

ENERGY

Introductie energieopslag met batterijen

KIVI netwerkcafé

L.J. Timpert

8 september 2014

Wat is een batterij?

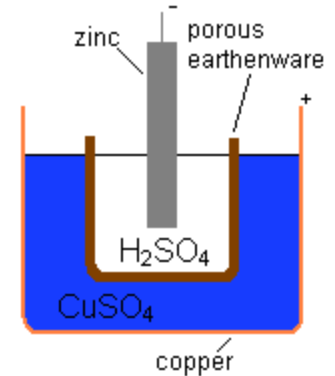
- Batterij is een serieschakeling van cellen
- Cel is de elementaire elektrochemische eenheid
- Batterij = reeks zwaar geschut (militaire term), meer algemeen: reeks, ook: pak ransel
- Zeer vroege batterij: zuil van Volta (1800)
 - Reeks zink-koper cellen
 - Celspanning 0,76 V
 - Veel cellen nodig voor spanning van betekenis
 - Primaire batterij
 - Leidde tot ontdekking van
 - Nieuwe elementen
 - Lichtboog
 - Eerste ontwikkeling van elektriciteitstheorie



Een paar belangrijke data

- 1836: Daniel cell: eerste cel met een separator
- 1859: Gaston Planté, herlaadbare loodaccu
- 1866: Leclanché cel: hoge spanning van 1,4 Volt
- 1886: Gassner, zink-kool batterij
- 1899: Nikkel-Cadmium cel
 - 1902 Nikkel-ijzer cel
 - 1967 Nikkel-metaalhydride
- En nog meer op water gebaseerde batterijen. Probleem: celspanning beperkt door elektrolyse van water (max. 2 V bij loodaccu)

- 1991: Lithium ion batterij, celspanning: tot 4,2 Volt!
- 2008: Natrium-ion batterij (Aquion, Dr. Ten)



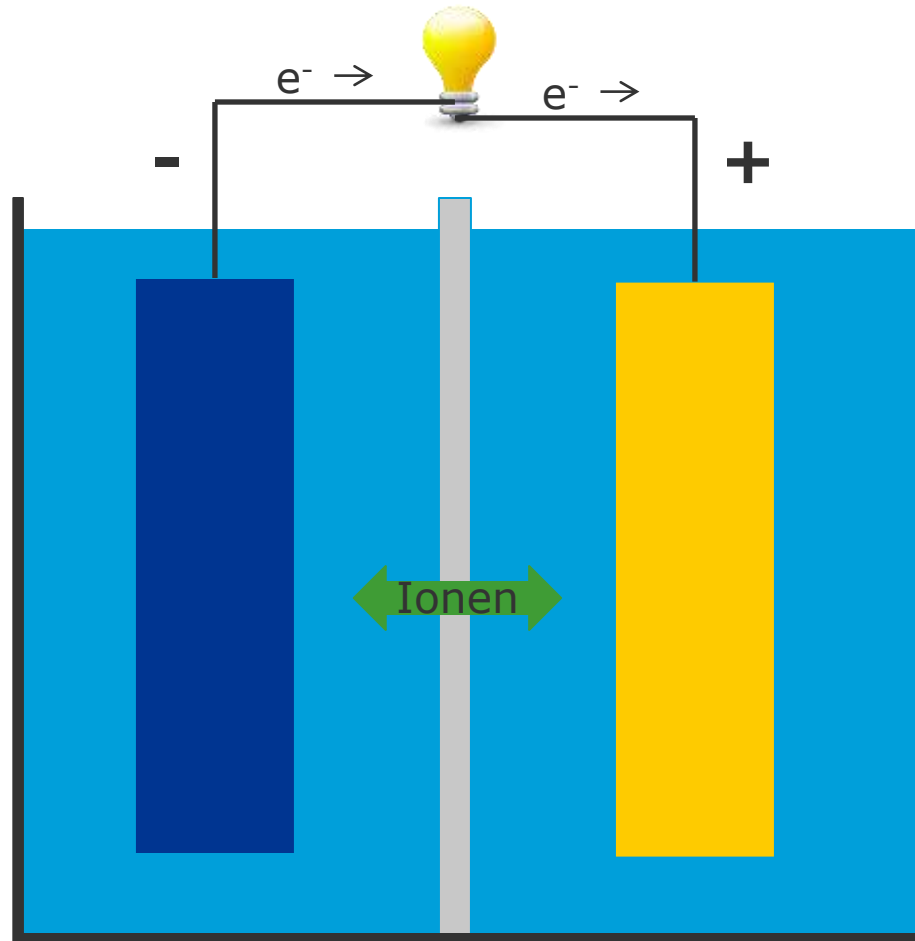
Kernparameters van een cel/batterij

- Capaciteit in Ah
 - Cel kan een stroom x Ampere leveren gedurende y uren: $C = x \cdot y$ Ah
 - Tijdsduur hoort er bij vermeld te worden:
 - $C_{20} = 100$ Ah betekent 5 A gedurende 20 uur
 - $C_{10} = 80$ Ah betekent 8 A gedurende 10 uur
- Nominale spanning V_{nom}
 - Afhankelijk van chemie
- Maximale laad- en ontlaadstroom
- Energie inhoud
 - Grove schatting: $C \cdot V_{\text{nom}}$
- Levensduur in cycli
 - Sterk afhankelijk van diepte (ont)laadcyclus
- Stand-by levensduur

Wat gebeurt er eigenlijk in een batterij?

