energiedichte erhöht. Um einen optimalen Kompromiss aus beidem zu finden, ist es unumgänglich, den physikalischen Ursprung der einzelnen Verlustprozesse zu verstehen und zu quantifizieren, die in der Kathode, Anode und im Elektrolyten sowie an den Grenzflächen auftreten. In diesem Zusammenhang stellten Braun et al. ein Simulationsmodell vor, das die einzelnen in der Zelle auftretenden Verlustprozesse mit Hilfe einer Vielzahl von materialspezifischen, mikrostrukturellen und elektro-

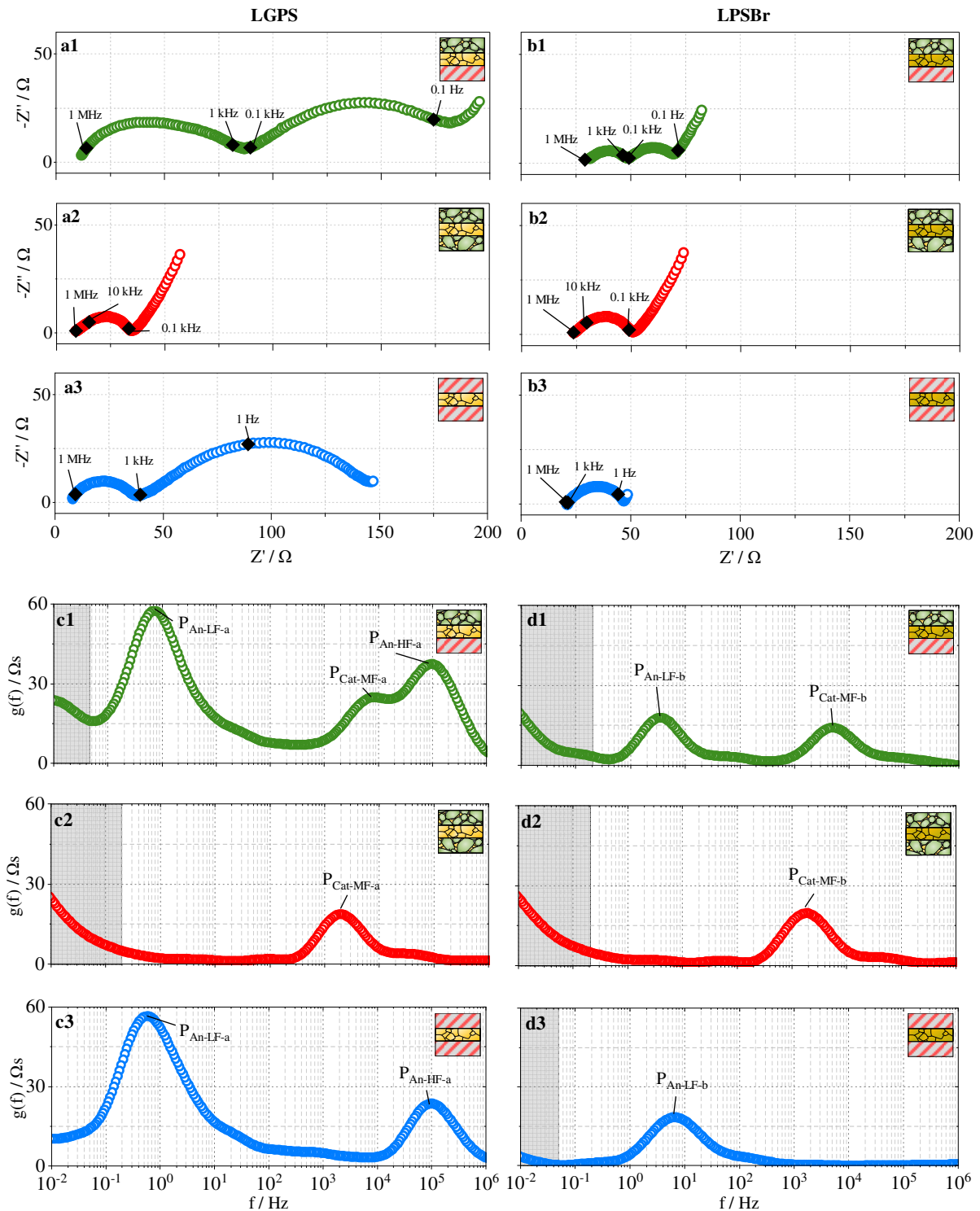


führt und mit Hilfe der DRT am KIT analysiert. Damit konnte erstmalig eine eindeutige Zuordnung der individuellen Verlustprozesse zu den jeweiligen Komponenten Kathode, Separator und Anode durchgeführt werden, wobei eine detaillierte Auswertung dieser Daten in Q1 2022 erfolgte. Im Detail wurden zwei sulfidische Zellsysteme mit unterschiedlichen Separatormaterialien ( $\text{Li}_{10+x}\text{Ge}_{1+x}\text{P}_{2-x}\text{S}_{12}$  (LGPS), LPSBr) untersucht, wobei beide Zellen eine Kompositkathode bestehend aus dem Aktivmaterial Lithium-Cobalt-Oxid (LCO) und dem Elektrolytmaterial LGPS sowie eine Anode bestehend aus Indium-Lithium (In-Li) besitzen. Die Zelle mit LGPS Separator wird im Folgenden als „LGPS-Zelle“ und die Zelle mit LPSBr Separator wird im Folgenden als „LPSBr-Zelle“ bezeichnet. Abbildung 3 zeigt die Vollzellimpedanz sowie die Impedanzen der symmetrischen Kathoden und Anodenzellen bei SOC = 100 % und  $T = 298 \text{ K}$  in a1-a3 (LGPS-Zelle) bzw. b1-b3 (LPSBr-Zelle). Die zugehörigen DRTs sind in c1-c3 (LGPS-Zelle) bzw. d1-d3 (LPSBr-Zelle) dargestellt.

Für die Vollzellimpedanzen zeigen sich jeweils zwei Halbkreise im hoch- und mittelfrequenten Bereich sowie ein ansteigender Ast im niederfrequenten Bereich. Die DRT zeigt für die LGPS-Zelle drei charakteristische Peaks und für die LPSBr-Zelle zwei charakteristische Peaks. Vergleicht man die Peaks der symmetrischen Kathodenzellen und der symmetrischen Anodenzellen kann der hochfrequente Peak  $P_{\text{Cat-MF}}$  bei  $10^3 \text{ Hz}$  der Kathode und der niederfrequente Peak  $P_{\text{An-LF}}$  bei  $10^0 \text{ Hz}$  der Anode zugeschrieben werden. Die LGPS Zelle zeigt zudem einen weiteren hochfrequenten Prozess  $P_{\text{An-HF}}$  bei  $10^5 \text{ Hz}$ , welcher der Anode zugeschrieben werden kann. Durch eine Temperatur- und SOC-Variation konnten die zugehörigen Peaks darüber hinaus ihrem physikalischen Ursprung zugeordnet werden. Nach Abbildung 4 kann der Prozess  $P_{\text{An-LF}}$  dem anodenseitigen Ladungstransferprozess,  $P_{\text{Cat-MF}}$  dem kathodenseitigen Ladungstransferprozess und  $P_{\text{An-HF}}$  einem anodenseitigen Interphase-Prozess zugeordnet werden. Eine Zusammenfassung der Verlustprozesse der LGPS- und LPSBr-Zelle kann Tabelle 1 entnommen werden.

Neben der eindeutigen Zuordnung der Verlustprozesse, wurden die Widerstandsbeiträge der individuellen Verlustprozesse der LGPS-Zellen und LPSBr-Zellen darüber hinaus mit einem Ersatzschaltbildmodell (ESB) quantifiziert. Die zugehörigen ESBs der LGPS- und LPSBr Zelle können Abbildung 4 a und Abbildung 4 b entnommen werden. Diese bestehen aus einem ohmschen Widerstand zur Modellierung des ohmschen Widerstands der Zelle, einem RQ-Element zur Modellierung des Ladungstransferprozesses der Anode, einem RQ-Element zur Modellierung des Ladungstransferprozesses der Kathode, einem RQ-Element zur Modellierung des Interphase-Prozesses der Anode (nur LGPS-Zelle) sowie einem Finite-Length-

Warburg Element und einer Kapazität zur Modellierung der Diffusionsprozess und der differentiellen Kapazität der ASSB [27].

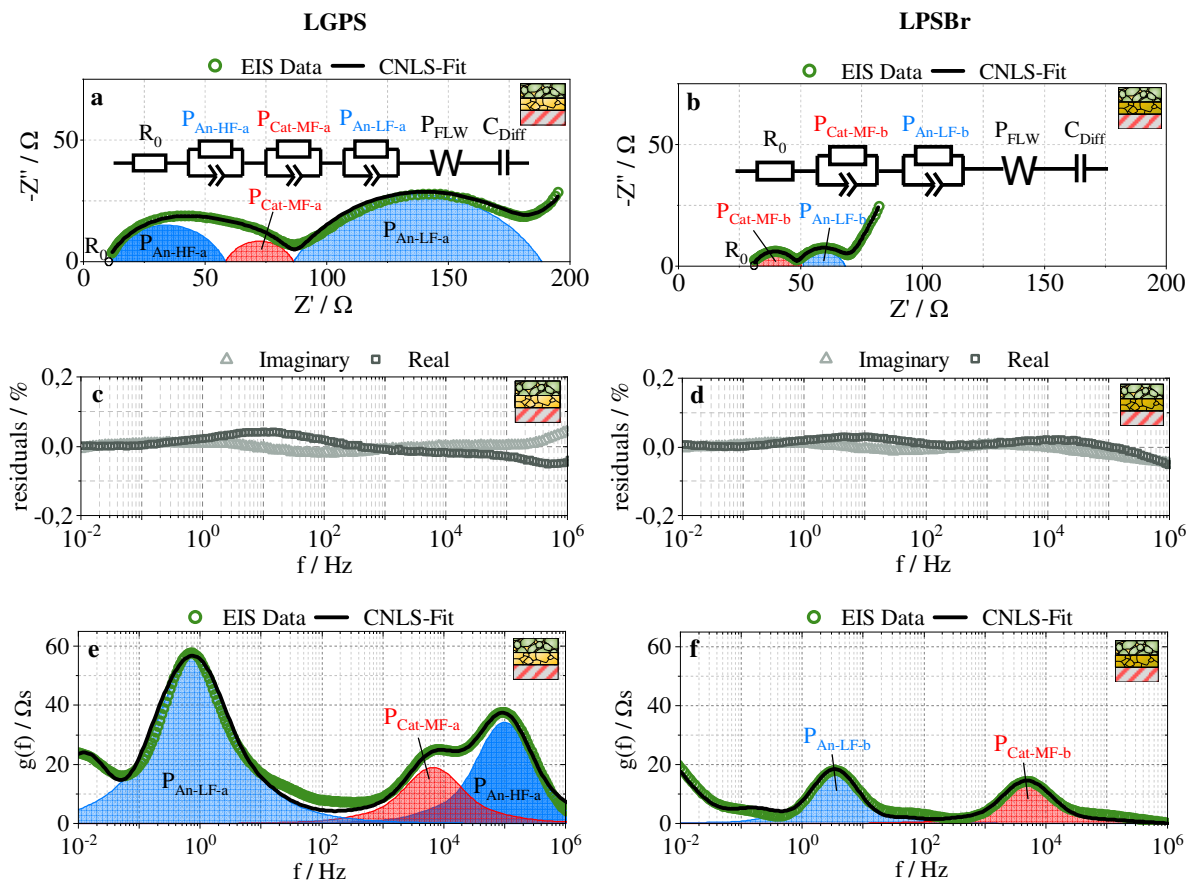


**Abbildung 3:** Impedanzen der Vollzelle, Kathode und Anode für die beiden Elektrolytsysteme LGPS (a1-a3) und LPSBr (b1-b3) mit zugehörigen DRT-Spektren in (c1-c3) bzw. (d1-d3). Die Impedanzen wurden bei  $T = 298\text{ K}$  und  $\text{SOC} = 100\%$  aufgezeichnet. Die Graphik ist der gemeinsamen Publikation [26] zwischen dem TIT und KIT entnommen.

