

## BiLiLuBat

### Bimodale Li- Luft- Batterie

Ein Projekt finanziert im Rahmen der 3. Ausschreibung  
des Programms **Mobilität der Zukunft**  
[Fahrzeugtechnologien]

Ein Hauptprojektziel war es, hochporöse, gut leitfähige und chemisch stabile Kathodenmaterialien für eine Lithium-Luft-Batterie herzustellen. Eine hohe Porosität ist erforderlich, um eine möglichst hohe Menge des Entladeprodukts Lithiumperoxid ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) in der als Kathode fungierenden Gasdiffusionselektrode unterzubringen, was direkt mit der Entladekapazität korreliert.

Kathodenmaterialien wurden mittels High Internal Phase Emulsion (HIPE)-Polymerisation aus Dicyclopentadien (DCPD) hergestellt. Mittels Karbonisation und gleichzeitiger  $\text{CO}_2$ -Aktivierung wurden Kohlenstoffmaterialien mit  $>90\%$  Porosität und spezifischen Oberflächen von über  $800 \text{ m}^2/\text{g C}$  hergestellt, welche **Kapazitäten von  $\sim 10.000 \text{ mAh/g C}$**  erreichten - ein Vielfaches des Werts für heute am Markt befindliche Li-Ionen-Zellen.

Um chemisch stabilere Materialien zu erhalten, wurden TiC- Analoga hergestellt, indem das Polymer HIPE mit einer Ti- Quelle vor der Karbonisierung modifiziert wurde. Dadurch konnten Kapazitäten von  $\sim 4000 \text{ mAh/gTiC}$  erzielt werden, was Standard-Kohlenstoffmaterialien übertrifft und gleichzeitig sehr viel stabiler in der Batterieumgebung ist.

Weiters erfordert eine hohe Kapazität eine hohe Füllung der ursprünglichen Porosität mit  $\text{Li}_2\text{O}_2$  beim Entladen. Kristallinität, Packungsdichte und Oberfläche sind wichtige Faktoren dabei; Möglichkeiten, diese zu bestimmen und zu beeinflussen, sind jedoch nur unzureichend bekannt. Wir entwickelten im Projekt eine Untersuchungsmethode mit in situ-Kleinwinkelröntgenstreuung. Um die Reversibilität der Zellreaktion genau zu quantifizieren, entwickelten wir weiters eine **Methode**,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ , Metall-Superoxide und kohlenstoffhaltige Nebenprodukte **quantitativ zu bestimmen**.

Mit Hilfe dieser Methode sowie weiterer speziell dafür entwickelten Analysen konnte der hochreaktive **Singulett- Sauerstoff ( $^1\text{O}_2$ )** als **Hauptursache für die Nebenreaktionen** in Metall-Luft-Batterien, die ihre Leistungsfähigkeit entscheidend beeinträchtigen, **identifiziert** werden. Die Entstehung von  $^1\text{O}_2$  konnte in situ und ex situ während des gesamten Zyklus nachgewiesen werden und die Bildung von Nebenprodukten mittels  $^1\text{O}_2$  - Fallen oder - Löschern **verringert** werden.

Insbesondere kann der  $^1\text{O}_2$ - Bildung durch Manipulation der Oberflächen von Kathodenmaterialien und **Katalysatoren** – einem weiteren Forschungsbereich des Projekts – entgegengewirkt werden. Hierbei wurden zur Verbesserung der Sauerstoffreduktion (ORR) und -oxidation (OER) Fe-Octaethylporphyrine (FeClOEP), Co-Tetramethoxyphenylporphyrine (CoTMPP) und Mn-Octaethylporphyrine (MnClOEP) pyrolysiert. Es konnte gezeigt werden, dass es in allen untersuchten Fällen zur Separation des Metallzentrums vom Porphyrin-linker und zur Bildung von graphitähnlichen Strukturen sowie zur Entstehung von Eisen-, Cobalt- bzw. Manganoxiden kommt. Elektrochemische Untersuchungen zeigten nur eine leichte Verbesserung der Eigenschaften bei Entlade- (Reduktion) und Ladeprozessen (Oxidation) nach mehreren Zyklen bei der Verwendung der cobalt- und manganhaltigen HIPE Komposite.