- Alle batterijen zijn gebaseerd op de oxidatie en reductie van elementen

Negatieve plaat:
Element wordt
geoxideerd

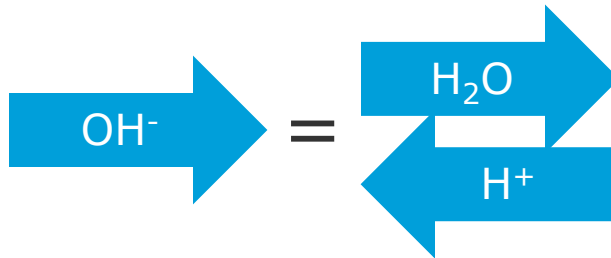


Positieve plaat:
Element wordt
gereduceerd



Waterig elektrolyt

- State-of-the art tot vroege jaren '90
- 2 smaken: zuur en basisch elektrolyt
 - Zuur: transport van H⁺-ionen
 - Basisch: transport van OH⁻ ionen



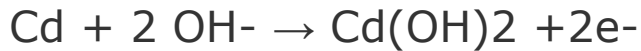
- Maximale celspanning beperkt tot ca. 2 Volt door elektrolyse water
 - Nadeel: energieinhoud beperkt
 - Voordeel: betrekkelijk onschadelijke overlaadreactie door knalgasproductie
- Overlaadreactie (-)
 $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g})$
- Overlaadreactie (+)
 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Enkele bekende reactieparen

- Loodaccu (-)



- Nikkel-Cadmium (+)



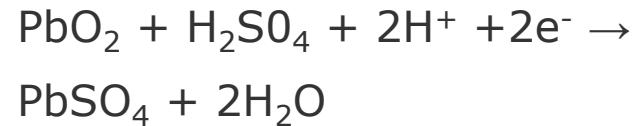
- Nikkel-metaalhydride



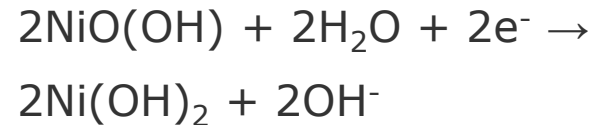
- Alkaline (+)



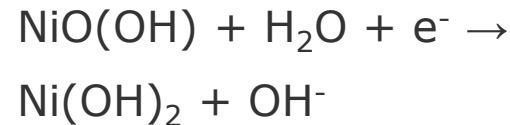
- Loodaccu (+)



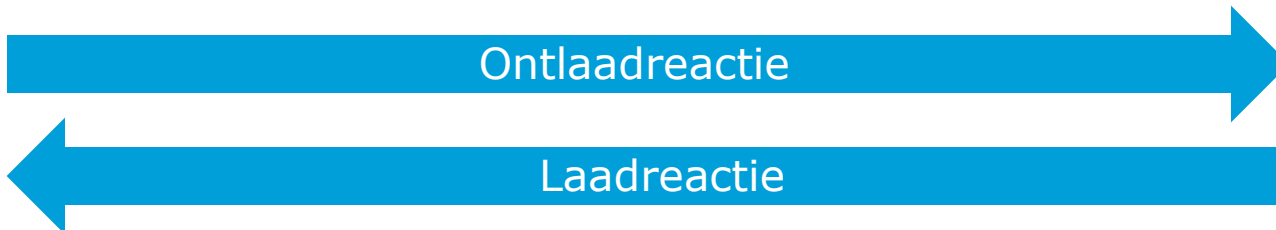
- Nikkel-Cadmium (-)



- Nikkel-metaalhydride



- Alkaline (-)



Uitvoeringsvormen



Periodiek systeem

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓Period																		
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	*	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	**	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
			*	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
			**	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

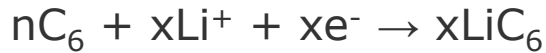
Lithium-ion batterijen

- Celspanning hoger dan met waterig elektrolyt mogelijk
 - LiCoO_2 : 2,8 - 4,2 V (3,7 V nominaal)
 - LiFePO_4 : 2,8 - 3,6 V (3,2 V nominaal)
- Elektrolyt typisch lithiumzout (LiPF_6) in organisch oplosmiddel
- Ladingstransport binnenin de cel door Li^+ ionen
- Li^+ ionen handhaven ladingsbalans d.m.v. intercalatie
- Actieve materialen in de cel tamelijk licht van gewicht (geen lood of cadmium)
- Hoogste energiedichtheid van alle courante typen
- Slecht bestand tegen overladen
 - Batterijmanagement systeem vereist

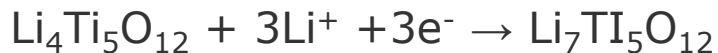
Reacties in een Li-ion batterij

- Elke combinatie is mogelijk

- Anode (-)



of



of

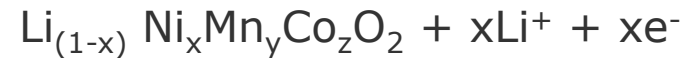


- Li⁺ ionen "nestelen" zich in de structuur van de anode: intercalatie

- Kathode (+)