**Tabelle 1:** Übersicht der Verlustprozesse der beiden LGPS- und LPSBr-Zellen sowie zugehöriger physikalischer Ursprung.

Prozess	Peakfrequenz	LGPS	LPSBr
$P_{An-LF}$	$10^0$ Hz	Ladungstransferprozess Anode	Ladungstransferprozess Anode
$P_{Cat-MF}$	$10^3$ Hz	Ladungstransferprozess Kathode	Ladungstransferprozess Kathode
$P_{An-HF}$	$10^5$ Hz	Interphase-Prozess Anode	-

Weitere Details zur eindeutigen Zuordnung sowie der Quantifizierung der individuellen Verlustprozesse können der gemeinsamen Publikation zwischen KIT und TIT entnommen werden [26].

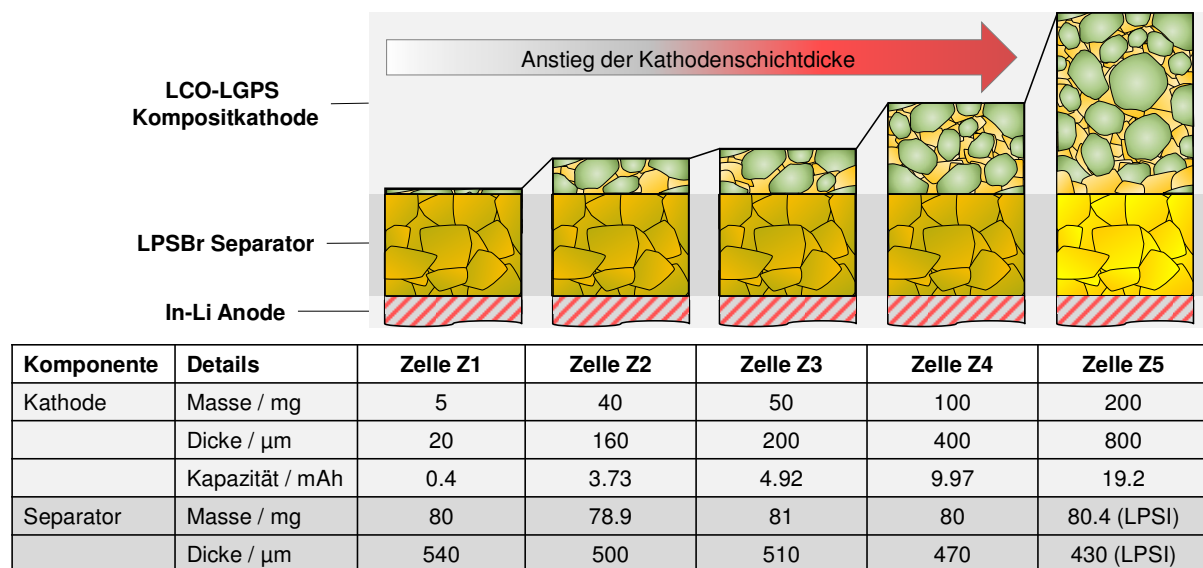


**Abbildung 4:** Impedanzen sowie CNLS-Fit der LGPS- und LPSBr-Vollzellen in a und b mit zugehörigen Residuen des Real- und Imaginärteils zwischen CNLS-Fit und Messung in c und d sowie den zugehörigen DRT-Spektren in e und f [26].

Zusammenfassend zeigt sich eine deutlich geringere Vollzellimpedanz der LPSBr-Zellen im Vergleich zu den LGPS-Zellen. Vor allem der anodenseitige Interphase-Prozess der LGPS-Zelle trägt einen nicht unerheblichen Beitrag zur Gesamtimpedanz der LGPS-Zelle bei. Im Folgenden soll daher ausschließlich die LPSBr-Zelle genauer untersucht werden.

### 3.2 Elektrochemische Charakterisierung sulfidischer ASSBs mit variierender Kathodenschichtdicke

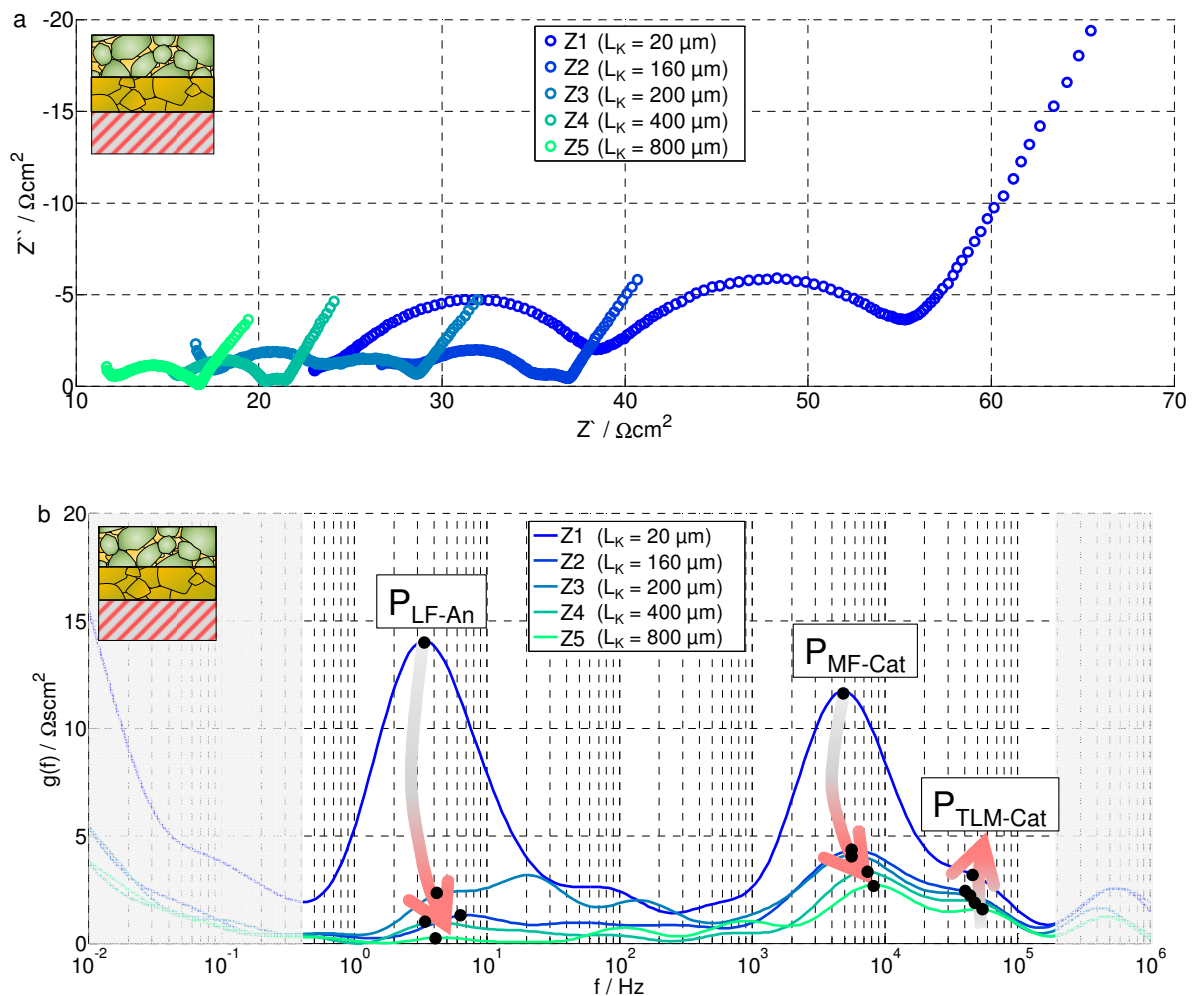
Die Laborzelle, welche in der gemeinsamen Publikation zwischen TIT und KIT [26] untersucht wurde zeichnet sich durch eine geringe Kathodenschichtdicke ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) aus. Im Nachfolgenden soll daher der Einfluss dickerer LCO-LGPS Kompositkathoden auf die Zellimpedanz untersucht werden. Abbildung 5 zeigt einen Überblick der untersuchten LPSBr-Zellen Z1 bis Z5 mit variierenden Massen der Kompositkathode, welche zu Kathodenschichtdicken von  $20 \mu\text{m}$ ,  $160 \mu\text{m}$ ,  $200 \mu\text{m}$ ,  $400 \mu\text{m}$  und  $800 \mu\text{m}$  führen. Die Masse und Schichtdicken des LPSBr-Separators und der In-Li Anode werden bei der Variation konstant gehalten. Die Zelle Z5 enthält einen LPSI-Separator, welcher eine leicht erhöhte ionische Leitfähigkeit von  $6,76 \text{ mS/cm}$  aufweist verglichen zum LPSBr-Separator ( $3,2 \text{ mS/cm}$ ) [26].



**Abbildung 5:** Übersicht der untersuchten Vollzellen mit variierender Schichtdicke der LCO-LGPS Kompositkathode.

Abbildung 6 a) zeigt die Impedanz der Zellen Z1 bis Z5 bei SOC = 100 % und T = 298 K. Es zeigt sich, dass der  $R_0$  zunächst von Z1 auf Z2 ansteigt. Für alle weiteren Zellen sinkt der ohmsche Widerstand  $R_0$  mit steigender Kathodenschichtdicke ab. Aufgrund der Zellgeometrie

mit verhältnismäßig dickem Separator ( $\sim 500 \mu\text{m}$ ) wird der ohmsche Widerstand der Zelle maßgeblich durch die Dicke des Separators beeinflusst. Wie in Abbildung 5 dargestellt sinkt die Dicke des Separators von Z1 bis Z4, was das Absinken des ohmschen Widerstands  $R_0$  erklärt. Der Anstieg des  $R_0$  von Z1 auf Z2 könnte auf eine veränderte Morphologie (Korn-/Korngrenz Widerstände) des LPSBr-Separators oder einen Messfehler bei der Separatorschichtdicke zurückzuführen sein.



