

# Chemische Feitelijkheden

#378

Editie 96

november

2021

Astrid van de Graaf

## Batterijen

Voor opslag en gebruik van elektrische energie

Van elektrische fiets en smartphone tot brandmelder en afstandsbediening: batterijen zijn niet meer weg te denken uit ons dagelijks leven. De lithiumionbatterij is dé stroomvoorzienaar voor mobiele apparaten. Maar voor een brede invoering van elektrische voertuigen en energieopslag is iedereen op zoek naar nieuwe superbatterijen. Afhankelijk van de toepassing moet die batterij lichter, veiliger en goedkoper zijn, langer meegaan, sneller opladen en een hogere energiedichtheid hebben, en vooral minder zeldzame metalen bevatten.

De vastestofbatterij is de gedoodverfde en veilige opvolger van de lithiumionbatterij en een heilige graal voor batterijonderzoekers. Als het lukt die te ontwikkelen staat niets de doorbaak van elektrisch vervoer meer in de weg. Voorlopig is dat nog een toekomstdroom; daarom werken elektrochemici en materiaalkundigen samen met bedrijven om de huidige lithiumionbatterij te verbeteren door andere ladingsdragers te kiezen en nieuwe materialen voor de anode of kathode te ontwikkelen. Ook oude type batterijen zijn weer terug van weggeweest.

# Op zoek naar de superbatterij voor energieopslag

Voor de energietransitie zijn veel batterijen nodig. En ook betere. Want als de huidige lithiumionbatterijen straks ook alle elektrische voertuigen van energie moeten voorzien, moeten die niet alleen veiliger worden maar ook veel meer energie kunnen bevatten en sneller laden. Biedt de veelbelovende vastestofbatterij uitkomst of zitten er andere alternatieven in het verschiet?

**W**e kunnen niet meer zonder batterijen. Ze zitten in zowel onze mobiele telefoons, notebooks, tablets en laptops als in onze horloges, zaklantaarn en afstandsbediening. Volgens het Stibat, de organisatie die zich bezighoudt met de inzameling en recycling van lege batterijen in Nederland, heeft een gemiddeld Nederlands huishouden maar liefst 118 batterijen in huis. Ruim tachtig daarvan bevinden zich in huishoudelijke apparaten – van wandklok en brandmelder tot keukenweegschaal en elektronisch speelgoed – en een stuk of elf liggen leeg los in huis of op zolder te verstoffen.

Batterijen zijn er ook in vele soorten en maten. Dat heeft zich historisch zo ontwikkeld, zie de tijdlijn van de batterijgeschiedenis op pagina 4-7. Er kwamen steeds nieuwe, betere varianten bij, maar de oudere types bleven voor bepaalde toepassingen in gebruik. Zo is de loodzuuraccu in benzineauto's nog steeds praktisch – en goedkoop – om snel veel vermogen te leveren bij het starten. Behalve in onze elektronische apparatuur en elektrische auto's worden batterijen geacht een belangrijke rol te spelen in de energietransitie als opslag van duurzame wind- en zonne-energie. Omdat het

stroomaanbod fluctueert en seizoensafhankelijk is, zullen batterijen vooral voor kortetermijnopslag (uren, dagen) interessant zijn volgens energie-experts. Ze kunnen de wisselende stroomlevering tussen dag en nacht overbruggen, en het elektriciteitsnet stabiliseren. Voor langetermijnopslag (seizoenen) zijn batterijen nu nog niet efficiënt genoeg en veel te duur. Dan is grootschalige opslag in moleculen, zoals waterstof, een interessante optie.

## Hoe werkt een batterij?

Het basisprincipe van een batterij – de galvanische of elektrochemische cel – is in al