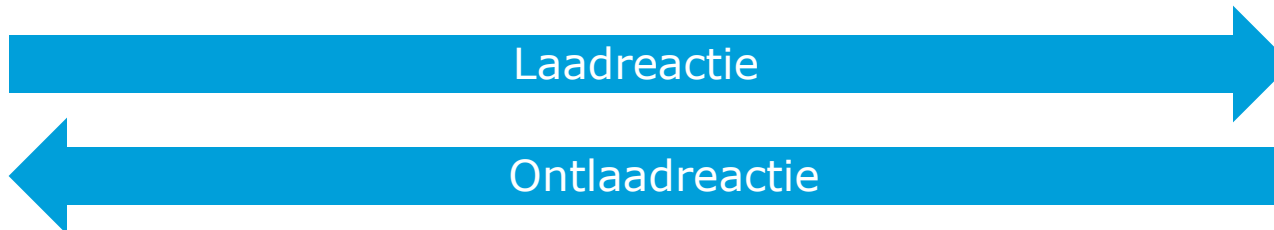
of



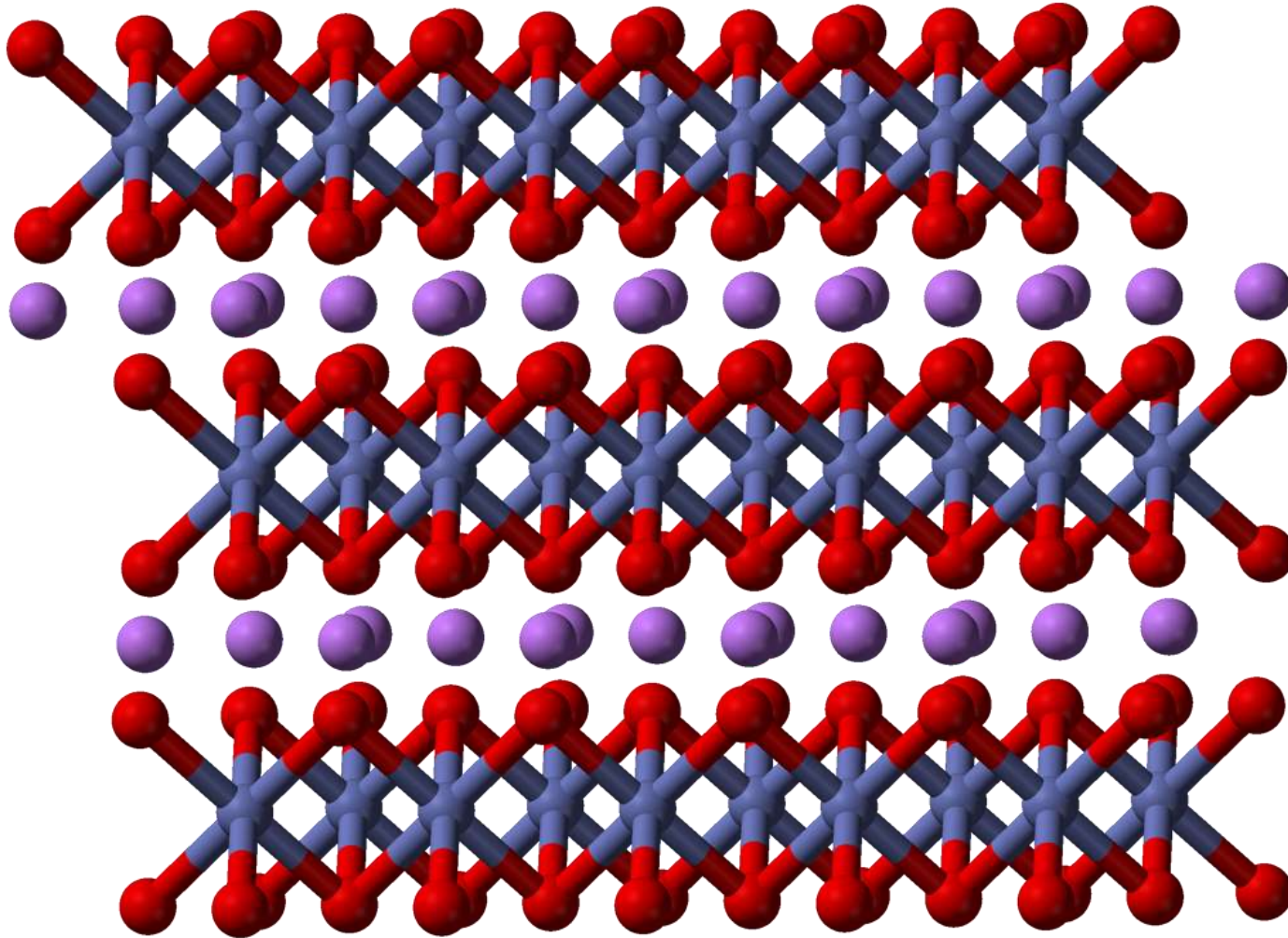
of



- Li⁺ ionen "nestelen" zich in de structuur van de kathode: intercalatie

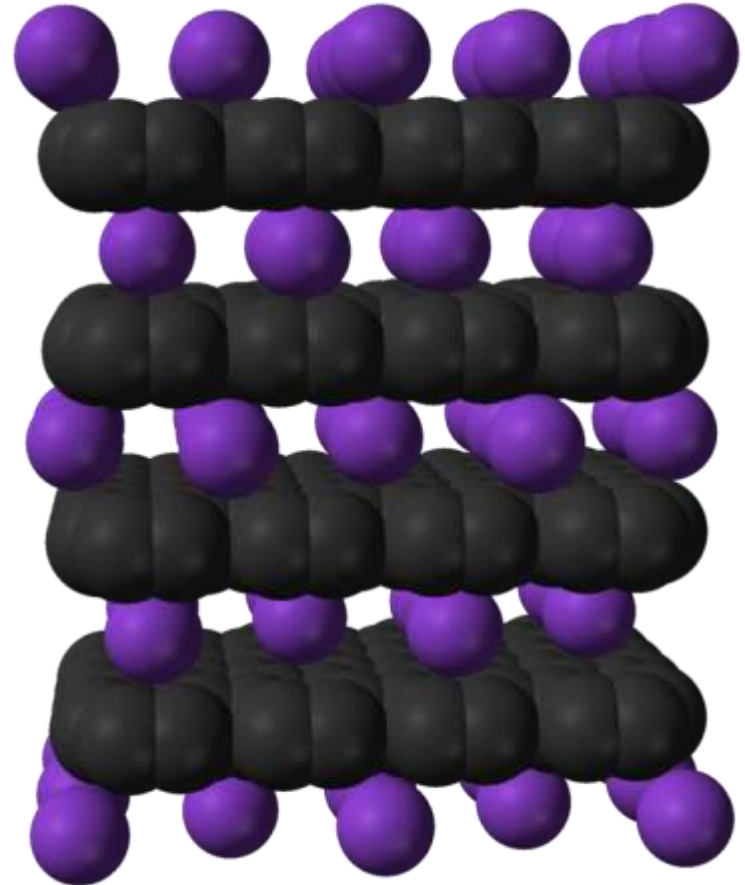


Intercalatie in LiCoO_2 kathode

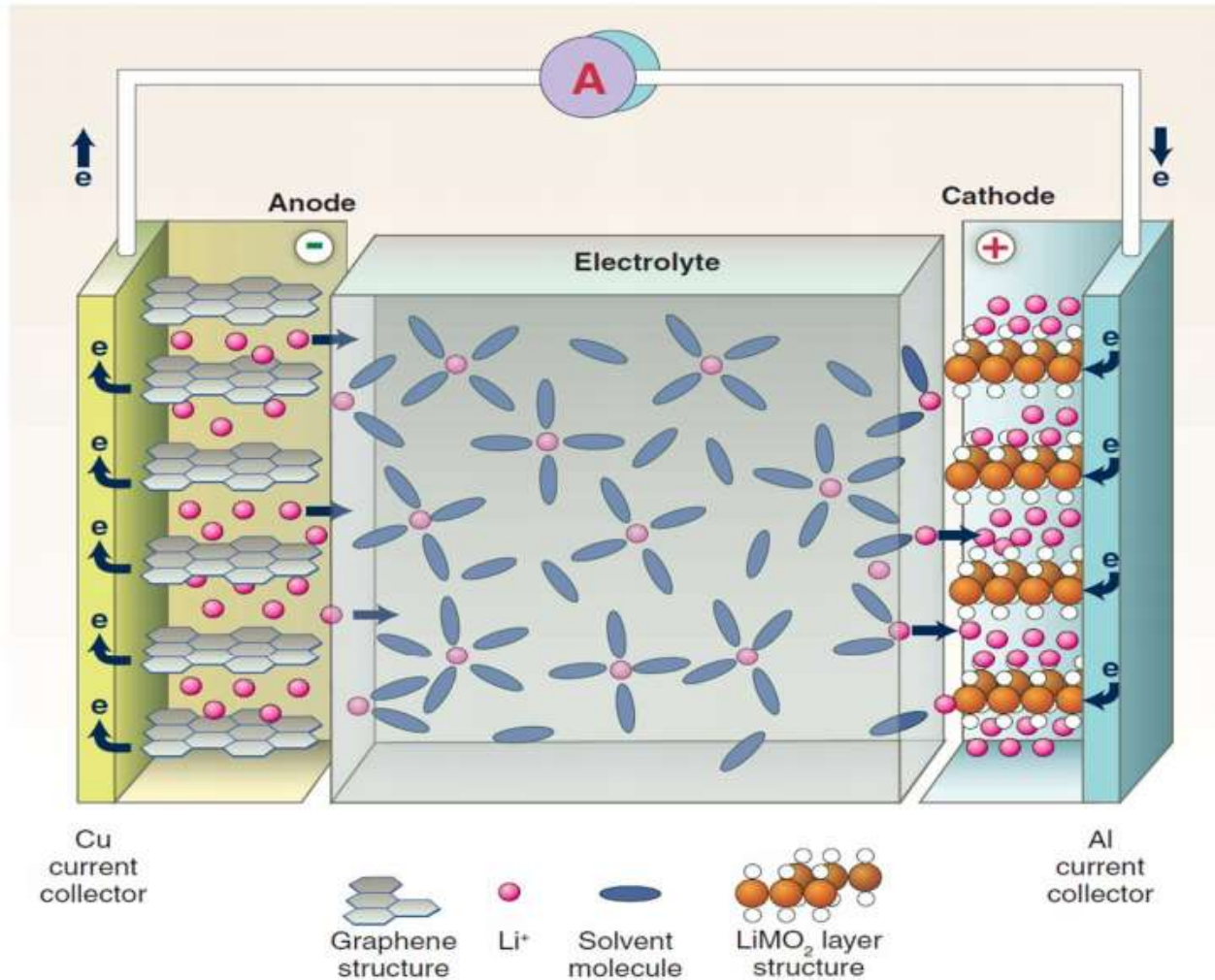


Intercalatie