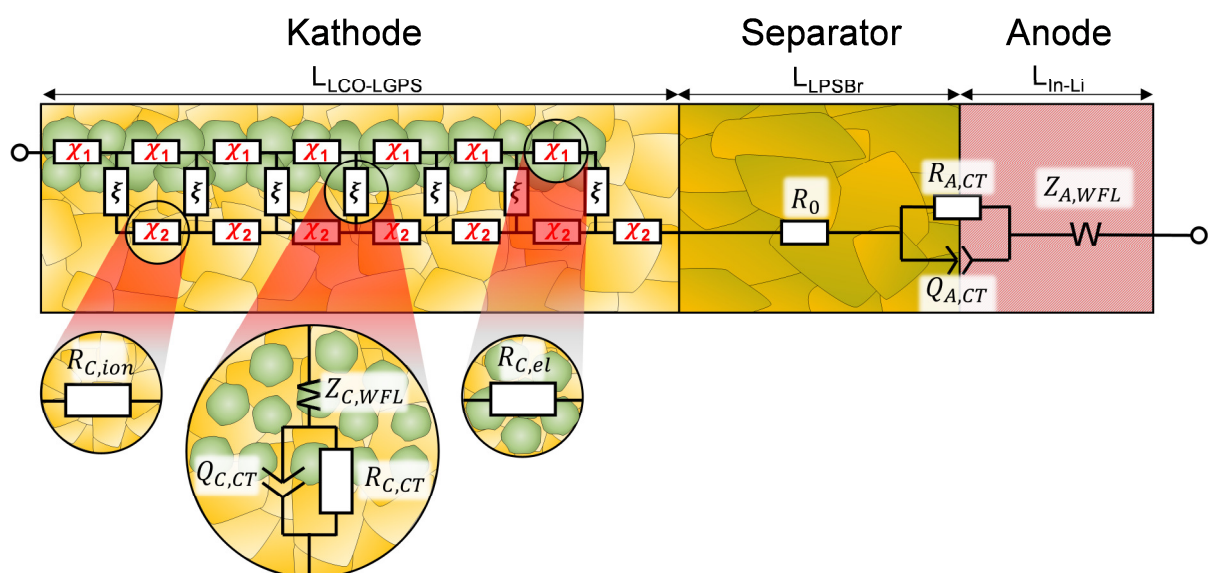
**Abbildung 6:** Impedanzspektren der Zellen aus Abbildung 5 in a mit den zugehörigen DRT-Spektren in b. Alle Impedanzen wurden bei  $\text{SOC} = 100 \%$  und  $T = 298 \text{ K}$  aufgezeichnet.

Die beiden nieder- und mittelfrequenten Halbkreise der Impedanzspektren werden mit steigender Kathodenschichtdicke kontinuierlich kleiner. Ein Absinken des hochfrequenten Prozesses  $P_{\text{MF-Cat}}$  (kathodenseitige Ladungstransferprozess) lässt sich mit der erhöhten aktiven Oberfläche bei steigender Kathodenschichtdicke erklären. Bei einer größeren aktiven Oberfläche verlaufen flächenskalierende Verlustprozesse wie der Ladungstransferprozess begünstigt ab, wodurch der Ladungstransferwiderstand sinkt [24] [27]. Das Absinken des niederfrequenten

ten Prozesses  $P_{LF-An}$  kann durch die erhöhte anodenseitige Lithiumkonzentration bei steigender Kathodenschichtdicke erklärt werden. Bei steigender Kathodenschichtdicke steigt die Kapazität der Zelle an. Im geladenen Zustand (SOC = 100 %) ist dabei die Lithiumkonzentration anodenseitig höher als bei geringeren Kathodenschichtdicken. Nach Hori et al. [26] sinkt der Ladungstransferwiderstand der Anode mit steigender anodenseitiger Lithiumkonzentration ab. Abbildung 6 b) zeigt die zugehörigen DRT-Spektren zu den Impedanzen aus Abbildung 6 a). Die DRT bestätigt ebenfalls das Absinken der beiden Prozesse  $P_{LF-An}$  und  $P_{MF-Cat}$  mit steigender Kathodenschichtdicke. Darüber hinaus kann zwischen  $10^4$  Hz und  $10^5$  Hz ein Nebenpeak  $P_{TLM-Cat}$  zum Prozess  $P_{MF-Cat}$  beobachtet werden. Dieser Nebenpeak entsteht durch den ionischen Widerstand innerhalb der Elektrode, was bereits in Illig et al. [5] für Anoden gezeigt wurde. Bei steigender Schichtdicke der Kompositkathode steigt die Länge des ionischen Pfads und damit der ionische Widerstand der Elektrode, was zu einem verstärkten Einfluss des Nebenpeaks  $P_{TLM-Cat}$  führt.

### 3.3 Entwicklung eines Modellierungsansatzes zur Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte sulfidischer ASSBs

Für die Entwicklung von ASSBs spielen Modelle, welche die Energie- und Leistungsdichte zukünftiger ASSBs zuverlässig vorhersagen können eine wichtige Rolle.



**Abbildung 7:** Aufbau des Ersatzschaltbildmodells zur Modellierung der Zellimpedanz von sulfidischen ASSBs bestehend aus einer LCO-LGPS Kompositkathode, einem LPSBr Separator und einer In-Li Anode.

Physikalisch motivierte Ersatzschaltbildmodelle (ESB) sind dabei besonders interessant, da sich diese durch kurze Rechenzeiten und eine einfache Parametrierung auszeichnen. Im Rahmen des InCa<sup>2</sup> Projekts wurde daher ein ESB basierend auf der Veröffentlichung Braun et al. [24] entwickelt, parametrisiert und validiert. Die zugehörige Modellstruktur ist in Abbildung 7 dargestellt.

Die Impedanz der Kompositkathode bestehend aus LCO-LGPS wird durch ein Kettenleitermodell beschrieben, welches einen ohmschen Widerstand auf dem elektronischen bzw. ionischen Pfad zur Modellierung der endlichen elektronischen bzw. ionischen Leitfähigkeit der LCO- bzw. LGPS-Partikel enthält. Der Koppelpfad besteht aus einem Finite-Space-Warburg (FSW) Element zur Beschreibung der Festkörperdiffusion innerhalb der LCO-Aktivmaterialpartikel sowie einem RQ-Glied zur Modellierung des kathodenseitigen Ladungstransferprozesses. Die Impedanz eines Kettenleiters berechnet sich nach der Formel von Bisquert et al. [28] wie folgt:

$$Z_{TLM} = \frac{X_1 X_2}{X_1 + X_2} \left( L + \frac{2\kappa}{\sinh\left(\frac{L}{\kappa}\right)} \right) + \kappa \frac{X_1^2 + X_2^2}{X_1 + X_2} \coth\left(\frac{L}{\kappa}\right) \quad (1)$$

Hierbei entspricht  $X_1$  dem Widerstand des elektronischen Pfads,  $X_2$  dem Widerstand des ionischen Pfads,  $L$  der Elektrodenschichtdicke und  $\kappa$  der Eindringtiefe, welche sich wie folgt berechnet:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\zeta}{X_1 + X_2}} \quad (2)$$

Wobei  $\zeta$  die Koppelimpedanz zwischen elektronischem und ionischem Pfad beschreibt.

Der elektronische und ionische Widerstand  $X_1$  und  $X_2$  berechnen durch:

$$X_1 = \frac{1}{\sigma_{el.}} \cdot \frac{\tau_{AM,K}}{\epsilon_{AM,K}} \cdot \frac{1}{A} \quad (3)$$

$$X_2 = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{\tau_{FE,K}}{\epsilon_{FE,K}} \cdot \frac{1}{A} \quad (4)$$

Wobei  $\tau_{AM,K}$  und  $\epsilon_{AM,K}$  der Tortuosität und dem Aktivmaterialanteil der Kathodenpartikel LCO und  $\tau_{FE,K}$  und  $\epsilon_{FE,K}$  der Tortuosität und dem Anteil der Festelektrolytpartikel LGPS entspricht.

Die Impedanz des LPSBr Separators wird durch einen ohmschen Widerstand  $R_0$  beschrieben. Anodenseitig enthält das Modell ein RQ-Glied zur Modellierung des Ladungstransferprozesses und ein Finite-Space-Warburg (FSW) Element zur Beschreibung der Festkörperdiffusion innerhalb der In-Li Anode.

In einem ersten Schritt liefert das ESB die Zellimpedanz bestehend aus Kathodenimpedanz, Separatorimpedanz und Anodenimpedanz. Zur Modellierung von Entladekennlinien im Zeitbereich ist es erforderlich die Impedanz vom Frequenzbereich in eine zeitabhängige Überspannung im Zeitbereich zu transformieren. Dies erfolgt durch die Beschreibung der Zellimpedanz mit 30 RC-Gliedern [24]. Durch Subtraktion der Überspannung  $\eta$  von der Zellleerlaufspannung  $U_{OCV}$  erhält man die Zellspannung  $U_{Zelle}$  im Zeitbereich:

$$U_{Zelle} = U_{OCV} - \eta \quad (5)$$

Aus den Entladekennlinien ( $U_{Zelle}$  über Zellkapazität  $Q$ ) erhält man anschließend die gravimetrische Energie- bzw. Leistungsdichte  $W_{grav.}$  bzw.  $P_{grav.}$ :

$$W_{grav.} = \frac{W_{Zelle}}{m_{Zelle}} = \frac{\int U_{Zelle} dQ}{m_{Zelle}} \quad (6)$$

$$P_{grav.} = \frac{W_{Zelle}}{m_{Zelle} \cdot t_{Entlade}} = \frac{\int U_{Zelle} dQ}{m_{Zelle} \cdot t_{Entlade}} \quad (7)$$

wobei  $m_{Zelle}$  der Zellmasse und  $t_{Entlade}$  der Entladezeit der Zelle entspricht.

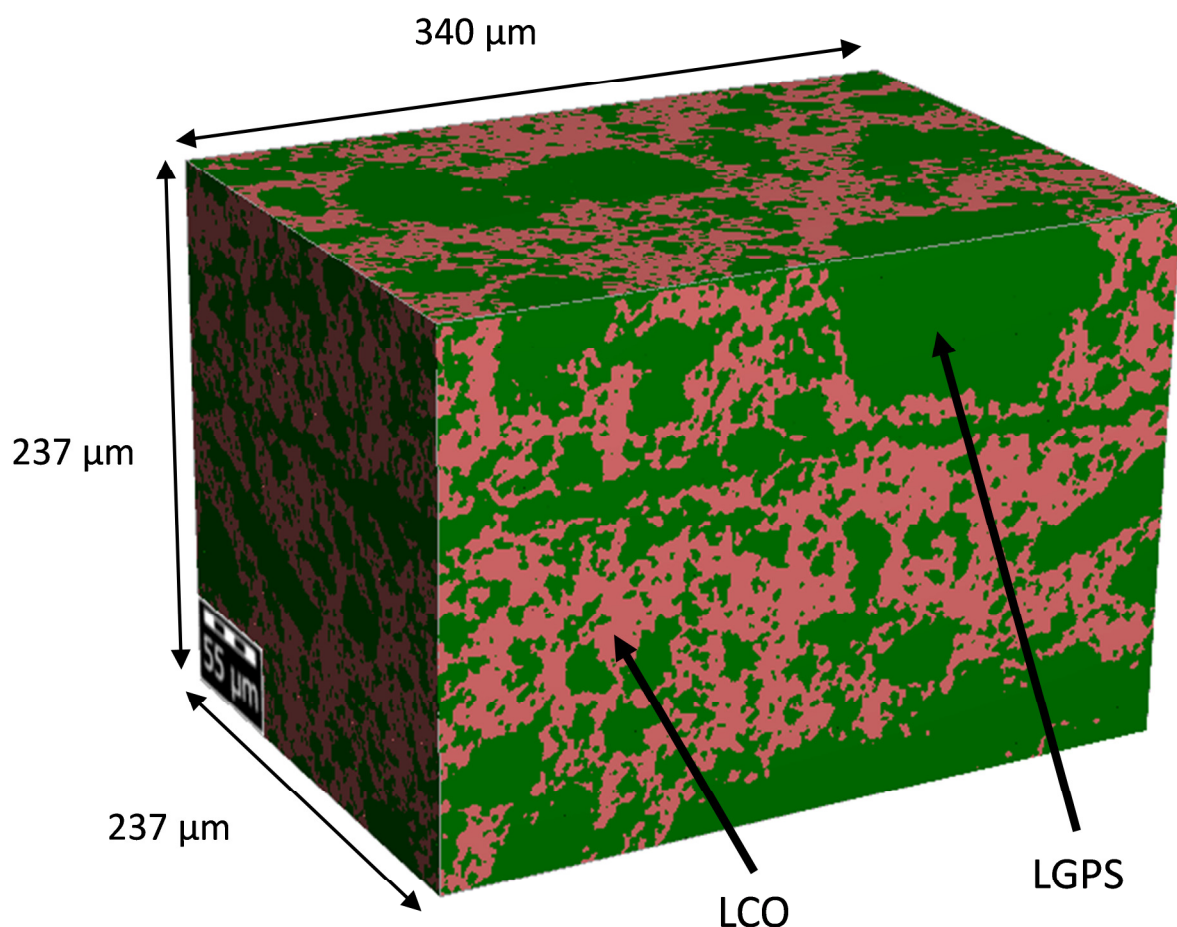
Verglichen zu seriellen ESBs wie in Abbildung 4 enthält das komplexere Kettenleitermodell aus Abbildung 7 geometrische Daten wie die Schichtdicken der Elektroden, mikrostrukturelle Daten wie die Anteile an Aktivmaterial und Festelektrolyt, die zugehörigen Tortuositäten sowie elektrochemische Parameter wie beispielsweise die Ladungstransferwiderstände und Diffusionslängen/Diffusionskonstanten im Aktivmaterial. Weitere Details zur Modellparametrierung und Modellvalidierung werden in Kapitel 3.4 diskutiert.