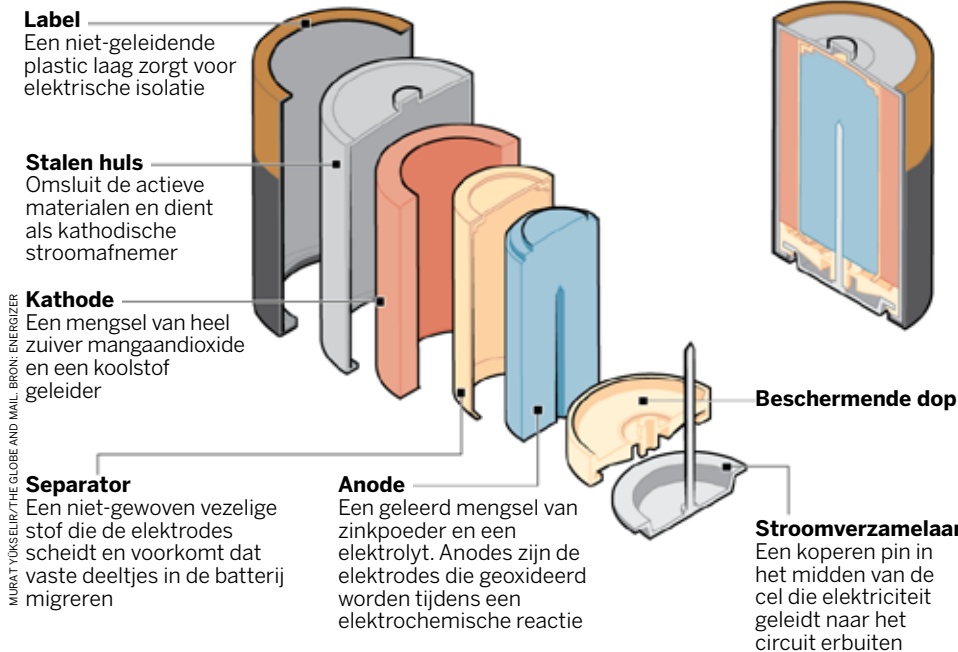
die tijd weinig veranderd: via redoxreacties worden elektronen van de ene stof op de andere overgedragen. Een standaardbatterij bestaat uit twee elektroden – anode en kathode – van een metaal of metaaloxide, elk met een ander elektrochemisch potentiaal. De potentiaal geeft aan hoe gemakkelijk een metaal atoom elektronen afstaat of naar zich toetrekt. Aan de anode vindt de oxidatiereactie plaats en komen de elektronen vrij, aan de kathode vindt reductie plaats en worden elektronen opgenomen. Tussen de elektroden zit een elektrolyt en een separator, die alleen ionen (de ladingsdragers) doorlaten en dus niet de elektro-

Dit is een zogenoemde Leidse fles, een voorloper van de batterij, in 1746 ontworpen door de Leidse chemicus Pieter van den Musschenbroek.





## De alkalinebatterij



nen. De elektrolyt zorgt voor de beweeglijkheid van de ionen tussen de elektroden, en de separator zorgt ervoor dat de elektroden elkaar niet raken en houdt het elektrolyt vast.

De eerste batterij die Alessandro Volta tweehonderd jaar geleden ontwikkelde was hier al op gebaseerd. Hij koos toen voor zink- en zilverplaatjes en een vel papier gedrenkt in zuur om een elektrisch stroompje te genereren. Welke materialen en oplosmiddelen nu gebruikt worden, hangt af van het type batterij. En dat zijn er aardig wat.

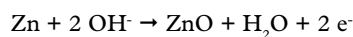
Twee veelgebruikte types zijn de niet-oplaadbare alkalinebatterij voor apparaten die langdurig weinig stroom verbruiken, zoals wandklokken en afstandsbedieningen, en de herlaadbare lithiumionbatterij voor apparaten met een hoog energieverbruik zoals laptops, drones en mobiele tjes. Die populariteit danken ze aan de hoge energiedichtheid (tot zo'n 200 Wh/kg), en dat ze veelvuldig op te laden en bovenal licht en compact zijn.

## De alkalinebatterij

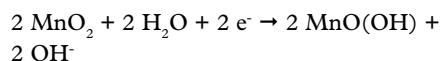
Een alkalinebatterij heeft een anode van zink en een kathode gemaakt van mangaandioxide,  $MnO_2$ . Het zink zit als een poederpasta in de batterij waardoor er een groot contactoppervlak is voor energieproductie. Het elektrolyt is een alkalische oplossing van kaliumhydroxide (KOH), waar de batterij naar is vernoemd.

Het aansluiten van de alkalinebatterij op een circuit van een lampje of apparaat, zet een aantal redoxreacties in gang waarbij elektronen via de stroomdraad van de negatieve anode naar de positieve kathode lopen. De  $OH^-$ -ionen bewegen daarbij door

de elektrolyt in de batterij van de kathode naar de anode. Aan de anodekant wordt het zink geoxideerd waardoor er een overschot aan elektronen ontstaat:



Aan de kathode worden de elektronen opgenomen om mangaanoxide te reduceren. Deze kant van de batterij is daardoor positief geladen:



Een alkalinebatterij is op een gegeven moment leeg omdat de elektroden niet meer verder geoxideerd of gereduceerd kunnen worden. Deze redoxreacties zijn niet zo makkelijk om te keren, en wie het wel probeert kan met een lekkende, oververhitte of exploderende batterij te maken krijgen. Lege alkalinebatterijen gaan vaak kaliumhydroxide lekken omdat bij het ontladen een beetje waterstofgas vrijkomt. Daardoor neemt de druk toe en gaat het celomhulsel kapot. Het gelekte kaliumhydroxide reageert weer met koolstofdioxide uit de lucht tot kaliumcarbonaatkristallen. Die zorgen voor het verder oxideren van de batterij.

Bij een oplaadbare batterij is het chemische proces wél makkelijk om te keren door er stroom op te zetten. De oplaadbare lithiumionbatterij heeft eveneens twee elektroden: een anode van grafiet met lithium ( $Li/C$ ) en een kathode van lithiumkobaltoxide ( $LiCoO_2$ ), met daartussen een organisch oplosmiddel als elektrolyt dat alleen lithiumionen ( $Li^+$ ) doorlaat. Het lithiumion is de sterpseler in deze bat-

terij en is met zijn hoge elektrospotentiaal de drijvende kracht voor het ladingtransport. Lithium heeft maar één elektron in zijn buitenste baan en staat deze heel makkelijk af. Daarom is puur lithium ook zeer reactief: het reageert ook met water en zuurstof in de lucht. Maar wanneer lithium onderdeel is van een metaaloxide is het vrij stabiel.