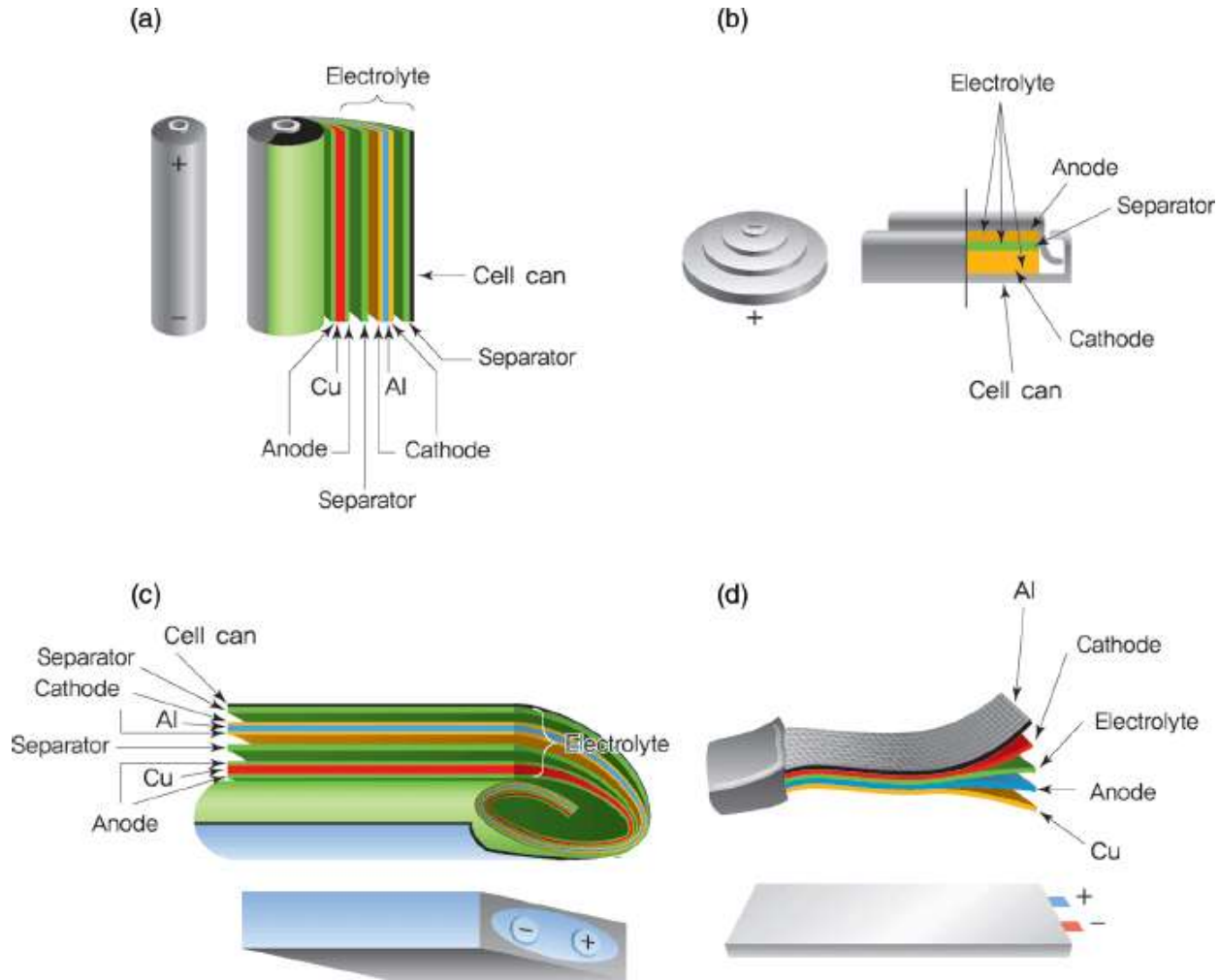
- Structuur van anodemateriaal verandert niet
- Ionen vestigen zich in ruimtes die al in het materiaal aanwezig zijn
- Groot oppervlak vereist
 - Actieve koolsof (Norit)
 - Grafiet
 - Nanodeeltjes
 - Grafeen
- Afhankelijk van materiaal: anode/kathode zwelt bij opnemen van Li^+