### 3.4 Parametrierung und Validierung des Modellierungsansatzes

In diesem Kapitel werden die Parametrierung und die Validierung des Modellierungsansatzes aus Abschnitt 3.3 vorgestellt.

## Parametrierung des Modellierungsansatzes

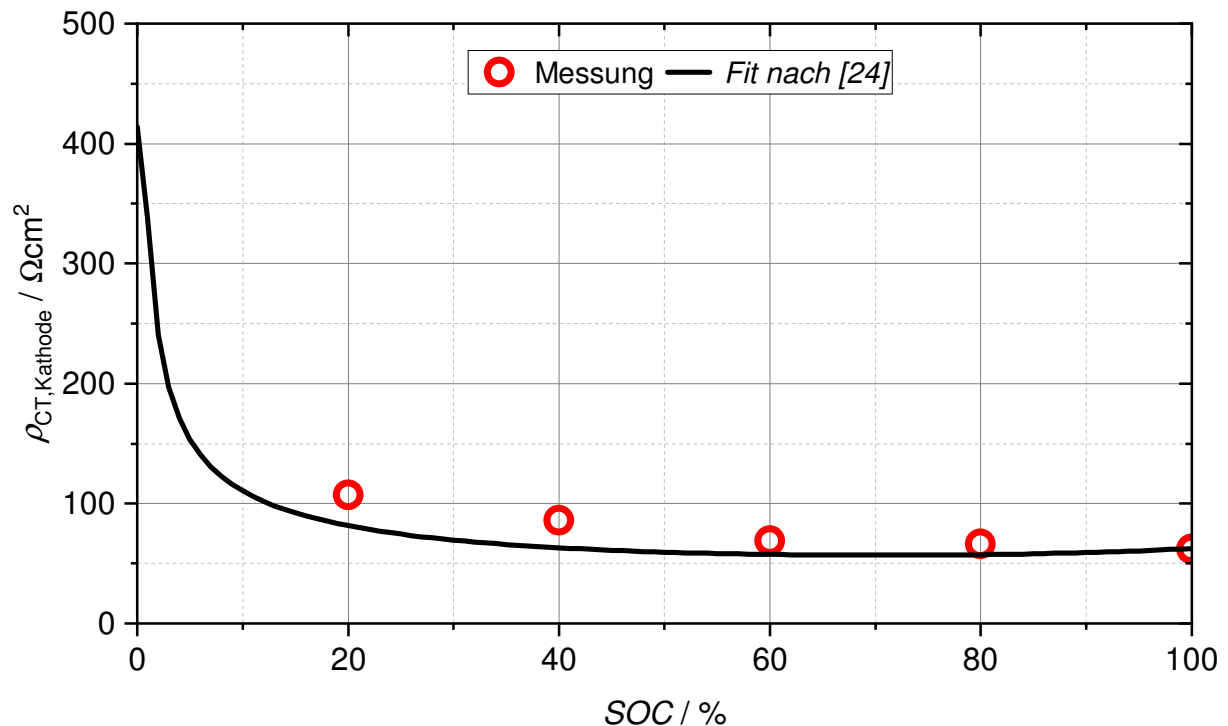
Die für den Modellierungsansatz aus Abschnitt 3.3 benötigten Modellparameter lassen sich in die Kategorien „Geometrie“, „Mikrostruktur“ und „Elektrochemie“ einteilen. Die geometrischen Zellparameter ergeben sich einerseits aus dem Aufbau des Zellgehäuses am TIT (Zellfläche) bzw. wurden anhand von REM-Aufnahmen bestimmt (Schichtdicken). Am KIT wurde mit Hilfe der Mikroröntgentomographie ( $\mu$ CT) eine Mikrostrukturekonstruktion einer LCO-LGPS Kathode vom TIT erstellt, welche in Abbildung 8 dargestellt ist. Aus der Mikrostrukturekonstruktion wurden die Volumenanteile von LCO und LGPS, die aktive Oberfläche, die mittlere Partikelgröße sowie die Tortuosität der LCO und LGPS Phase ermittelt.



**Abbildung 8:** Mikrostrukturekonstruktion (KIT) einer LCO-LGPS Kompositkathode (TIT). Die LCO Partikel sind in pink und die LGPS Partikel sind in grün dargestellt.

Die elektrochemischen Parameter wurden zum größten Teil den gemessenen Impedanzen der gemeinsamen Veröffentlichung [26] entnommen. Hierzu wurde das ESB-Modell aus Abbildung 4 an die gemessenen Vollzellimpedanzen in Abhängigkeit des SOCs mit Hilfe eines CNLS-Fits angepasst. Das Ergebnis des CNLS-Fits sind einerseits die spezifischen Ladungs-

transferwiderstände der Kathode und Anode sowie die zugehörigen Zeitkonstanten und Faktoren  $n$  der RQ-Glieder. Darüber hinaus wurden die Leitfähigkeiten der Festelektrolyte LGPS und LPSBr der Veröffentlichung [26] entnommen. Abbildung 9 zeigt den mit Hilfe des CNLS-Fits bestimmten spezifischen Ladungstransferwiderstand in Abhängigkeit des SOCs. Darüber hinaus ist der Fit des spezifischen Ladungstransferwiderstands  $\rho_{CT,Kathode}$  nach [24] dargestellt, welcher im Modell hinterlegt ist und eine kontinuierliche Abhängigkeit des spezifischen Ladungstransferwiderstands vom SOC ermöglicht.



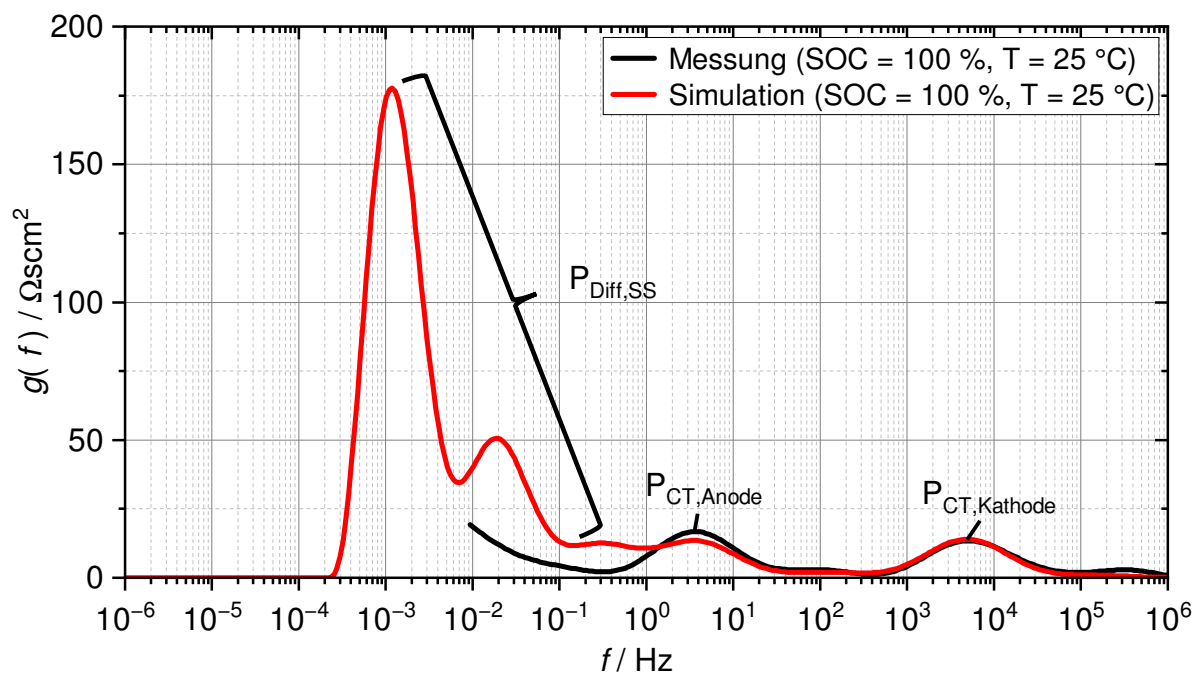
**Abbildung 9:** Spezifischer Ladungstransferwiderstand der Kathode  $\rho_{CT,Kathode}$  in Abhängigkeit vom SOC. Bei den roten Kreisen handelt es sich um Messpunkte, die mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie und anschließendem CNLS-Fit aus [26] bestimmt wurden. Die durchgezogene schwarze Linie beschreibt den physikalischen Verlauf von  $\rho_{CT,Kathode}$  nach [24].

### Validierung des Modellierungsansatzes

Die Validierung des Modellierungsansatzes unterteilt sich in die Validierung der Zellimpedanz und in die Validierung der Entladekennlinien.

