

Ontwikkelingen in galvanische cellen

Citation for published version (APA):

Visscher, W. (1988). Ontwikkelingen in galvanische cellen. *Chemisch Magazine*, (Juni/juli), 399-400.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1988

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Ontwikkelingen in galvanische cellen

De snelle en stormachtige ontwikkelingen in de elektronica hebben de vraag naar nieuwe en/of betere batterijen sterk gestimuleerd. Daarnaast is er toenemende interesse voor accu's voor energie-opslag, enerzijds voor autonome systemen met alternatieve energiebronnen als zon en wind, anderzijds voor grootschalige lokale opslag (met name in de V.S.) en voor noodstroomvoorzieningen; ook is er nog steeds intensieve belangstelling voor elektrotractie. In kort bestek zal de stand van zaken van een aantal galvanische cellen geschetst worden.

Loodaccu: onderhoudsvrij

De loodaccu is nog altijd de meest toegepaste secundaire cel. Door introductie van de **onderhoudsvrije accu** is de gebruiker verlost van het lastige bijvullen met water. Waterontleding, die tijdens de oplading plaatsvindt, wordt voornamelijk bepaald door de waterstofoverspanning aan de loodelektrode: door toepassing van loodlegeringen met een lager antimoongehalte wordt deze overspanning vergroot.

In 'gel-accu's' wordt een antimoonvrije loodlegering gebruikt, waarbij de elektrolyt geïmmobiliseerd is door absorptie in een sterk poreuze separator of door opname in de micelstructuur van een gel. Deze 'droge' accu's – aanvankelijk alleen als kleine cel – zijn nu ook voor hogere capaciteit (1000 Ah) vervaardigd.

Na-S: hoge energie dichtheid

Vanaf de eerste introductie, ruim 20 jaar geleden, heeft de **Na-S-cel** sterk in de belangstelling gestaan. Dat is ook niet verwonderlijk, want de energie-dichtheid van deze cel is ca. 4 - 5 x zo hoog als van de loodaccu. Daarbij komt een hoge vermogensdichtheid en een bijna 100% coulomb-laadrendement. Deze accu functioneert bij 350°C, waarbij de twee elektroden, Na en S, vloeibaar zijn.

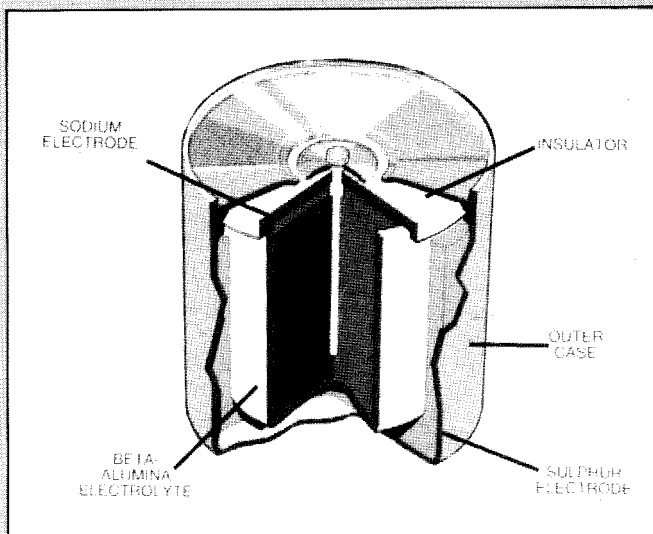
De cel (EMK = 2,08 V) is concentrisch opgebouwd; meestal is natrium centraal geplaatst; als elektrolyt dient het vaste $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Uiteraard waren er bij de vervaardiging enige problemen, voornamelijk van technologische aard, maar algemeen heerst de mening dat binnen enkele jaren deze cel tot een doorbraak zou leiden. Hoewel op laboratoriumschaal reeds meer dan 2000 cycli gerealiseerd werden, bleef de productie op grote schaal achterwege, ondanks de om de paar jaar herhaalde en inmiddels vermaard geworden uitspraak: 'over 5 jaar is de accu volledig ontwikkeld'. De levensduur van een accupakket was te kort; vooral de keramische separator bleek een zwakke schakel, andere separatoren als nasicon, tizikon (Na-Zr-fosfaten en -silicaten) zijn onderzocht zonder veel succes; Dow Chemical past holle glasvezels toe.