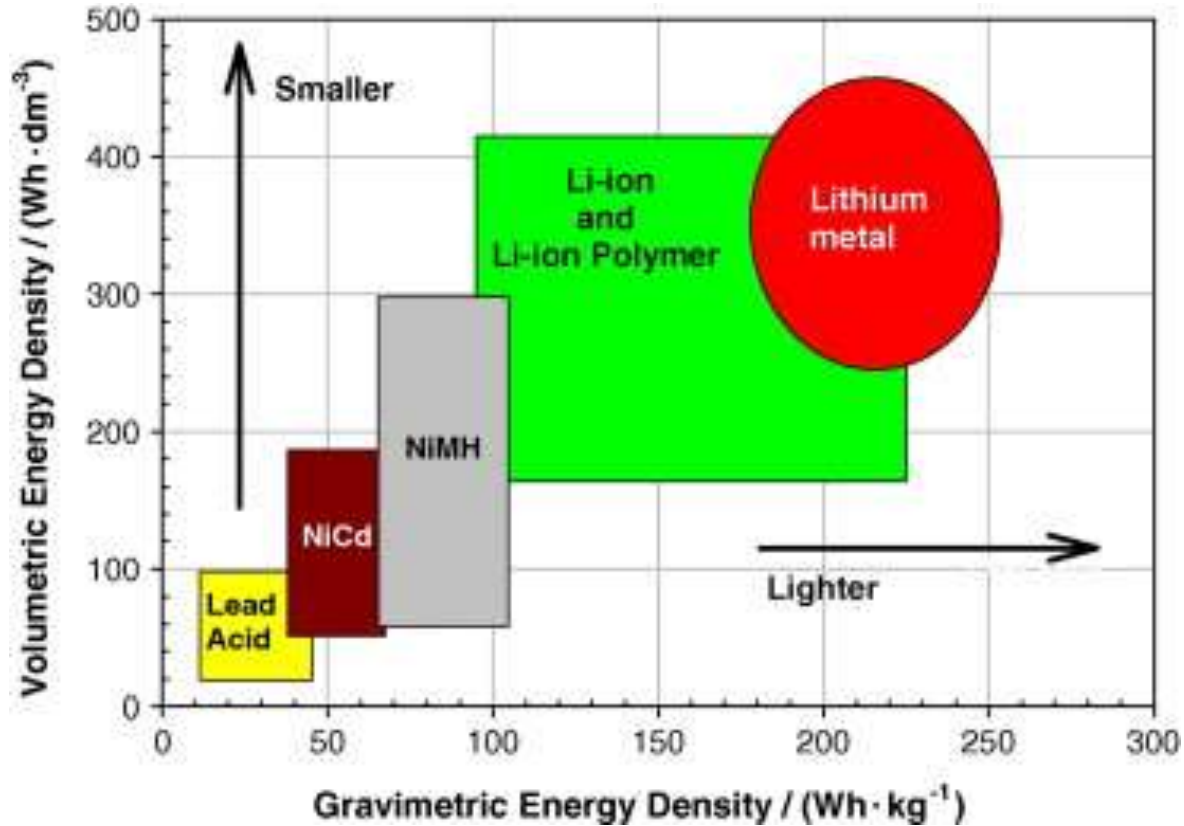
Werking Li-ion cel



Hoe zit zo'n batterij nou in elkaar?



Vergelijk technologieën



Uitvoeringsvormen

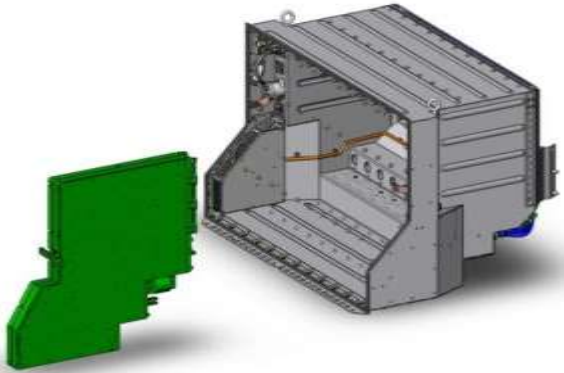


18650 cel

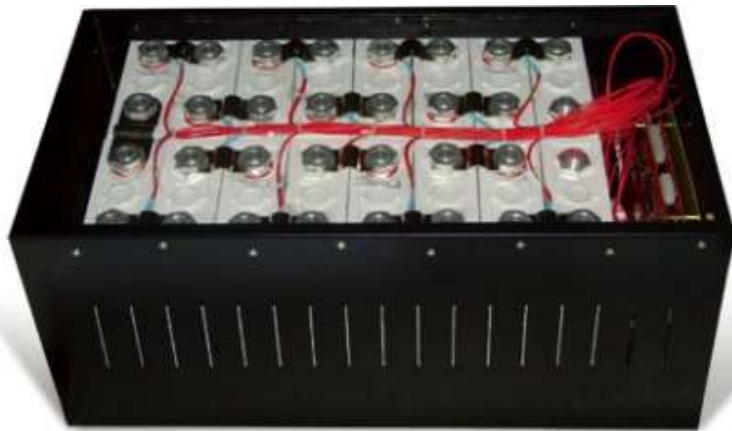
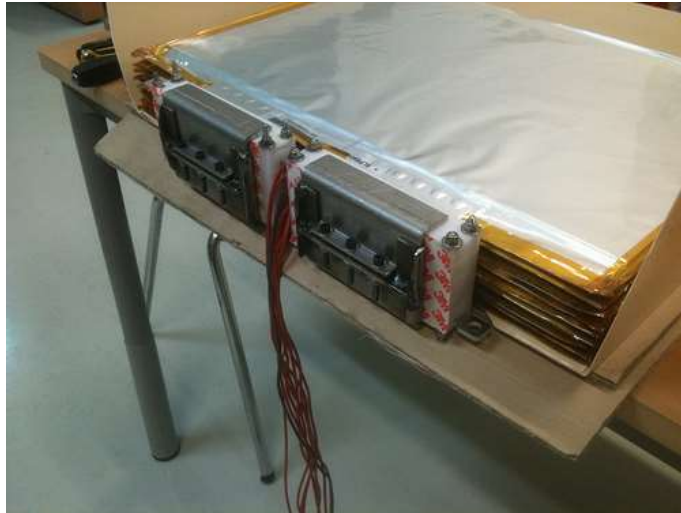