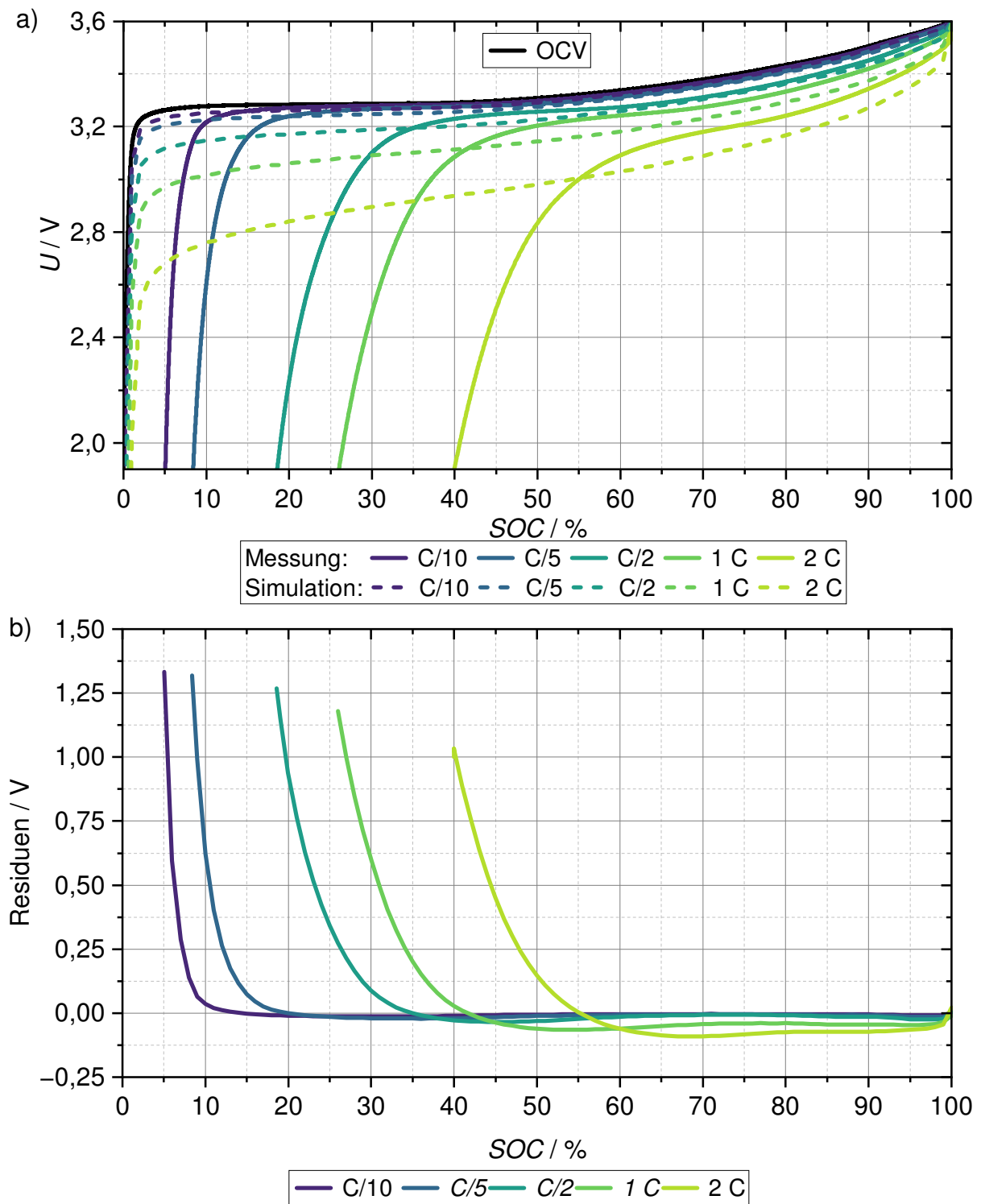
Abbildung 10 zeigt die gemessene DRT der Vollzelle aus [26] bei  $T = 25\text{ °C}$  und SOC = 100 % (schwarze gemessene Linie). Aufgrund der minimalen Anregungsfrequenz von 10 mHz endet die gemessene DRT bei 10 mHz. Die modellierte Anregungsfrequenz liegt in einem Bereich von 1  $\mu\text{Hz}$  bis 1 MHz, weswegen die modellierte DRT einen weiteren Fre-

quenzbereich abdeckt. Bei einer Peakfrequenz von 4 Hz bzw. 5 kHz findet der Ladungstransferprozess der Anode  $P_{CT,Anode}$  bzw. der Kathode  $P_{CT,Kathode}$  statt. In einem Frequenzbereich von 0,1 mHz und 1 Hz überlagern sich die Prozesse zur Festkörperdiffusion  $P_{Diff,SS}$  der Anode und der Kathode. Hierbei sei angemerkt, dass die Fläche unter den Peaks der DRT dem Polarisationswiderstand des zugrundeliegenden Verlustprozesses darstellt. Aus Abbildung 10 ist daher ersichtlich, dass die Polarisationswiderstände zur Festkörperdiffusion den Polarisationswiderstand der Zelle dominieren. Bei SOC = 100 % und  $T = 25\text{ °C}$  zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen DRTs in einem Frequenzbereich von 1 Hz und 1 MHz. Für alle weiteren Ladezustände zeigt sich eine ähnlich hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und modellierten DRTs. Dies wird als Beweis dafür angesehen, dass der erste Schritt der Modellierung, nämlich die Berechnung der Zellimpedanz valide Ergebnisse liefert.



**Abbildung 10:** Gemessene (schwarz) und simulierte (rot) DRT der ASSB aus [26] für SOC = 100 % und  $T = 25\text{ °C}$ .

Transformiert man die SOC-abhängige Zellimpedanz aus dem Frequenzbereich in eine zeitabhängige Überspannung und subtrahiert diese von der Leerlaufkennlinie, erhält man nach Gleichung (5) Entladekennlinien der ASSB in Abhängigkeit des SOC. Abbildung 11 a) zeigt die gemessenen Entladekennlinien der Vollzelle aus [26] für die Stromraten  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $1\text{ C}$  und  $2\text{ C}$  als durchgezogene farbige Linien. Darüber hinaus sind die simulierten Entladekennlinien als gestrichelte farbige Linien dargestellt.



**Abbildung 11:** Validierung der Entladekennlinien: Simulierte und gemessene Entladekennlinien für die Stromraten  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $1 C$  und  $2 C$  der ASSB Zelle aus [26] in a) mit den zugehörigen Residuen (Abweichung zwischen gemessener und simulierter Zellspannung) in b).

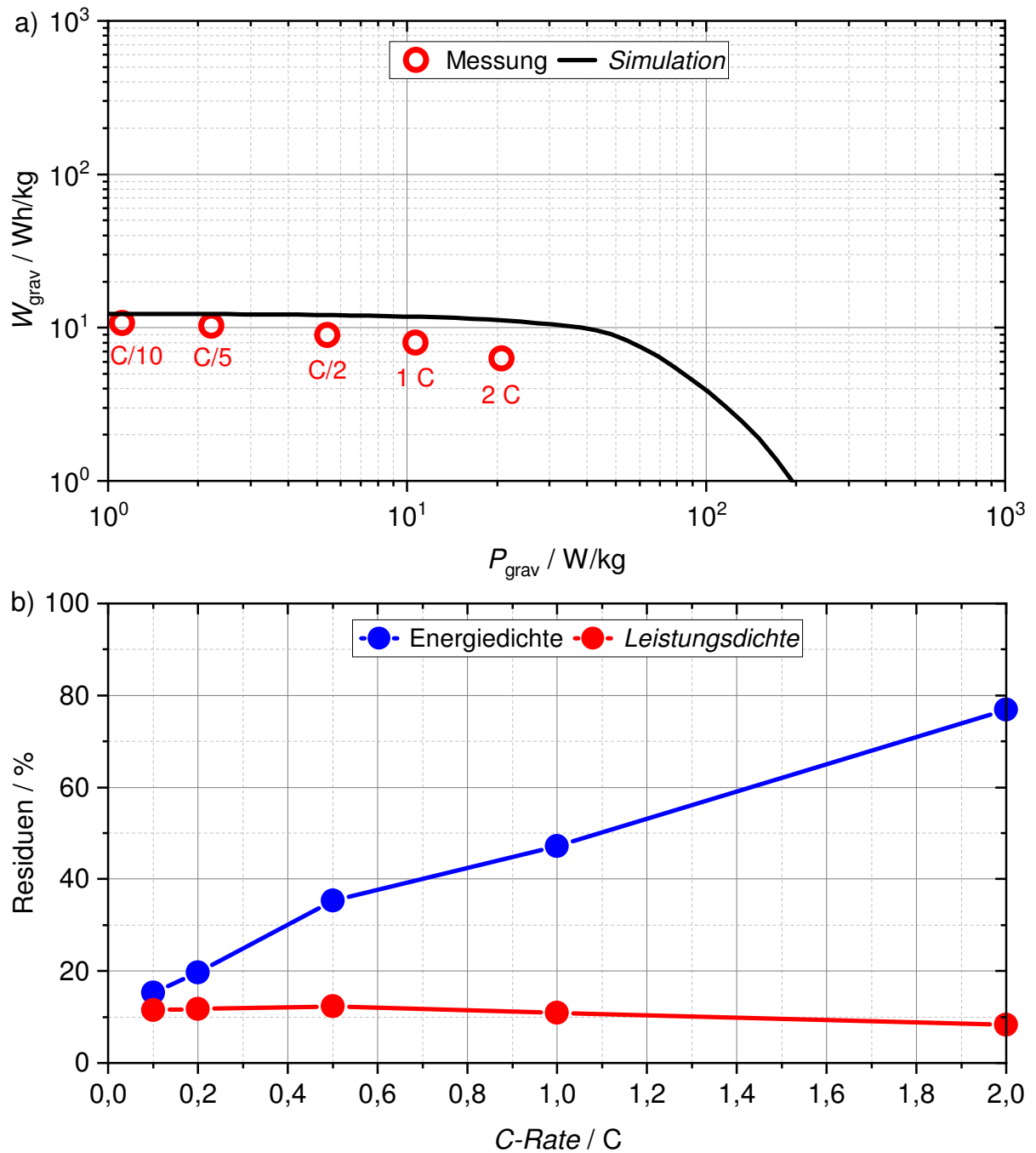
Die zugehörigen Residuen, welche die Abweichung zwischen den gemessenen und simulierten Kennlinien beschreiben, sind in Abbildung 11 b) dargestellt. Bis zu einer Stromrate von  $C/2$  zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den gemessenen und simulierten Ent-

ladekennlinien, was durch die geringen Residuen von unter 50 mV in Abbildung 11 b) bestätigt wird. Für geringe Ladezustände und Stromraten größer  $C/2$  zeigen sich jedoch erhöhte Residuen von bis zu 1,3 V. Diese Abweichungen lassen sich einerseits durch Ungenauigkeiten im Experimentalzellaufbau erklären, wobei die Elektrolytschichtdicke von Zelle zu Zelle leicht variiert, was zu einem variierenden ohmschen Widerstand  $R_0$  der Zelle führt. Darüber hinaus können Inhomogenitäten in der Mikrostruktur, beispielsweise durch eine ungleichmäßige Verteilung der LCO und LGPS-Partikel in der Kompositkathode, zu erhöhten Überspannungen und damit einem verfrühten Unterschreiten der unteren Spannungsgrenze von 1,9 V führen.

Andererseits lassen sich die Abweichungen durch Schwächen des Simulationsmodells aus Abbildung 7 erklären, wobei das nichtlineare Zellverhalten hervorgerufen durch i) das Butler-Volmer-Verhalten der Ladungstransferreaktion, ii) die stromstärkeabhängigen Festkörperdiffusionsverluste und iii) einen Gradienten des Ladezustands entlang der Schichtdicke der Kompositkathode bisher nicht im Modell beschrieben werden.