Als de batterij volledig is opgeladen, dan zit de grafietanode vol met lithium, waarbij één lithiatoom omringd is door zes koolstofatomen. Grafiet speelt geen rol in de redoxreacties, het is louter een opslagmateriaal voor lithiumionen. Grafiet wordt gebruikt omdat bij een anode van puur lithiiummetaal tijdens het opladen lithiiumdraadjes (dendrietten) kunnen vormen die de cel kapotmaken (zie kader Nobelprijs voor de lithiumionbatterij op pagina 5).

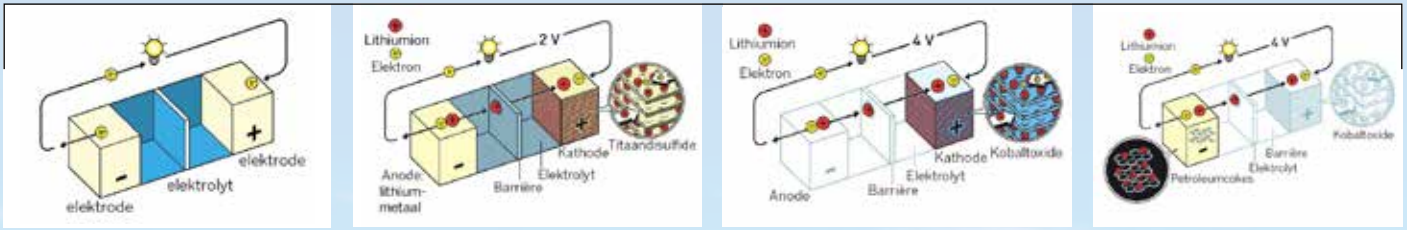
Bij het ontladen bewegen de lithiumionen door het elektrolyt naar de kobaltoxidekathode en worden daar onderdeel van het kristalrooster. Om de stroomkring te sluiten bewegen elektronen via de stroomdraad buiten de batterij om eveneens van de anode naar de kathode, waar reductie plaatsvindt.

Tijdens het opladen volgen de lithiumionen de omgekeerde weg. Door een voedingsbron aan te sluiten op de batterij, zal de positieve kant elektronen aantrekken vanuit het lithiiummetaaloxide ( $\rightarrow Li^+ + e^-$ ) en die naar de grafietlaagjes van de anode leiden. De lithiumionen kunnen niet anders dan volgen. De negatieve grafietenanode trekt de positief geladen lithiumionen door de elektrolyt naar zich toe. Zodra alle lithiumionen in de grafietlaag zitten ( $Li^+ + e^- \rightarrow Li$ ), is de batterij volledig opgeladen.

## Veiligheid en veroudering

Vanwege het lichte gewicht en de hoge energiedichtheid is de lithiumionbatterij favoriet in alle mobiele apparaten en voertuigen. Maar er zijn ook nadelen. Het winnen van lithium is niet bepaald milieuvriendelijk, ze laden relatief langzaam op en de levensduur is beperkt. De lithiumionbatterijen zijn relatief veilig omdat er een batterijmanagementsysteem is ingebouwd. Deze elektronica moet overladen, oververhitting en ook te ver ontladen van de batterijen voorkomen.

Toch gaat het in uitzonderlijke gevallen mis en kunnen ze vlam vatten en explode-



De oplaadbare batterij is gebaseerd op lithiumionen als ladingdragers. Deze bewegen tijdens het gebruik van de anode naar de kathode en vice versa bij het opladen.

ren. De aanleiding kan verschillen – kortsluiting, productiefoutje of overladen – maar uiteindelijk is het elektrolyt vaak de grote boosdoener.

De vloeibare elektrolyten, organische stoffen zoals ethylcarbonaat en dimethylcarbonaat, zijn niet stabiel over het hele potentiaalbereik van de batterij tijdens het opladen en kunnen niet tegen te hoge temperaturen. Daarom gaan ze – ook bij goed opladen – langzaam kapot. Daarbij vormen soms ook gassen en neemt de temperatuur in de batterij toe, waardoor deze in zeldzame gevallen explodeert.

De afbraakproducten van het elektrolyt hopen zich op aan het oppervlak van de grafieten elektrode en vormen een barrière voor de lithiumionen. Ook vangen ze wat lithium in waardoor de capaciteit afneemt, en je steeds vaker moet herladen. Aan de andere kant beschermt die barrière de batterij en het elektrolyt weer tegen snelle veroudering bij herladen. De vorming van die beschermende laag begint al bij de eerste keer opladen. De laag staat bekend als de solid electrolyte interface, SEI. Er wordt nog veel onderzoek gedaan naar hoe dit nu

precies werkt.