Des Weiteren wurde im Rahmen des Projektes BiLiLuBAT die Beschreibung einer für Li-Luft-

Batteriezellchemie geeigneten Modellumgebung erarbeitet, mit dem Ziel, für diese Zellchemie **elektrochemische Simulationen** durchzuführen. Die für die Durchführung der elektrochemischen Simulationen notwendigen Materialparameter wurden von den jeweiligen Projektpartnern in deren Arbeitspaketen bereitgestellt.

Mittels Simulation von Entladecharakteristiken und unter Annahme eines generischen, aber für im Automobilbereich anwendbaren, prismatischen Zellformats (BEV2) wurde eine erste Zellspezifikation erstellt. Energiedichten jenseits der 700 Wh/kg scheinen möglich, vorausgesetzt, grundlegende Probleme hinsichtlich Leistungsdichte und insbesondere Zyklisierbarkeit können durch geeignete Forschungsansätze gelöst werden.

Der Vergleich eines offenen Batteriesystemkonzepts (externe Luftzufuhr mit Kompressor) mit einem geschlossenen (Reinsauerstoff mit Tanksystem) zeigte bei ähnlichen Energiedichten in puncto Herstellbarkeit leichte Vorteile für ein offenes Konzept.

Ein weiterer Gesichtspunkt im gegenständlichen Projekt war, eine **nachhaltige Entwicklung** der zu entwickelnden Li-Luft Batterie sicherzustellen.

Zu diesem Zweck wurden folgende Schritte durchgeführt:

- Eine Materialliste zur Abschätzung der Umweltrelevanz (Umweltwirkungspotenziale) der einzelnen Materialien wurde ausgearbeitet und dabei wurden die Umweltwirkungen dieser Materialien berechnet.
- Es wurde eine ganzheitliche Betrachtung der Umweltwirkungen über den Lebenszyklus der Zelle vorgenommen.
- Das Recyclingpotenzial wurde ebenfalls betrachtet.

Für vergleichende Analysen muss das gesamte Batteriesystem inklusive Nutzung und End of Life betrachtet werden. Auch wenn in dieser Studie aufgrund fehlender Entwicklung einer kompletten Kfz- Batterie nicht auf diese Ebene hochskaliert werden konnte, können zumindest auf Zellebene schon Aussagen getroffen werden.

Die Werkstoffe basieren zum Großteil auf Produktionsrohstoffen, die aus nicht erneuerbaren Ressourcen stammen. Da diese Produktionsrohstoffe maßgeblich für die Ergebnisse der einzelnen Umweltwirkungskategorien sind, sollte der jeweilige Verbrauch in der Produktion so gering wie möglich gehalten werden. Eine Kaskadennutzung bzw. Mehrfachnutzung der Werkstoffe und Produktionsabfälle ist daher ebenfalls anzustreben.

Weiters konnte durch die **ökobilanzielle Modellierung der einzelnen Materialien, die oft noch in keiner der öffentlichen Datenbanken verfügbar** war, hier ein Grundstein für weitere Analysen gelegt werden.

Für potenzielle zukünftige Entwicklungen im Bereich der Lithium-Luft-Batterietechnologie lassen sich die folgenden im Projekt erarbeiteten Ergebnisse nutzen: neue **Gasdiffusionselektrodenmaterialien**; die neuen, maßgeschneiderten in situ-**Analysemethoden** für das Entladeprodukt Lithiumperoxid sowie die Methodik zur Quantifizierung der Nebenprodukte; die zentrale Rolle, welche der **Singulett-Sauerstoff** für den Leistungsverlust der Zelle spielt, und wie gegen diesen vorgegangen werden kann. Die verwendeten Feststoffporphyrin**katalysatoren** entsprachen in ihrer Funktion nicht den Erwartungen und müssten in mehrfacher Hinsicht modifiziert werden, um dieser Technologie in Zukunft zu nützen. Auf Systemebene wäre aus Sicht des Industriepartners ein **offenes System mit Kompressor** vorzuziehen, um die Gasdiffusionselektrode ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen.

## Kontaktdaten:

AIT Austrian Institute of Technology GmbH  
Dr. Jürgen KAHR  
juergen.kahr@ait.ac.at



Technische Universität Graz  
Dr. Stefan FREUNBERGER  
freunberger@tugraz.at



AVL List GmbH  
Dr. Thomas TRAUSSNIG  
thomas.traussnig@avl.com



Thinkstep AG  
Mag. Sophie KIESELBACH  
sophie.kieselbach@thinkstep.com