Pouch cel

Packs met 18650 cellen



Packs met grotere cellen



Dus, is Li ion het antwoord op al onze vragen?

Ja, want

- Li-ion accu's wegen minder en nemen minder plek in
- Li-ion accu's zijn zeer geschikt voor cyclische toepassingen
- Veiligheid van Li-ion goed onder controle door BMS en streng productieproces

Nee, want

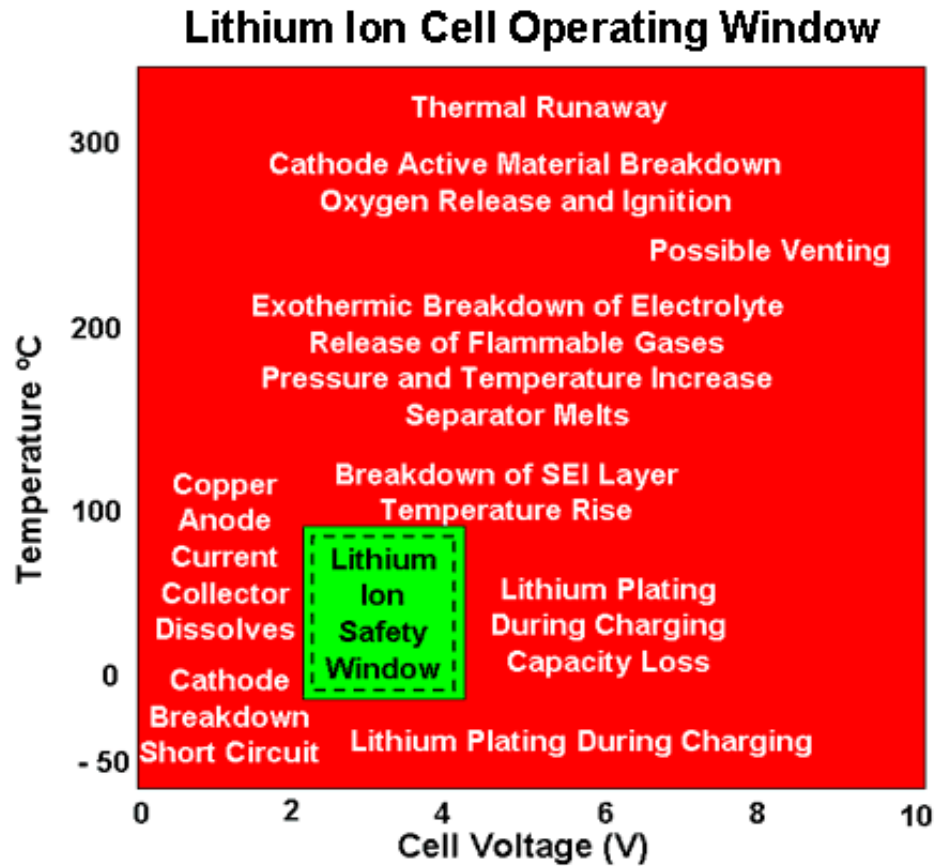
- Li-ion accu's zijn nog steeds veel duurder (3x zo duur dan loodaccu's)
- Loodaccu's zijn veel geschikter voor stand-by toepassingen
- Waterige accu's reageren milder op verkeerde behandeling en zijn geschikter voor low-tech

Batterijveiligheid algemeen

- Voor elke batterij geldt:
 - Door lage inwendige weerstand kunnen hoge stromen geleverd worden
 - Brand door externe kortsluiting
 - Oververhitting van de batterij
 - Serieschakeling levert hoge spanning
 - Electrocutiegevaar
 - Grote (UPS) installaties
 - Elektrische auto's
 - Chemisch risico:
 - Corrosief en/of giftig elektrolyt
 - Zwavelzuur, NaOH/KOH
 - Giftig elektrodemateriaal
 - Lood, cadmium,...



Werkgebied Li-ion batterijen



Bron: <http://www.mpoweruk.com>

Batterijveiligheid Li-ion



Gelukkig heeft de chauffeur van deze auto het filmpje niet gezien...



Batterijveiligheid Li-ion

- Incidenten met Li-ion batterijen hebben batterijveiligheid op de kaart gezet
- Thermische runaway in Li-ion bijzonder heftig



Veiligheidsmaatregelen in Li-ion batterijen

Oorzaak

- Materiaal anode zeer brandbaar
- Materiaal kathode ontbindt, waarbij zuurstof vrijkomt
- Hoge energiedichtheid cel betekent grote temperatuurstijging
- Thermische runaway niet zelfbegrenzend
- Overlading en diepontlading beïnvloeden veiligheid negatief