Een ander proces waardoor de capaciteit vermindert, is het langzaam kapot gaan van het lithiumkobaltoxiderooster van de kathode door het vele op- en ontladen. Door het voortdurend uit- en inbouwen van de lithiumionen, zwelt en krimpt het rooster steeds een beetje. De elektrode-deeltjes breken door die mechanische belasting en geven lithium zo minder makkelijk vrij.

### De belofte: de vastestofbatterij

Een oplossing voor brandgevaar en veroudering is batterijen te ontwikkelen zonder vloeibare elektrolyt: de zogenoemde vastestofbatterij. De elektrolyt die ionen moet geleiden is dan bijvoorbeeld gemaakt van een polymeer, zoals polyacrylonitril of polyethyleenoxide, of van keramiek, met als recordhouder in lithiumiongeleiding de sulfide  $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ . Dat lost gelijk een ander probleem op. Omdat het elektrolyt niet uit de batterij mag lekken zit er veel verpakkingsmateriaal omheen. Dat maakt een batterij of accu

relatief groot en zwaar. Als dit niet meer nodig is, kan de energiedichtheid per kg flink omhoog. Ook kunnen lithiumdendrieten zich niet meer vormen, waardoor puur lithiummetaal als elektrode-materiaal weer in beeld komt. Eigenlijk zoals Nobelprijswinnaar Whittingham het destijds bedacht had.

De vastestofbatterij is er alleen nog niet. Het blijkt toch een stuk lastiger om de lithiumionen goed door een polymeren of keramieken tussenlaag heen en weer te laten reizen. Met name het grensvlak tussen de keramieken elektrolyt en het elektrode-materiaal is een hindernis voor de lithiumion.

Een vloeistof dringt in alle poriën van het elektrode-materiaal en zorgt voor een mooi contactoppervlak. Dat lukt niet met een vaste stof. Een zachte polymeren tussenlaag kan daarbij helpen, maar polymeren elektrolyten zijn relatief slecht in de geleiding van lithiumionen. Keramieken elektrolyten zijn wel goed op dat gebied, maar zijn weer star en lastig in dunne lagen te vervaardigen. Om die reden zetten veel wetenschappers hun kaarten op de hybride

### ► Batterijgeschiedenis: van Leidse fles tot Nobelprijs

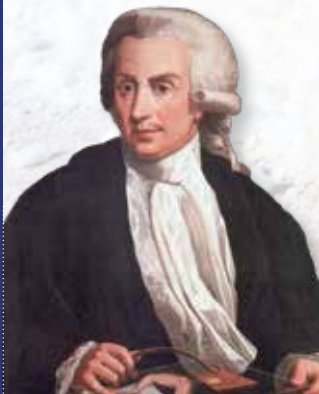
1746



De voorloper van de batterij, de condensator, wordt door twee geleerden vrijwel tegelijk uitgevonden. De Leidse hoogleraar Pieter van den Musschenbroeck publiceert hier eerder over dan zijn Duitse collega Ewald Georg von Kleist waardoor het apparaat de naam 'Leidse fles' krijgt.

1780-86

De Italiaanse natuurkundige en bioloog Luigi Galvani demonstreert zijn beroemde experimenten met kikker-spieren die samentrekken tijdens het ontladen wanneer hij ze aanraakt met twee verschillende metalen.



1800

Italiaans natuurkundige Alessandro Volta stelt vast dat twee metalen ook zonder spierweefsel elektriciteit kunnen produceren. Hij bouwt het eerste toestel dat elektriciteit opwekt, bestaande uit een stapel koperen en zinken plaatjes die van elkaar zijn gescheiden door stukjes vilt gedrenkt in pekels: de Zuil van Volta.



1836



De Britse scheikundige John Frederic Daniell ontwikkelt de batterij verder tot een gebruiksvriendelijke zink-koperbatterij (de Daniell-cel) met zwavelzuur als elektrolyt.



1839



Britse natuurwetenschapper William Grove verbetert de Daniell-cel door een zinken en een platina-elektrode te gebruiken in twee verschillende zuren.





## ► Nobelprijs voor de lithiumionbatterij

In 2019 ontvingen de uitvinders van de lithiumionbatterij de Nobelprijs voor de Scheikunde omdat deze herlaadbare batterij ons leven revolutionair heeft veranderd. De Britse scheikundige Stanley Whittingham ontwikkelde de eerste lithiumionbatterij begin jaren zeventig, nadat hij een nieuw kathodemateriaal had ontdekt. Titaniumdisulfide ( $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ) heeft een gelaagde structuur waar de lithiumionen makkelijk tussen kunnen diffunderen, de lithiumionen binden zich vervolgens aan het materiaal (intercaleren). De anode was van lithiummetaal. Lithium geeft maar al te graag elektronen af om zich daarna in het titaniumoxide te nestelen. Maar veilig was het nog niet. Bij het opladen keerden de lithiumionen niet goed terug in de anode en groeiden er dunne lithiumstaafjes op de anode – zogenoemde dendrietten – die uiteindelijk door de barrière heen prikten en de kathode bereikten. Hierdoor ontstaat kortsluiting en ontploft de batterij. De Amerikaan en scheikundige John Goodenough bedacht in 1980 dat een metaaloxide met een vergelijkbaar rooster als het metaalsulfide, meer energie zou leveren. De structuur van kobaltdioxide ( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) kan lithiumionen binden zonder forse uitzetting van het rooster, maar dendrietvorming bleef een probleem. De Japanse chemicus Akira Yoshino maakte het karwei in 1985 af door de anode van het reactieve lithiummetaal te vervangen door grafiet, laagjes koolstof waartussen lithiumionen zich ook goed kunnen nestelen. Het resultaat was een veiligere, lichte, slijtvaste batterij van vier volt, die honderden keren kon worden opgeladen voordat de prestaties afnamen.