### **Validierung der Energie- und Leistungsdichte**

Abbildung 12 a) zeigt die gemessene Energie- und Leistungsdichte (rote Kreise) für die Stromraten  $C/10$ ,  $C/5$ ,  $C/2$ ,  $1 C$  und  $2 C$  sowie die simulierte Energie- und Leistungsdichte (durchgezogene schwarze Linie). Die zugehörigen Residuen, welche die prozentuale Abweichung zwischen der gemessenen und simulierten Energie- und Leistungsdichte beschreiben, sind in Abbildung 12 b) dargestellt. Während die Leistungsdichte mit einer maximalen Abweichung von 12 % vorhergesagt werden kann, beträgt der maximale Fehler zur Vorhersage der Energiedichte 78 %. Diese Abweichungen erscheinen zunächst sehr groß. Es zeigt sich jedoch, dass die entscheidende Größe einer ASSB nämlich die maximale Leistungsdichte bzw. maximale Energiedichte mit einer Genauigkeit von 8 % ( $2 C$ ) bzw. 15 % ( $C/10$ ) vorhergesagt werden können. Der Modellierungsansatz aus Abbildung 7 kann damit zur modellbasierten Vorhersage der Energie- und Leistungsdichte zukünftiger ASSB eingesetzt werden.



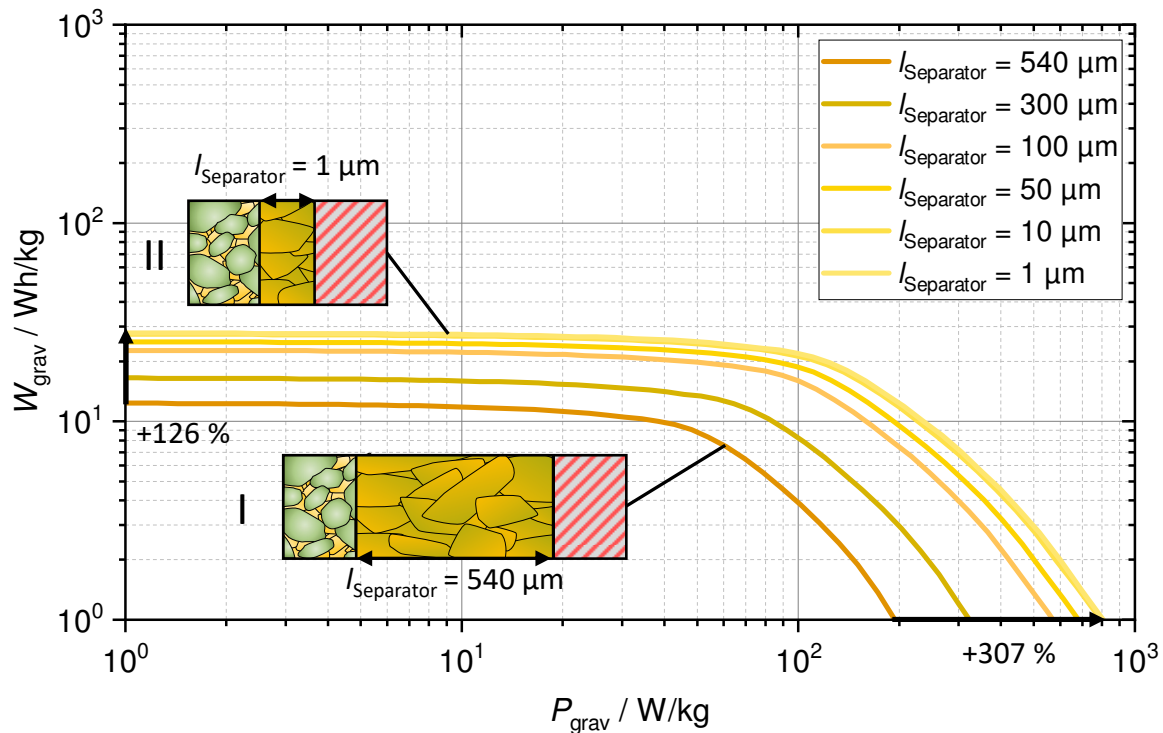
**Abbildung 12:** Validierung der Energie- und Leistungsdichte: Modellierte und gemessene Energie- und Leistungsdichte der ASSB Zelle aus [26] in a) mit den zugehörigen Residuen (Abweichung zwischen gemessener und simulierter Energie- und Leistungsdichte) in b).

### 3.5 Modellbasierte Entwicklung sulfidischer ASSB-Zelldesigns mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte

In diesem Kapitel wird das physikalisch motivierte ESB aus Kapitel 3.3 für die modellbasierte Entwicklung sulfidischer ASSB-Zelldesigns mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte eingesetzt. Hierfür wird zunächst der Einfluss der Separatorschichtdicke, der Kathodenmikrostruktur sowie der Elektrodenschichtdicke auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB diskutiert. Aufbauend auf den Erkenntnissen dieser Parameterstudien wird abschließend ein ASSB-Zelldesign mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte verglichen zur Laborzelle aus [26] vorgeschlagen.

#### Variation der Separatorschichtdicke

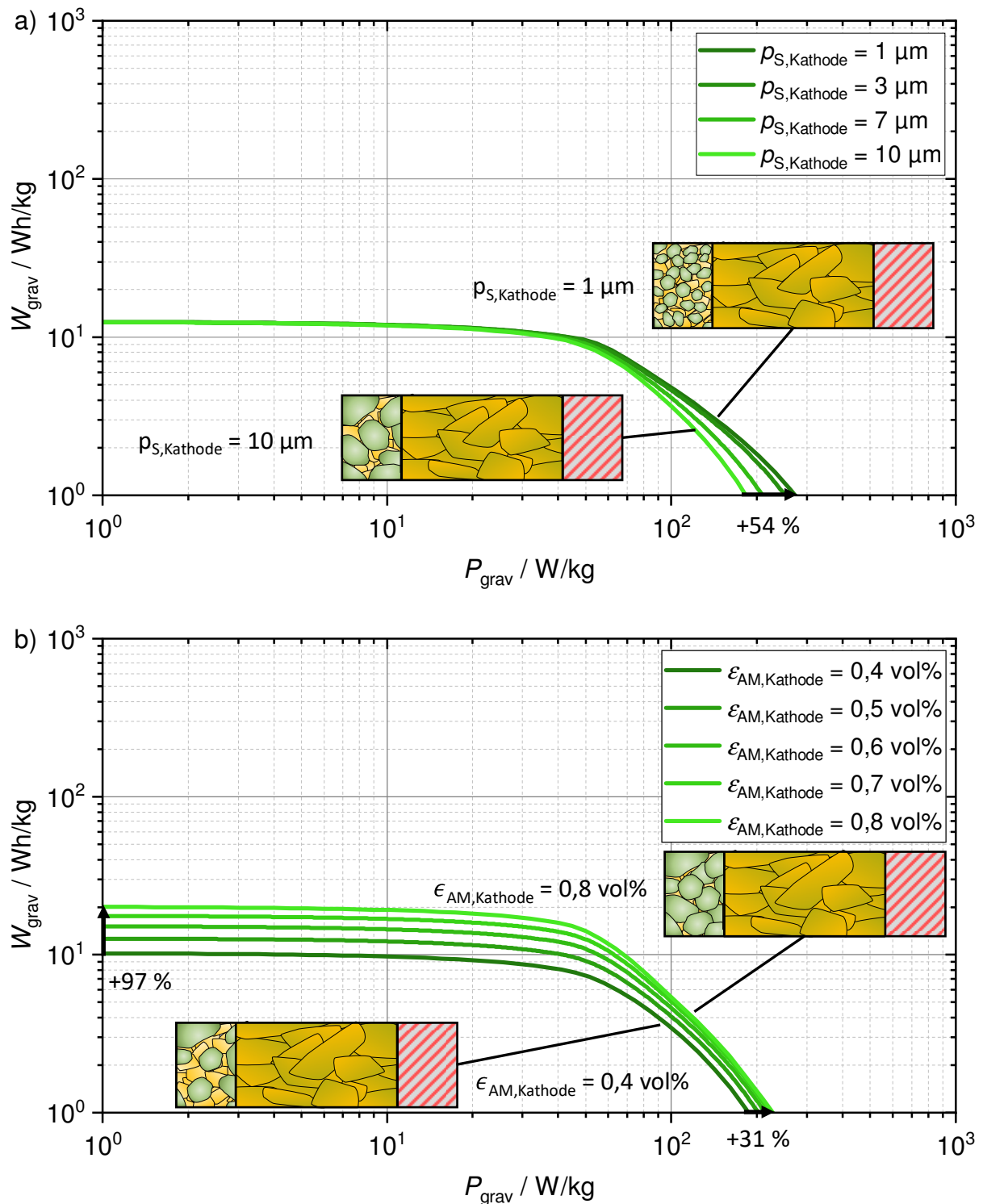
Abbildung 13 zeigt die Energie- und Leistungsdichte der ASSB aus [26] für eine Separatorschichtdicke  $l_{\text{separator}}$  von 540  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 10  $\mu\text{m}$  und 1  $\mu\text{m}$ . Es zeigt sich, dass die maximale Energiedichte ( $P_{\text{grav}} = 10^0 \text{ W/kg}$ ) um 126 % und die maximale Leistungsdichte ( $W_{\text{grav}} = 10^0 \text{ Wh/kg}$ ) um 307 % von einem Zelldesign mit  $l_{\text{separator}} = 540 \mu\text{m}$  zu einem Zelldesign mit  $l_{\text{separator}} = 1 \mu\text{m}$  gesteigert werden kann. Die gesteigerte Energie- bzw. Leistungsdichte der Zelle bei verringerter Separatorschichtdicke  $l_{\text{separator}}$  lässt sich durch die geringere Batteriemasse ( $m_{\text{Batterie,I}} = 143 \text{ mg} \rightarrow m_{\text{Batterie,II}} = 64 \text{ mg}$ ) bzw. den geringeren ohmschen Innenwiderstand ( $R_{\text{Batterie,I}} = 20 \Omega \rightarrow R_{\text{Batterie,II}} = 0,6 \Omega$ ) der Zelle erklären. Ein dünnerer Separator stellt aber gleichzeitig ein Sicherheitsrisiko für die Zelle dar, da es aufgrund von Dendritenwachstum entlang den Korngrenzen des Festelektrolyt zu einem internen Kurzschluss der Zelle kommen kann. Außerdem sinkt die mechanische Stabilität der Zelle bei sinkender Separatordicke. Für ein zukünftiges ASSB Zelldesign muss daher ein Kompromiss aus erhöhter Energie- und Leistungsdichte sowie ausreichender Sicherheit und Stabilität gefunden werden.