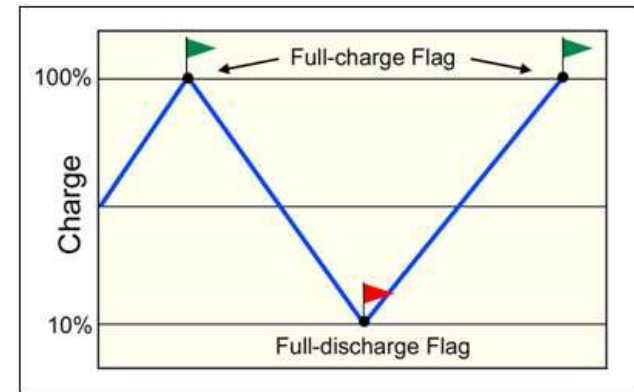
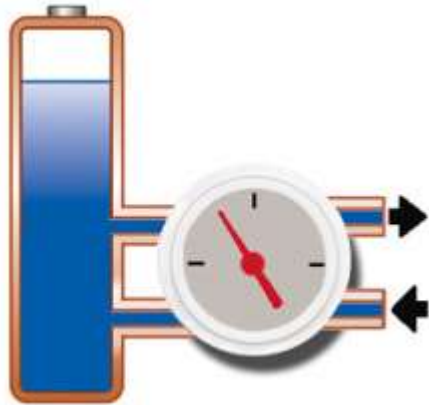
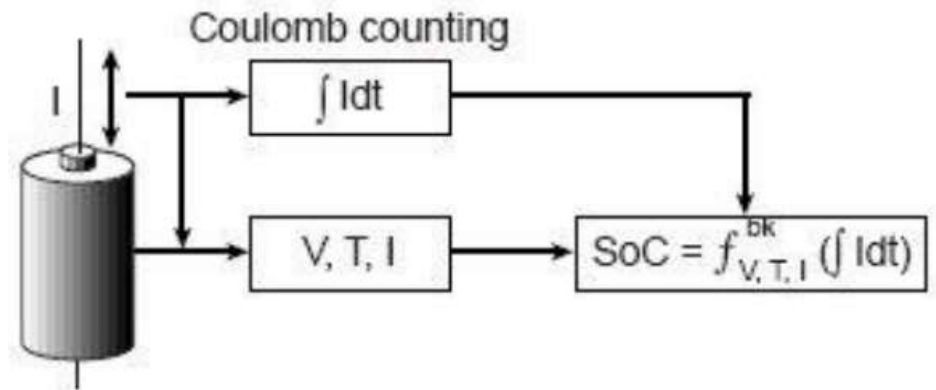
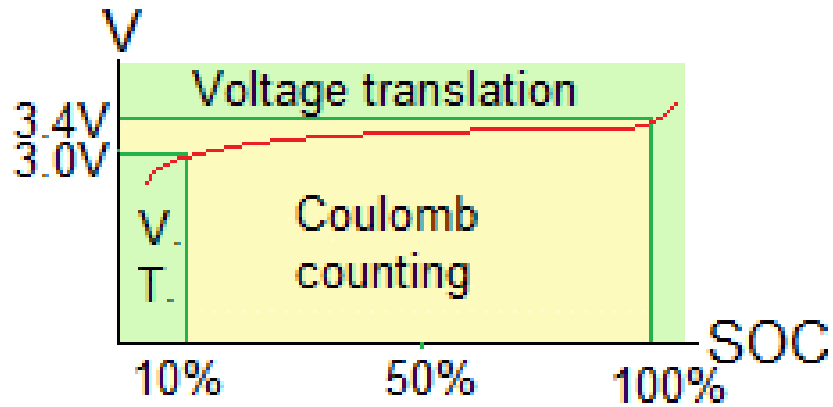
Maatregel

- Vervang koolstof door Li-titanaat (straf: lagere celspanning)
- Vervang CoO_2 of NMC door ijzerfosfaat (straf: lagere celspanning)
- Gebruik een separator die dichtsmelt bij verhoogde temperatuur (shutdown separator)
- Bouw thermische zekering in cellen, bewaak temperatuur met BMS
- Bewaak celspanning met BMS of celbeveiliging

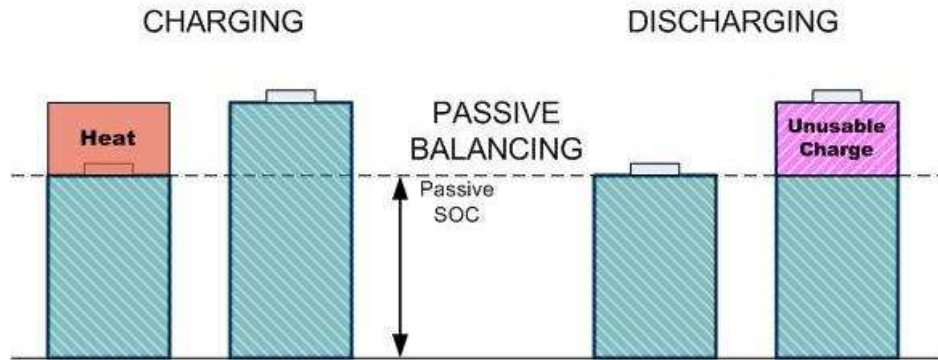
Batterijmanagementsysteem

- Vrijwel nooit gebruikt of rudimentair aanwezig bij waterig elektrolyt
- Vereist bij Li-ion batterijen van enige complexiteit
- Gedeeltelijk of helemaal geïntegreerd in batterij
- Taak: waarborgen van de veiligheid, betrouwbaarheid en levensduur van de batterij
 - Beveiligt tegen te hoge of te lage celspanning
 - Beveiligt tegen te hoge laad/ontlaadstroom
 - Beveiligt tegen te hoge temperatuur
 - Houdt laadtoestand bij
 - Houdt “gezondheid” van de batterij bij
 - Verschaft data over de batterij aan systeem

Bepaling ladingstoestand



Waarom balanceren?

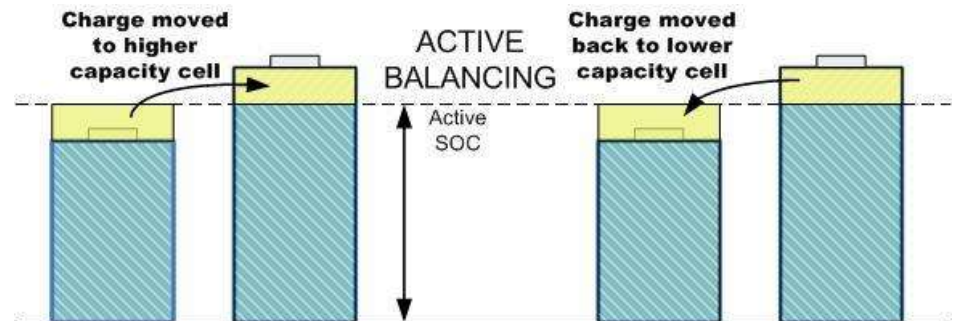


Passief balanceren

- Cellen die te vol zitten worden leeggehaald
- Energieoverschot wordt omgezet in warmte
- Implementatie eenvoudig