Chloride Silent Power lijkt thans een oplossing te hebben gevonden: in 1990 wordt gestart met serieproductie. In plaats van cellen van ca. 20 cm lengte worden nu korte cellen (4,5 cm, met 4,5 cm diameter) vervaardigd met een verbeterde afdichting (Fig. 1). Deze accu's worden in serie van vier elementen op elkaar tot een set verenigd; energiedichtheid: 150 Wh/kg (3-urige ontlading), vermogensdichtheid: 66W/kg, 2000 cycli. De inbouw in de elektrische Bedford-bestelauto, die voor loodaccu's was ontwikkeld, resulteerde in een 3 x zo grote rijafstand.

Na 15 jaar onderzoek is ook Brown Boveri zover, dat serieproductie



Wil Visscher studeerde scheikunde aan de Universiteit van Amsterdam en promoveerde op een elektrochemisch-ellipsometrisch onderzoek aan de Technische Universiteit Eindhoven. Zij is universitair hoofddocent Elektrochemie aan de TUE.



Na-S-ACCU. Korte cellen met een verbeterde afdichting (figuur 1).

wordt aangekondigd, begin 1990, voor inbouw in elektrische voertuigen (rijafstand 150-250 km bij 120 km/uur).

Nieuw op het gebied van de hoge-temperatuur-cellen is de **Zebra-cel**, die in 1986 door Coetzer (Zebra Power systems, Zuid-Afrika) werd bekend gemaakt. In uiterlijk lijkt deze cel op de Na-S-accu, maar de positieve elektrode is nu een vaste stof: ni- of Fe-chloride in een NaAlCl_4 -smelt, waarin het niet oplost:

$\text{Na}/\beta\text{-alumina}/\text{NaAlCl}_4/\text{FeCl}_2$ E = 2,35 V

$\text{Na}/\beta\text{-alumina}/\text{NaAlCl}_4/\text{NiCl}_2$ E = 2,59 V.

Het voordeel van deze accu is de lagere bedrijfstemperatuur (250°C); de prestatie (laboratoriumproeven) ligt bij 130 Wh/kg (5h); 100 W/kg piekvermogen.

Zn-MnO₂: heroplaadbaar

De Alkalische **zink-bruinsteen-batterij** is waarschijnlijk de meest succesvolle hoge-stroom-batterij, die commercieel verkrijgbaar is. Deze primaire cel wordt toegepast in compact-camera's, draagbare TV's, video's e.d. Verbeteringen in het elektrolytisch bruinsteen hebben ertoe geleid, dat thans ca. 20% meer lading wordt verkregen. Uit milieu-overwegingen – kwik wordt voor het grootste deel verwerkt in batterijen – is het kwikgehalte van deze batterijen (toegevoegd om de zinkcorrosie tegen te gaan) teruggebracht tot ca. 1 - 3 gewichtsprocent. Al geruime tijd wordt gezocht naar de mogelijkheid om deze batterij tot een heroplaadbare versie te ontwikkelen. Op bescheiden schaal lukte dit wel, 100 - 200 cycli, maar daarbij werd de cel nooit verder ontladen dan tot op 30% ten opzichte van de primaire cel. Wroblowa (Ford Research) blijkt er nu in geslaagd te zijn het MnO_2 zodanig chemisch en fysisch te modificeren, dat meer dan 1000 cycli geleverd worden, waarbij 80 - 95% van de actieve massa wordt benut op basis van een 2-elektron-omzetting.