**Abbildung 13:** Einfluss der Separatorschichtdicke auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB aus [26].

### Variation der Kathodenpartikelgröße und des Kathodenaktivmaterialanteils

Neben der Separatorschichtdicke soll zudem der Einfluss der Kathodenpartikelgröße und der Einfluss des Anteils an Kathodenaktivmaterial auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB untersucht werden. Abbildung 14 a) zeigt die Energie- und Leistungsdichte für die Partikelgrößen  $p_{\text{S,Kathode}}$  von 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$ , 7  $\mu\text{m}$  und 10  $\mu\text{m}$ . Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass sich die maximale Energiedichte bei einer Variation der Partikelgröße nicht ändert. Dies ist auch zu erwarten, da sich der Anteil an Aktivmaterial, welcher zur Speicherung des Lithiums benötigt wird, bei variierender Partikelgröße konstant gehalten wird. Die maximale Leistungsdichte hingegen steigt mit sinkender Partikelgröße um 54 % von  $p_{\text{S,Kathode}} = 10 \mu\text{m}$  zu  $p_{\text{S,Kathode}} = 1 \mu\text{m}$ . Bei einer sinkenden Partikelgröße des Aktivmaterials erhöht sich die aktive Oberfläche zwischen den Aktivmaterial- und Elektrolytpartikeln. Dadurch sinken die flächenskalierenden Impedanzbeiträge des Ladungstransferprozesses und der Festkörperdiffusion. Darüber hinaus sinkt mit sinkender Partikelgröße die Diffusionslänge im Aktivmaterialpartikel, was ebenfalls zu einer geringeren Impedanzbeitrag der Festkörperdiffusion führt. Zusammenfassend führt die geringere Zellimpedanz bei geringerer Partikelgröße zu einer Erhöhung der maximalen Leistungsdichte der ASSB.



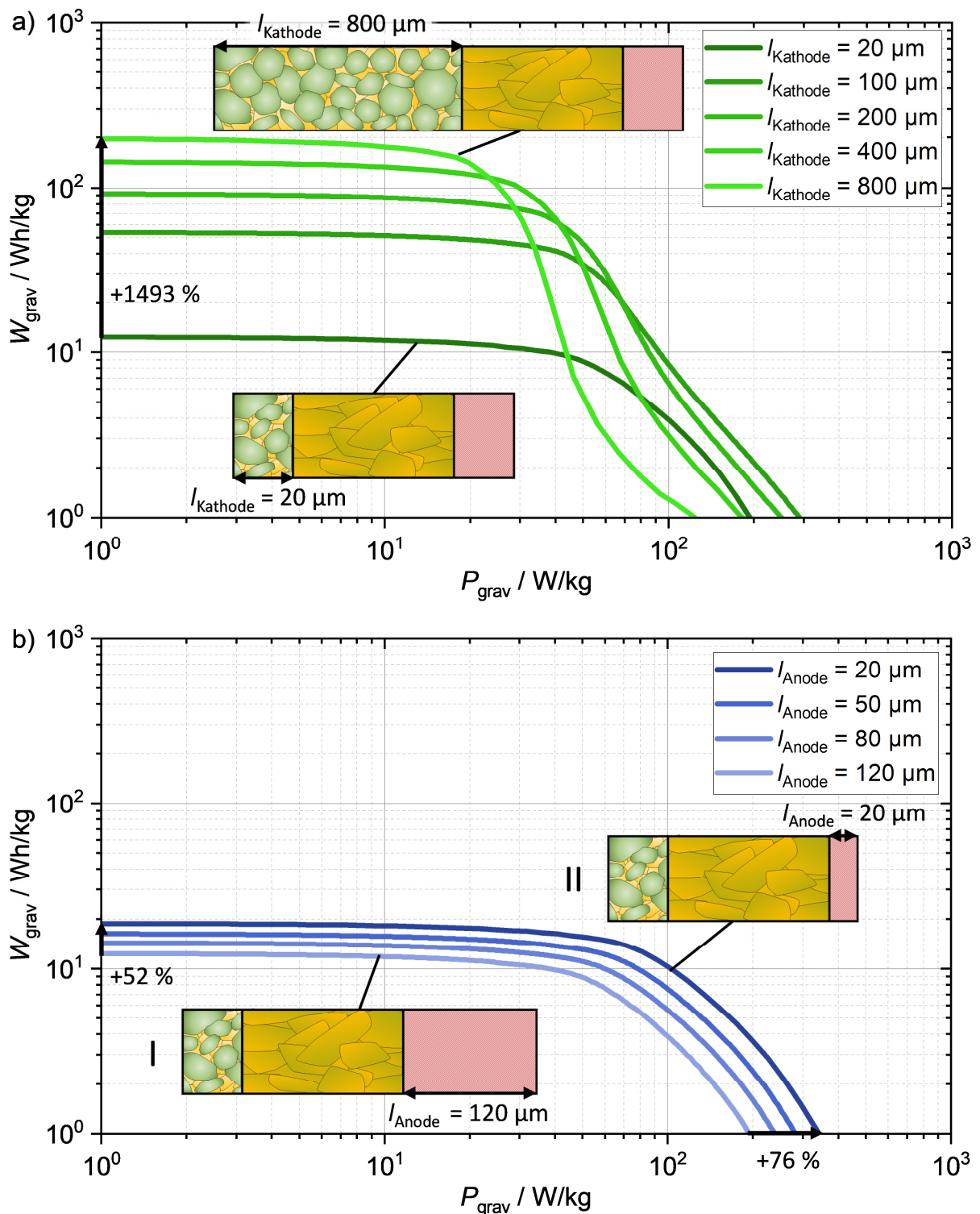
**Abbildung 14:** Einfluss der Partikelgröße  $\rho_{S,Kathode}$  und des Aktivmaterialanteils  $\epsilon_{AM,Kathode}$  der Kathode auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB aus [26].

Abbildung 14 b) zeigt den Einfluss des Aktivmaterialanteils  $\epsilon_{AM,Kathode}$  auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB. Mit steigendem Aktivmaterialanteil von  $\epsilon_{AM,Kathode} = 0,4 \text{ vol}\%$  auf  $\epsilon_{AM,Kathode} = 0,8 \text{ vol}\%$  kann die maximale Energiedichte bzw. die maximale Leistungsdichte um 97 % bzw. 31 % gesteigert werden. Die gesteigerte maximale Energiedichte lässt sich

durch den gesteigerten Anteil an Aktivmaterial erklären, womit mehr Ladung in der Zelle gespeichert werden kann. Mit steigendem Aktivmaterialanteil steigt darüber hinaus die aktive Oberfläche zwischen den Aktivmaterial- und den Elektrolytpartikeln, womit die flächenskalierenden Verlustprozesse des Ladungstransferprozesses und der Festkörperdiffusion und damit die Zellimpedanz sinken. Dadurch steigt die maximale Leistungsdichte mit steigendem Aktivmaterialanteil ebenfalls an.

### **Variation der Elektrodenschichtdicke**

Abschließend soll der Einfluss der Elektrodenschichtdicke der Kathode und Anode auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB untersucht werden. Abbildung 15 a) zeigt die Energie- und Leistungsdichte der ASSB aus [26] mit einer Kathodenschichtdicke  $l_{\text{Kathode}}$  von 20  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$ , 400  $\mu\text{m}$  und 800  $\mu\text{m}$ . Es zeigt sich, dass die maximale Energiedichte mit steigender Kathodenschichtdicke zunimmt wobei diese von  $l_{\text{Kathode}} = 20 \mu\text{m}$  auf  $l_{\text{Kathode}} = 800 \mu\text{m}$  um 1493 % gesteigert werden kann. Die maximale Leistungsdichte nimmt mit steigender Kathodenschichtdicke zunächst ebenfalls bis  $l_{\text{Kathode}} = 100 \mu\text{m}$  zu. Für größere Kathodenschichtdicken nimmt die maximale Leistungsdichte jedoch ab. Die Steigerung der maximalen Energiedichte lässt sich durch den gesteigerten Anteil an Aktivmaterial bei gesteigerter Kathodenschichtdicke erklären. Bei gesteigerter Schichtdicke steigt die aktive Oberfläche zwischen den Aktivmaterialpartikeln und den Elektrolytpartikel an, wodurch die Zellimpedanz sinkt. Darüber hinaus steigen die ionischen und elektronischen Transportpfade in der Elektrode, wodurch die Zellimpedanz ansteigt. Für eine Kathodenschichtdicke  $l_{\text{Kathode}}$  von weniger als 100  $\mu\text{m}$  dominiert zunächst der Anstieg der aktiven Oberfläche wodurch die Zellimpedanz absinkt und damit die maximale Leistungsdichte ansteigt. Steigt die Kathodenschichtdicke über 100  $\mu\text{m}$  an steigen die Verlustprozesse im ionischen und elektronischen Pfad der Elektrode an, wodurch die Zellimpedanz steigt und die maximale Leistungsdichte absinkt.



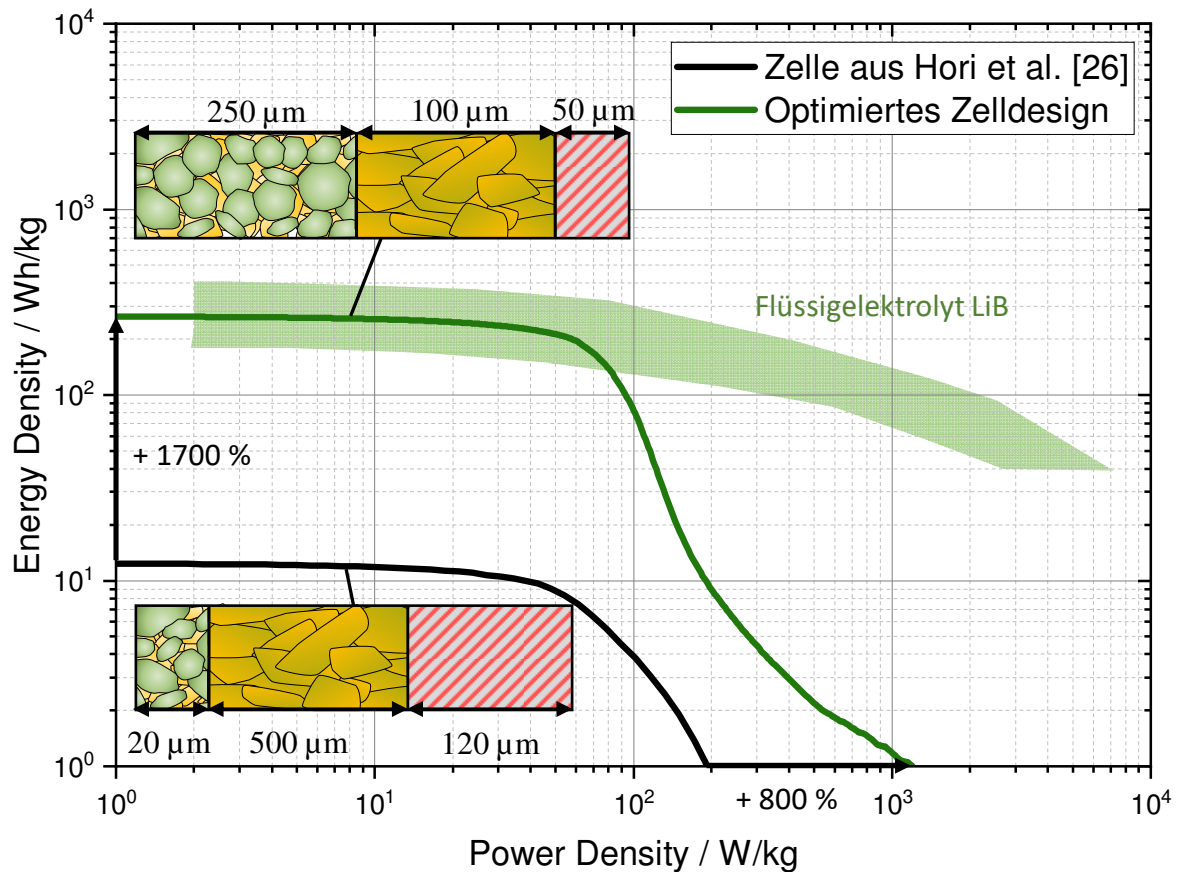
**Abbildung 15:** Einfluss der Kathodenschichtdicke  $l_{\text{Kathode}}$  und der Anodenschichtdicke  $l_{\text{Anode}}$  auf die Energie- und Leistungsdichte der ASSB aus [26].