devormen: keramiekendeeltjes in een polymeer. Waarbij het keramiek zorgt voor de geleiding en het polymeer voor de goede connectie.

Een andere oplossing is de batterij met een vastestofelektrolyt heel dun te maken. Onderzoekers van LionVolt, een startup van TNO/Holst Centre, hebben hiervoor een driedimensionaal conceptontwerp gemaakt: een vastestofbatterij bestaande uit miljarden microplaatjes waarover de batterij als een dunne film is aangebracht. Door de 3D-structuur ontstaat een enorm oppervlak waardoor je een energiedichtheid kunt bereiken die twee tot drie keer zo groot is als bij huidige batterijen. Het bedrijf bevindt zich nog in de conceptfase, want voor een stabiel werkende batterij is nog veel onderzoek nodig.

## Nieuwe elektrodematerialen

De huidige lithiumionbatterij zit bijna aan zijn maximum wat betreft de energiedichtheid. Om die te verhogen zijn nieuwe materialen nodig, met name voor de anode. Grafiet kan maar een beperkte hoeveelheid ladingsdragers opslaan: per zes koolstofatomen is er plek voor één lithiumion. Elk

lithiumion meer is een elektron meer, en dat betekent meer stroom.

Er is al veel onderzoek gedaan om grafiet door silicium te vervangen. Silicium heeft per volume meer plek om lithiumionen op te bergen in zijn kristalstructuur, in theorie tot wel tien keer zoveel. Het probleem met silicium is echter dat het sterk zwelt en krimpt bij het op- en ontladen. Na een paar keer opladen is de anode helemaal kapot. Onderzoekers van het Leids-Eindhovense bedrijf LeydenJar hebben dit opgelost door een poreuze siliciumstructuur te ontwikkelen. Ze hebben hiermee zelfs een nieuw record in energiedichtheid bereikt van 1.350 Wh/l. Dat is 70% meer

dan de huidige lithiumionbatterij. Alleen het aantal laadcycli moet nog omhoog voor toepassing in mobiele telefoons, waarvoor de minimale eis vijfhonderd cycli is.

Een andere mogelijkheid om het aantal lithiumionen te verhogen is terug te gaan naar puur lithiummetaal, de heilige graal van de anoden. Hier kan in theorie het maximaal aantal lithiumionen in opgeslagen worden. Puur lithiummetaal is alleen zeer reactief, waardoor het binnen de kortste keren het elektrolyt degradeert. Aan onder andere de Technische Universiteit Delft en Groningen doen materiaalkundigen daarom onderzoek aan een nieuw

1842

De Duitse scheikundige Robert Bunsen verbeterd op zijn beurt de elektrochemische cel van Grove door de platina-elektrode te vervangen door het goedkopere koolstof in de vorm van verpulverde steenkool en cokes. Zodoende bestond de Bunsencel uit zink-koolstof met zwavelzuur als elektrolyt.



1859



De Franse natuurkundige Gaston Planté ontwikkelt de eerste loodzuuraccu die kan worden opgeladen.



1866

De Franse elektrotechnicus Georges Leclanché vervuult zwavelzuur voor een ammoniumchloride-oplossing en bedenkt een methode om de batterij af te sluiten, wat resulteerde in de eerste droge zink-koolstofbatterij die niet lekte.

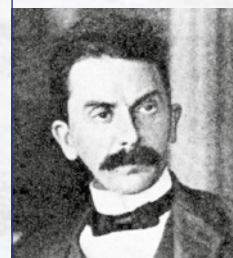


1886



De Duitse arts, wetenschapper en uitvinder Carl Gassner ontwikkelt de eerste commercieel succesvolle droge zink-koolstofbatterij geschikt voor draagbare apparaten.

1899



Zweeds ingenieur Waldmar Jungner vindt de eerste oplaadbare nikkel-cadmiumbatterij uit en krijgt daar in 1901 patent op. Hij vond ook nog de nikkel-ijzerbatterij uit en de oplaadbare zilver-cadmiumbatterij







Nadat batterijen van de werkplaats of winkels zijn opgehaald, gaan ze naar het sorteercentrum. Daar sorteert men de batterijen op chemie en vervolgen ze hun weg naar recyclingbedrijven.

elektrolyt, bijvoorbeeld op basis van amiden. Door de reactie van het metaal en het elektrolyt ontstaat dan weer een beschermende laag rondom de anode die nog steeds ionen doorlaat en dendrietvorming tegengaat.