Lithium-batterijen: betrouwbaar

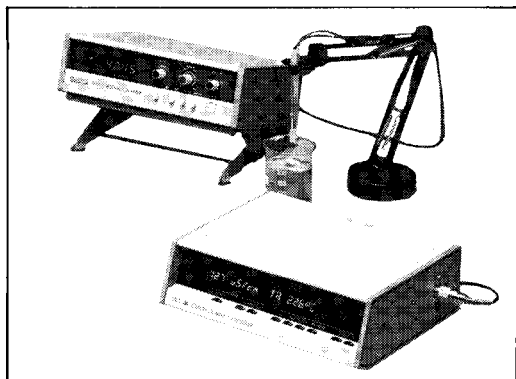
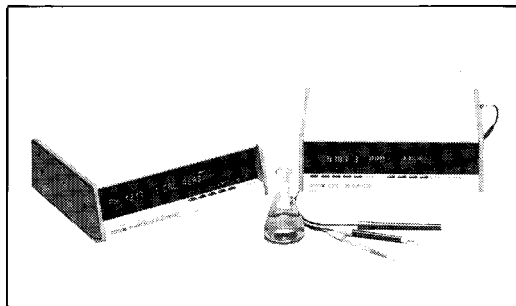
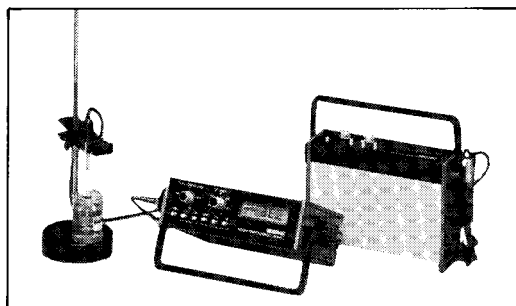
Lithium is bijzonder geschikt als elektrodemateriaal voor batterijen met hoge energiedichtheid, vanwege zijn zeer lage redoxpotentiaal en gering atoomgewicht. Er zijn dan ook vele combinaties gerealiseerd met als kathode: oxide, sulfide, halogenide. Lithium-batterijen zijn gekenmerkt door een geringe zelfontlading en een grote betrouwbaarheid: per jaar worden meer dan 40.000 Li-I_2 -cellen in pacemakers geïmplanteerd. Een bijkomend voordeel van Li-batterijen is bovendien dat zij ook bij lage temperaturen (-40°C) nog functioneren. De kathode kan gasvormig, vloeibaar of vast zijn; Fig. 2 geeft een schematisch overzicht van het daarmee gepaard gaande capaciteitsbereik en de belastbaarheid. Cellen met vloeibare kathoden als SOCl_2 en SO_2Cl_2 , die tegelijkertijd de elektrolyt vormen, vertonen de hoogste celspanning (EMK = 3,6V resp. 3,8V).

RADIOMETER COPENHAGEN



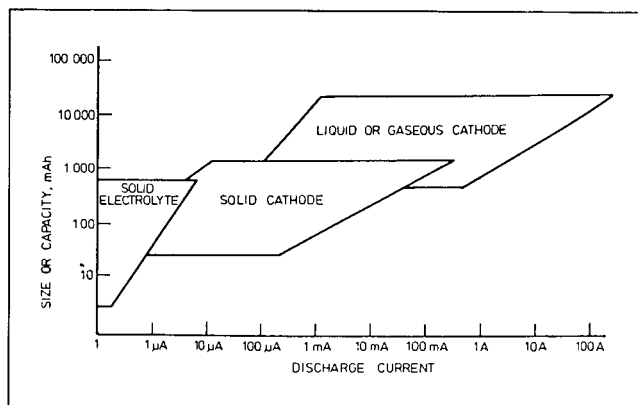
De meer dan 40-jarige samenwerking tussen Radiometer als fabrikant en Instrumentenhandel Zuid-Holland als adviseur/leverancier, staat borg voor een hoge mate aan zekerheid. De mikroprocessor-gecontroleerde pH-, ion- en geleidbaarheidsmeters bijvoorbeeld, beantwoorden alom aan de hoogste eisen en worden gekenmerkt door een grote bedrijfszekerheid. Ideaal voor research en hoog-precisie werk of routine-metingen. Alle meters zijn voorzien van een duidelijk afleesbaar display en zijn zeer eenvoudig bedienbaar. Even een telefoontje of briefje en u ontvangt alle bijzonderheden.