Abbildung 15 b) zeigt die Energie- und Leistungsdichte für die Anodenschichtdicke  $l_{\text{Anode}}$  von 20  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$ , 80  $\mu\text{m}$  und 120  $\mu\text{m}$ . Mit sinkender Anodenschichtdicke von  $l_{\text{Anode}} = 120 \mu\text{m}$  auf  $l_{\text{Anode}} = 20 \mu\text{m}$  kann die maximale Energiedichte um 52 % und die maximale Leistungsdichte um 76 % gesteigert werden. Bei der In-Li Anode handelt es sich um eine planare Elekt-

rode, welche eine aktive Oberfläche von  $0,785 \text{ cm}^2$  (vorgegeben durch Zellgehäuse am TIT) zwischen der Anode und dem Separator aufweist. Die Anode dient in der ASSB als Lithium-Reservoir. Das für den Zellbetrieb benötigte Lithium wird allerdings über die Kathode in die Zelle eingebracht. Damit beeinflusst die Dicke der Anode nicht die Zellkapazität, sondern erhöht lediglich die Zellmasse ( $m_{\text{Batterie,II}} = 95 \text{ mg} \rightarrow m_{\text{Batterie,I}} = 143 \text{ mg}$ ). Mit geringerer Anodenschichtdicke steigt daher sowohl die Energie- als auch die Leistungsdichte der ASSB an. Theoretisch könnte die ASSB auch ohne Anode gefertigt werden. Die In-Li Anode wird jedoch verwendet, um eine stabile Gegenelektrode zur LCO-LGPS Kompositkathode vorliegen zu haben.

### **Optimiertes Zelldesign mit erhöhter Energie- und Leistungsdichte verglichen zur bisherigen Laborzelle aus [26]**

Basierend auf den zuvorigen Parameterstudien zeigt sich, dass die Energie- und Leistungsdichte einer sulfidischen ASSB verglichen zum bisherigen Zelldesign der Laborzelle aus [26] weiter gesteigert werden kann. Zu Steigerung der Energiedichte muss i) die Kathodenschichtdicke erhöhte werden, ii) die Anodenschichtdicke verringert werden und iii) der Aktivmaterialanteil der Kathode gesteigert werden. Für die Steigerung der Leistungsdichte muss i) die Separatorschichtdicke verkleinert und ii) die Partikelgröße der Kathode verringert werden. Zudem darf die Kathodenschicht nicht zu dick ausgeführt sein (vgl. Abbildung 15 a)). Neben einer gesteigerten Energie- und Leistungsdichte soll das zukünftige Zelldesign zudem eine realitätsnahe Zellfertigung im Labor ermöglichen.



**Abbildung 16:** Energie- und Leistungsdichte der ASSB Laborzelle aus [26] sowie ASSB Zelldesign mit gesteigerter Energie- und Leistungsdichte.

Das Zelldesign für eine realitätsnahe Fertigung sowie einer gesteigerten Energie- und Leistungsdichte wird im Folgenden als „Optimiertes Zelldesign“ bezeichnet und sollte nachfolgenden Zellparameter aufweisen:

- 1) Kathodenschichtdicke: 250  $\mu\text{m}$
- 2) Separatorschichtdicke: 100  $\mu\text{m}$
- 3) Anodenschichtdicke: 50  $\mu\text{m}$
- 4) Kathodenaktivmaterialanteil/Elektrolytanteil: 70 vol%/30 vol%
- 5) Kathodenpartikelgröße: 7,9  $\mu\text{m}$

Der Verlauf der Energie- und Leistungsdichte ist im Ragone-Diagramm in Abbildung 16 als grüne Linie dargestellt. Mit dem optimierten Zelldesign kann die maximale Energiedichte um 1700 % und die maximale Leistungsdichte um 800 % verglichen zum bisherigen Laborzellendesign aus [26] gesteigert werden. Im Ragone-Diagramm in Abbildung 16 ist zudem die Energie- und Leistungsdichte heutiger Lithium-Ionen-Batterien mit Flüssigelektrolyt (Flüssigelektrolyt LiB) gezeigt. Hierbei zeigt sich, dass das optimierte Zelldesign hinsichtlich der Energie-

dichte mit heutigen Flüssigelektrolyt LiB konkurrieren kann. Allerdings kommt es zu Abstrichen in der maximalen Leistungsdichte. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die Berechnung der Energie- und Leistungsdichte lediglich auf den Komponenten Kathode, Separator und Anode beruht. Für eine kommerzielle Zelle sind zudem Ableiter, Ableitertabs, Isolatoren und ein Zellgehäuse zu berücksichtigen, welche die Zellmasse erhöhen und damit die berechnete Energie- und Leistungsdichte der Zelle aus Abbildung 16 vermindern.

## 4 Veröffentlichungen

S. Hori *et al.*, “Understanding the impedance spectra of all-solid-state lithium battery cells with sulfide superionic conductors,” vol. 556, no. November 2022, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232450.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] S. P. Jiang, J. P. Zhang, L. Apateanu, and K. Foger, "Deposition of Chromium Species at Sr-Doped LaMnO<sub>3</sub> Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells. I. Mechanism and Kinetics," *J Electrochem Soc*, vol. 147, no. 11, p. 4013, 2000, doi: 10.1149/1.1394012.
- [2] H. Schichlein, A. C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, and E. Ivers-Tiffée, "Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells," *J Appl Electrochem*, vol. 32, no. 8, pp. 875–882, 2002, doi: 10.1023/A:1020599525160.
- [3] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells," *J Electrochem Soc*, vol. 155, no. 1, p. B36, 2008, doi: 10.1149/1.2801372.
- [4] J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells," *J Power Sources*, vol. 239, pp. 670–679, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.020.
- [5] J. Illig, M. Ender, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Modeling graphite anodes with serial and transmission line models," *J Power Sources*, vol. 282, pp. 335–347, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.038.
- [6] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, and E. Ivers-Tiffée, "Three-dimensional reconstruction of a composite cathode for lithium-ion cells," *Electrochem commun*, vol. 13, no. 2, pp. 166–168, Feb. 2011, doi: 10.1016/J.ELECOM.2010.12.004.
- [7] M. Ender, J. Joos, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Anode microstructures from high-energy and high-power lithium-ion cylindrical cells obtained by X-ray nano-tomography," *J Power Sources*, vol. 269, pp. 912–919, Dec. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.070.
- [8] M. Ender, J. Joos, T. Carraro, and E. Ivers-Tiffée, "Quantitative Characterization of LiFePO<sub>4</sub> Cathodes Reconstructed by FIB/SEM Tomography," *J Electrochem Soc*, vol. 159, no. 7, pp. A972–A980, 2012, doi: 10.1149/2.033207jes.
- [9] M. Ender, "An extended homogenized porous electrode model for lithium-ion cell electrodes," *J Power Sources*, vol. 282, pp. 572–580, May 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.098.
- [10] Y. Kato *et al.*, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," *Nat Energy*, vol. 1, no. 4, p. 16030, Apr. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.30.
- [11] Y. Kato, S. Shiotani, K. Morita, K. Suzuki, M. Hirayama, and R. Kanno, "All-Solid-State Batteries with Thick Electrode Configurations," *J Phys Chem Lett*, vol. 9, no. 3, pp. 607–613, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcllett.7b02880.
- [12] S. Wang *et al.*, "Electrodes and performance analysis of a ceria electrolyte SOFC," *Solid State Ion*, vol. 152–153, pp. 477–484, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00376-4.

- [13] S. Randau *et al.*, “Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries,” *Nat Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 259–270, Mar. 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0565-1.
- [14] X. Yao *et al.*, “High-Energy All-Solid-State Lithium Batteries with Ultralong Cycle Life,” *Nano Lett*, vol. 16, no. 11, pp. 7148–7154, Nov. 2016, doi: 10.1021/acs.nanolett.6b03448.
- [15] Z. Zhang *et al.*, “Interface Re-Engineering of Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> Electrolyte and Lithium anode for All-Solid-State Lithium Batteries with Ultralong Cycle Life,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 10, no. 3, pp. 2556–2565, Jan. 2018, doi: 10.1021/acsami.7b16176.
- [16] S. Ito *et al.*, “A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting Li<sub>2</sub>O–ZrO<sub>2</sub> coated LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> and a sulfide based electrolyte,” *J Power Sources*, vol. 248, pp. 943–950, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.005.
- [17] M. Yamamoto, Y. Terauchi, A. Sakuda, and M. Takahashi, “Binder-free sheet-type all-solid-state batteries with enhanced rate capabilities and high energy densities,” *Sci Rep*, vol. 8, no. 1, p. 1212, Dec. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-19398-8.
- [18] D. Xie *et al.*, “High ion conductive Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-doped β-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> with excellent stability against Li for all-solid-state lithium batteries,” *J Power Sources*, vol. 389, no. 1, pp. 140–147, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.021.
- [19] A. Sakuda, K. Kuratani, M. Yamamoto, M. Takahashi, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, “All-Solid-State Battery Electrode Sheets Prepared by a Slurry Coating Process,” *J Electrochem Soc*, vol. 164, no. 12, pp. A2474–A2478, Aug. 2017, doi: 10.1149/2.0951712jes.
- [20] Y. J. Nam, D. Y. Oh, S. H. Jung, and Y. S. Jung, “Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes,” *J Power Sources*, vol. 375, pp. 93–101, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.031.
- [21] T. Yamada *et al.*, “All Solid-State Lithium–Sulfur Battery Using a Glass-Type P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>–Li<sub>2</sub>S Electrolyte: Benefits on Anode Kinetics,” *J Electrochem Soc*, vol. 162, no. 4, pp. A646–A651, Jan. 2015, doi: 10.1149/2.0441504jes.
- [22] J. M. Whiteley, J. H. Woo, E. Hu, K.-W. Nam, and S.-H. Lee, “Empowering the Lithium Metal Battery through a Silicon-Based Superionic Conductor,” *J Electrochem Soc*, vol. 161, no. 12, pp. A1812–A1817, Aug. 2014, doi: 10.1149/2.0501412jes.
- [23] S. Randau *et al.*, “Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries,” *Nat Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 259–270, 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0565-1.
- [24] P. Braun, C. Uhlmann, M. Weiss, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “Assessment of all-solid-state lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 393, pp. 119–127, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.111.

- [25] J. C. Bachman *et al.*, “Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction,” *Chem Rev*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00563.
- [26] S. Hori *et al.*, “Understanding the impedance spectra of all-solid-state lithium battery cells with sulfide superionic conductors,” vol. 556, no. November 2022, 2023, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.232450.
- [27] M. Schönleber, C. Uhlmann, P. Braun, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, “A Consistent Derivation of the Impedance of a Lithium-Ion Battery Electrode and its Dependency on the State-of-Charge,” *Electrochim Acta*, vol. 243, pp. 250–259, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.05.009.
- [28] J. Bisquert, “Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, no. 18, pp. 4185–4192, Sep. 2000, doi: 10.1039/b001708f.
- [29] M. Schönleber, D. Klotz, and E. Ivers-Tiffée, “A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests,” *Electrochim Acta*, vol. 131, pp. 20–27, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.01.034.