De heilige graal op kathodegebied is zuurstof uit de lucht, wat de lithium-luchtbatterij de gedroomde superbatterij zou maken met heel hoge capaciteit. Zuurstof reageert in de batterij met lithium tot lithiumoxide ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), dat qua ruimtelijke structuur lijkt op water. Zuurstof is onbeperkt en licht vergeleken met de klassieke kathode van lithiumkobaltoxide, dat een soort steenachtig materiaal is. Kobalt is een zwaar element, zeker als het voorzien is van twee zuurstofatomen, maar lithiumoxide is veertig keer lichter. Voorlopig is dit helaas nog een droom. De reacties zijn nog oncontroleerbaar en reversibiliteit is een groot probleem.

## Batterijonderzoek

Nederlandse batterijonderzoekers in bijvoorbeeld Delft, Twente en Groningen hebben verschillende technieken met neutronen en röntgenstraling ontwikkeld om nu ook in werkende batterijen onderzoek te doen. Het gaat dan om de elektrochemische processen die zich op atomaire schaal afspelen in en aan het oppervlak van de elektroden en op het grensvlak met de elektrolyt. Door die processen te karakteriseren en te begrijpen, hopen ze de energiedichtheid, capaciteit en levensduur van de batterijen verder te verbeteren. Bovendien is zo snel duidelijk of een nieuw materiaal interessant is en kan het onderzoek in een stroomversnelling komen.

In Groningen gebruiken ze onder meer röntgenabsorptie- en -emissiespectroscopie om batterijen door te meten en te scannen. Hiermee is het vormen en breken van verbindingen, het veranderen van oxidatieto-

standen in atomen en diffusie van moleculen in de batterij te volgen. Zo is bijvoorbeeld in een lithium-zwavelbatterij op micrometerschaal het gedrag van zwavel te volgen: geeft het elektronen af, gaat het in oplossing, blijft het op zijn plek zitten of diffundeert het naar de tegenelektrode waardoor het deactiveert? Ook Twentse onderzoekers gaan röntgenstraling (x-ray photoelectron spectroscopy) inzetten om in situ het grensvlak tussen elektrolyt en elektrode te karakteriseren.

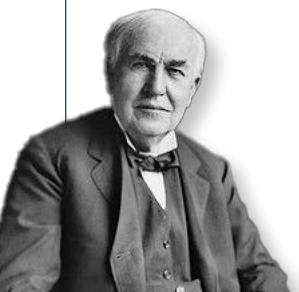
Bij de onderzoeksreactor van de TU Delft kunnen ze met neutronen de lithiumionen in de elektrolyt live in een werkende batterij volgen, en de ontwikkeling van een beschermlaag rond de elektrode bekijken. Hiervoor schieten ze neutronen in de testbatterij om te zien waar het lithiumion zit en of het obstakels tegenkomt, om dit vervolgens te verbeteren. Die techniek heet neutronendiepteprofilering. Ook gebruiken onderzoekers technieken als neutronendiffractie en vastestof-NMR om de structuur van elektrodematerialen te bepalen.

## Verder zonder kobalt en lithium?

Het nadeel van de lithiumionbatterij is de afhankelijkheid van het zeldzame kobalt,

## ► Batterijgeschiedenis: van Leidse fles tot Nobelprijs

1901



Thomas Edison kreeg patent op een nikkel-ijzerbatterij. De elektrolyt in zijn alkalische cel was kaliumhydroxide.

1942

Amerikaanse uitvinder Samuel Rubens en ondernemer Philip Mallory beleven een grote doorbraak met de eerste zink-kwikbatterij, met natriumhydroxide of kaliumhydroxide als elektrolyt, de voorloper van de huidige alkalinebatterij.

Philip Mallory



Samuel Rubens

1955



De Canadese chemicus Lew Urry in dienst bij Eveready ontwikkelt de alkalinebatterij met elektroden gemaakt van vochtige pasta, die vijf tot acht keer langer meegaan. Het mengsel van mangaandioxide ( $\text{MnO}_2$ ) en grafiet werkt als een kathode, de anode is gemaakt van zinkstof vermengd met kaliumhydroxide.

1965

Amerikaanse producent van alkalinebatterijen Mallory Battery Company voerde het batterijmerk Duracell in, een afkorting van 'durable cell'.



1970

De Britse scheikundige Stanley Whittingham legt de basis voor de lithiumionbatterij met een kathode van titaniumdisulfide ( $\text{Li}_x\text{TiS}_2$ ) waarin lithiumionen zich kunnen nestelen. De anode is van lithiummetaal.

dat bijna uitsluitend in Congo wordt gewonnen onder barre omstandigheden en met grote impact op het milieu. Ook lithium zelf kan problematisch worden nu de batterijbehoefte toeneemt. Op dit moment is er nog genoeg en zelfs in Europa zijn lithiumafzettingen gevonden, maar ook die voorraden zijn niet oneindig.