ZEKERHEID



Instrumentenhandel
Zuid-Holland bv
v/h A. Höfelt

Scheveningseweg 126, 2584 AL Den Haag
Postbus 84475 - 2508 AL Den Haag, Telefoon 070 - 54 29 00



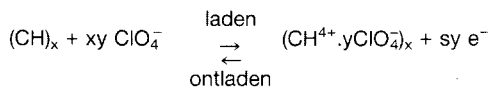
CAPACITEIT EN BELASTBAARHEID van verschillende typen Li-batterijen. (figuur 2)

Vooral voor toepassing in compact-camera's, zakrekenmachines, e.d., worden **Li-CF_x**- en **Li-MnO₂**-batterijen geproduceerd. Hierbij speelt vooral de energiedichtheid per volume een rol; zo zijn er rechthoekige Li-MnO₂-batterijen met een dikte van 0,5 mm voor inbouw in een 0,76 mm dikke creditcard.

Naast Li wordt ook wel LiAl-legering gebruikt en waarschijnlijk zal ook calcium in de toekomst als positieve elektrode worden ingezet i.v.m. de geringere corrosie.

Ondanks vele pogingen blijft het realiseren van een **heroplaadbare Li-batterij** een moeilijke opgave: er is één commerciële cel (Li-MoS₂) die meer dan 200 maal cycleerbaar is.

In 1978 slaagde McDiarmid erin een **geleidend polymeer** aan te brengen op een substraat-elektrode. Afhankelijk van de doorgevoerde lading en doping kan de elektrode zowel anodisch als kathodisch functioneren. McDiarmid's experimenten met polyacetyleen wezen op een bijna reversibele lading en ontlading:



In combinatie met een Li-elektrode en polyethyleenoxyde met LiClO₄ als elektrolyt, ontstond zo een galvanische cel. Dit werd door de pers gelanceerd als de '**plastic accu**', en de suggestie werd gewekt dat hiermee de eerste schreden werden gezet naar de ideale lichtgewicht accu. Zover is het zeker nog niet. Er is intensief onderzoek gaande naar polymereer-insertie-elektroden (polypyrrool, polythiofeen, e.d.). Een redelijke cycleerbaarheid van de ontwikkelde systemen wordt echter tot nu toe alleen verkregen bij zeer geringe ontlading. Hier zal de ontwikkeling vooral gaan in de richting van dunne-laag-cellen.

Zink-accu's: toekomst in elektrotractie

Tot slot nog enkele opmerkingen over accu's met zink als negatieve elektrode. In primaire cellen met waterige elektrolyt wordt zink vanwege zijn gunstige energiedichtheid zeer veel toegepast; in secundaire cellen is de cycleerbaarheid problematisch tengevolge van optredende vormverandering en dendrietvorming. Toch wordt nog steeds de **nikkeloxide-zink-accu** genoemd als toekomstige accu voor elektrotractie. Electrochimica Corporation heeft een **gestabiliseerde zinkelektrode** ontwikkeld waarmee 500 - 800 cycli gehaald worden. Een andere aanpak is die van Sorapac, waarbij zink op kleine bolletjes wordt neergeslagen; proefcellen geven meer dan 1000 cycli, de elektrolyt wordt gecirculeerd. Bij opschalen naar multicel-systemen bleek toch dendrietvorming op te treden, reden waarom nu batterijen met sterk geforceerde elektrolytstrooming rond de elektrode getest worden.

Zowel voor energieopslag als voor elektrotractie zijn de **Zn-Cl₂**- en **Zn-Br₂**-accu ontwikkeld, die beide met stromende elektrolyt werken. Er is thans een voorkeur te bespeuren voor de zink-broom-accu, E = 1,76 V; 60-80 Wh/kg (3 uur). Het onderzoek aan de Zn-Cl₂-accu wordt in de V.S. niet voortgezet.

Dr. W. Visscher, TUE