Groningse en Delftse onderzoekers kijken daarom ook naar materialen die in overvloed aanwezig zijn, zoals ijzer dat in een van de eerste batterijtypes werd gebruikt: de nikkel-ijzerbatterij. In het lab proberen ze nieuwe materialen te ontwikkelen door er bijvoorbeeld andere metalen of metaalzouten aan toe te voegen om zo de nevenreactie – de productie van waterstof – te onderdruk-

ken. Aan de andere kant proberen ingenieurs juist die nevenreactie te benutten (zie kader Battolyser). Een andere droom van elektrochemici is de ijzer-lucht batterij, aangezien ijzer het meest duurzame metaal is. Een andere benadering is de functie van het lithiumion als ladingsdrager tussen de twee elektroden te laten vervullen door een ander eenwaardig ion zoals natrium, dat ook in keukenzout (NaCl) zit. Natrium lijkt chemisch gezien erg op lithium, het is alleen iets groter. Dit levert niet direct een verbetering in energiedichtheid – het ligt op labschaal zelfs een kwart lager – maar als lithium schaars wordt, kan het wel een alternatief zijn voor energieopslag op locatie. Bovendien zijn de mogelijkheden voor



Het accupakket van de eerste Nissan Leaf, een populaire elektrische auto, bestaat uit pouches ofwel batterijzakjes.

### ► De battolyser: reprise van de nikkel-ijzerbatterij

De nikkel-ijzerbatterij werd destijds – inmiddels honderd jaar geleden – niet verder ontwikkeld omdat bij het opslaan van elektriciteit ook waterstofgas ( $H_2$ ) vrij kwam. De batterij was daardoor niet alleen minder efficiënt maar vooral ook onveilig. Onderzoekers van de TU Delft hebben dit type batterij weer nieuw leven ingeblazen nu waterstof weer volop in de belangstelling staat als energiedrager voor duurzame energie. Ze noemen de batterij die energieopslag en waterstofproductie via een elektrolyser combineert, de battolyser. In opgeladen toestand bestaan de elektroden uit nikkeloxyhydroxide ( $NiO-OH$ ) en gereduceerd ijzer ( $Fe^{2+}$ ), de elektrolyt is een kaliumhydroxide-oplossing. Deze stoffen werken als een katalysator voor de elektrolyse van water. Zodra de batterij vol is, schakelt het apparaat volledig over op het splitsen van water in waterstof en zuurstof. De battolyser is mogelijk een elegante manier om energieopslag in batterijen en brandstofproductie te combineren. Energie die overdag wordt opgewekt, slaat de batterij op om in de nacht te gebruiken. En zonne-energie die in de zomer in overvloed aanwezig is wordt omgezet in waterstof en pas in de winter ingezet.

elektroden talrijk. Verder kunnen calcium of magnesium, die tweewaardig zijn, als alternatieve ladingsdrager dienen.

Vooralsnog is het lichte lithium het voorkeursmateriaal voor mobiele toepassingen, waarin productielanden als Japan en China de hoofdrol spelen. Binnen Nederland waren de pijlen van de overheid en chemische industrie gericht op ontwikkeling van waterstofproductie. Maar de rol van Europa en ook Nederland als innovator groeit inmiddels weer. Daarmee is elektrochemie en batterijonderzoek terug van weggevoerd. En als het aan Brussel ligt, wordt Europa groot in batterijen en accu's en binnen tien jaar zelfvoorzienend. ●

1973

Het trommelende Duracell-konijntje verschijnt in tv-reclames en staat sindsdien symbool voor de duurzaamheid van de batterijen.



1980

John Goodenough, een Amerikaans scheikundige, vervuult het metaalsulfide van de kathode voor een metaaloxide: kobaltdioxide ( $Li_xCoO_2$ ) wat een sterkere batterij gaf.



1985

De Japanse chemicus Akira Yoshino maakt de eerste commercieel levensvatbare lithiumionbatterij en vroeg patent aan. In plaats van reactief lithium gebruikt hij een anode van petroleumcokes.



1991



De Japanse bedrijven Sony en Asahi brengen als eerste de heroplaadbare lithiumionbatterij op de markt.

2019



Goodenough

Whittingham

Nobelprijs voor de Scheikunde gaat naar de drie ontwikkelaars van de lithiumionbatterij: John Goodenough, Stanley Whittingham en Akira Yoshino.



Yoshino



## Batterijen



**Elektrisch rijden is zó 1900.** De elektrische auto is niet zo nieuw en innovatief als we denken. Ruim honderd jaar geleden reden er al veel elektrische voertuigen rond. Na de uitvinding van de oplaadbare loodzuuraccu vonden de eerste testritten met elektrische voertuigen plaats. De Brit Thomas Parker bouwde in 1884 het eerste elektrische voertuig dat we een auto zouden kunnen noemen. Net als nu waren Parkers overwegingen om een milieuvriendelijk alternatief voor de verbrandingsmotor te vinden. Rond 1900 kent de elektrische auto grote populariteit in de stad, waar het niet zo veel uitmaakt dat de rijafstand beperkt is. Ze zijn onderhoudsvriendelijker en hoeven niet aangeslingerd te worden, ook schudden en trillen ze minder tijdens het rijden. Aan die ontwikkeling kwam in de jaren twintig van de vorige eeuw alweer een einde en waarna de elektrische auto's uit het straatbeeld verdwenen. Benzine werd goedkoper, de verbrandingsmotor verbeterde en de benzineauto kon hogere snelheden bereiken en verder rijden.

### Voor op school

- 1 Waarom kun je batterijen (nog) niet voor langetermijnopslag van energie gebruiken?
- 2 In een batterij vinden redoxreacties plaats. Wat gebeurt er in een redoxreactie?
- 3 Op pagina 3 staan de twee halfreacties van een alkalinebatterij. Combineer de twee reacties tot een totaalreactie.
- 4 Welke rol heeft grafiet in een lithiumionbatterij?
- 5 Wat is een solid electrolyte interface? Wat is de functie?
- 6 Wat zijn de voor en nadelen van een vastestofbatterij?
- 7 Wie maakte de eerste oplaadbare batterij?
- 8 Waarom willen onderzoekers af van kobalt en lithium in batterijen? Wat zijn alternatieven?
- 9 Wanneer werd de nikkel-ijzerbatterij uitgevonden? Welke nadelige eigenschap wordt nu ingezet als positieve eigenschap?

### Meer weten?

- Betere batterijen, Nederlands Tijdschrift voor Natuurkunde, Juli 2021, p. 10-24.
- Electrochemistry, introductie tot de werking van batterijen: [youtube.com/watch?v=Rt7-VrmZuds](https://www.youtube.com/watch?v=Rt7-VrmZuds)
- Lithium-ion battery, How does it work? [youtube.com/watch?v=VxMM4g2Sk8U](https://www.youtube.com/watch?v=VxMM4g2Sk8U)
- Over het inzamelen en recyclen van batterijen: [stibat.nl](http://stibat.nl), [legebatterijen.nl](http://legebatterijen.nl)
- Kennis van nu accuhonger, NPO, [npostart.nl/de-kennis-van-nu/02-12-2020/VPWON\\_1322817](http://npostart.nl/de-kennis-van-nu/02-12-2020/VPWON_1322817)
- Podcast NRC Onbehaarde Apen #125 De zoektocht naar de batterij van de toekomst, 24 februari 2021: [nrc.nl/nieuws/2021/02/24/125-de-zoektocht-naar-de-batterij-van-de-toekomst-a4033097](http://nrc.nl/nieuws/2021/02/24/125-de-zoektocht-naar-de-batterij-van-de-toekomst-a4033097)

### Editie

#### Batterijen

editie 96 | nummer 378 | november 2021

[www.chemischefeitelijkheden.nl](http://www.chemischefeitelijkheden.nl)

**Coverbeeld:** Batterijen. © Shutterstock met dank aan prof.dr. Moniek Tromp, hoogleraar metaalchemie aan de Rijksuniversiteit Groningen.

### Colofon

Over Chemische Feitelijkheden

**KNCV**

Chemische Feitelijkheden is een actuele encyclopedie over moleculen, mensen, materialen en milieu. Het is een losbladige uitgave van de KNCV en verschijnt driemaal per jaar met in totaal tien onderwerpen.

#### Redactie

dr. Erwin Boutsma (hoofdredacteur), Daniël Linzel (eindredactie en vragen).

Astrid van de Graaf (tekst)

**Vormgeving & Opmaak**

Content Innovators

#### Uitgever

Rik Stuivenberg, Bèta Publishers  
Postbus 19949, 2500 CX Den Haag

**Abonnementen**

088-2266 680

[beta@mijntijdschrift.com](mailto:beta@mijntijdschrift.com)

Wij hanteren de opzegregels uit het verbintenissenrecht. Wij gaan ervan uit dat Chemische Feitelijkheden altijd wordt ontvangen uit hoofde van het beroep. Hierdoor wordt het abonnement automatisch met een jaar verlengd, tenzij twee maanden vóór de einddatum een opzegging is ontvangen. Een abonnement op Chemische Feitelijkheden geeft via de website toegang tot tien nieuwe edities per jaar en het totale onlinearchief. Daarnaast ontvangen abonnees in drie zendingen per jaar de losbladige edities.

#### Tarieven (2021)

Voor particulieren: onlinetoeegang met inlogcode en papieren editie (inclusief verzamelmap) kost € 100\*; leden van de KNCV, KVCV en NVON krijgen € 10 korting.

Voor bedrijven en (onderwijs)instellingen: onbeperkt toegang tot de digitale edities op basis van IP-adres en papieren editie in drievoud (inclusief verzamelmappen) kost € 280\*.

Losse nummers kosten € 9,95\* per stuk en zijn te bestellen bij Mijntijdschrift.com.

\*Bij betaling per factuur wordt € 2,95 administratiekosten in rekening gebracht.