Actief balanceren

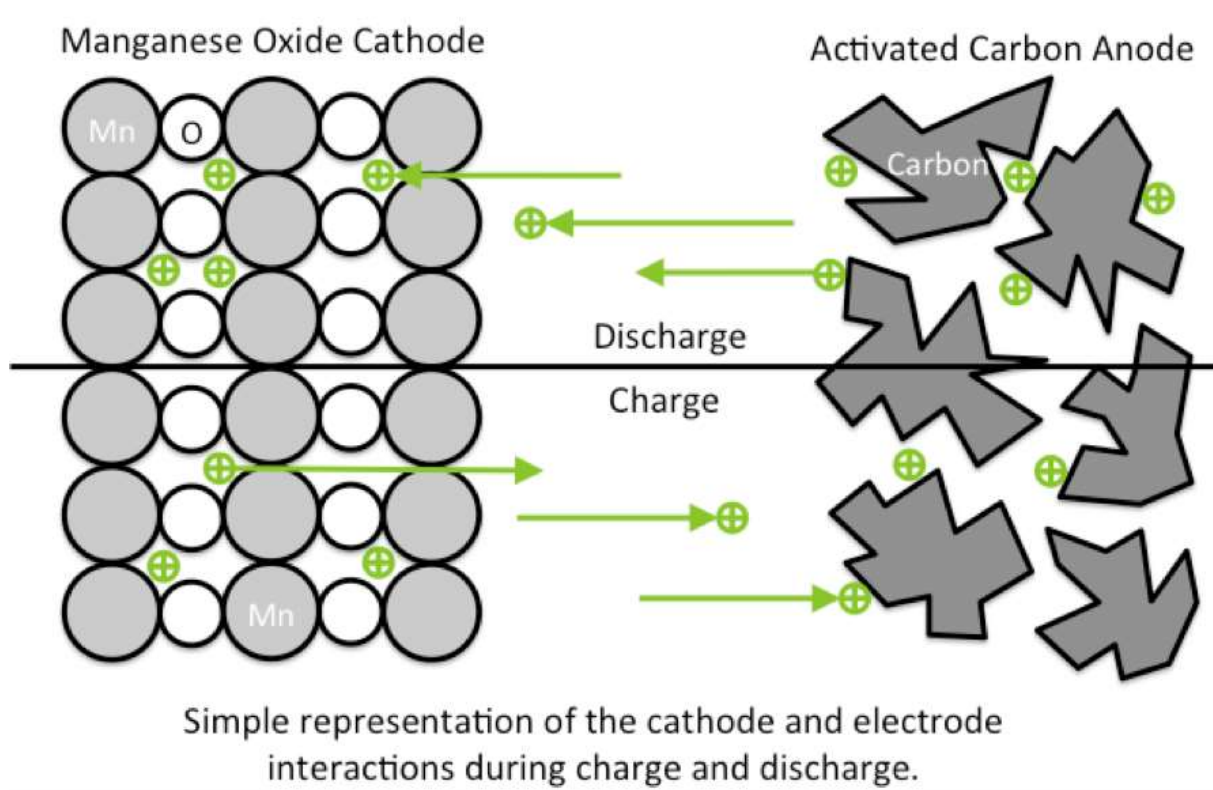
- Cellen die te vol zitten worden leeggehaald
- Energieoverschot wordt overgeheveld naar cellen die achter lopen
- Complexe implementatie



Intermezzo: hybride auto batterijpakket teardown

Na-ion batterijen

- Aquion
- Dr Ten



Na-ion vs. Li-ion

- Li-ion
 - Hoge celspanning
 - Vereist organisch elektrolyt
 - Hoge energiedichtheid
 - Hoge vermogensdichtheid
 - Geen geschikte overlaadreactie
 - BMS nodig
 - Cel bevat Cu, Al, Co, Ni
 - Voor sommige grondstoffen hoge marktprijs
 - € 500,- tot € 900,- per kWh
 - Sommige bestanddelen giftig
 - Heftige thermische runaway
- Na-ion
 - Lage celspanning (orde van 1..1,5 V)
 - Daardoor waterig elektrolyt mogelijk
 - Lage energiedichtheid
 - Lage vermogensdichtheid
 - Overlaadreactie elektrolyse van water
 - Minimaal of geen BMS nodig
 - Cel bevat Mn, C, Na, Fe
 - Meeste grondstoffen goedkoop door lage marktprijs of recyclebaarheid
 - Toekomstverwachting: € 100,- per kWh
 - Bestanddelen vrijwel niet giftig
 - Ongevoelig voor thermische runaway

Voorbeeld: Dr Ten zeezoutbatterij

- Nederlands bedrijf van Marnix ten Kortenaar



Voorbeeld: Aquion batterij



Waar nu wat te gebruiken? Loodaccu

- Zwaar, groot, matig tot redelijk geschikt voor cyclisch gebruik, goedkoop
 - Loodaccu heeft langste levensduur als deze met een constante laadspanning vol gehouden wordt
 - Noodstroomvoorziening
 - Starten van motoren (SLI accu)
 - Tractietoepassing waar gewicht voordeel is
 - Tractietoepassing waar aanschafprijs Li-ion te hoog is (rolstoel, scootmobiel, veegmachine)
- Recycling circuit zeer efficiënt



Waar nu wat te gebruiken? Ni-Cd

- Hoog vermogen, betere energiedichtheid dan Pb, goed in cyclisch gebruik, zeer robuust, Cd is giftig
- Exit voor consumentenproducten sinds update batterijrichtlijn in lijn met ROHS
 - Vervangen door Ni-MH of Li-ion
 - Uitgezonderd snoerloos gereedschap
- Groeiende concurrentie vanuit Li-ion voor hoog vermogen
- Groeiende concurrentie vanuit Pb voor hoge betrouwbaarheid
- Niche toepassing: batterij in noodverlichting
 - Extreem goed bestand tegen continu overladen

Waar nu wat te gebruiken? Ni-MH

- Lager vermogen maar hogere energiedichtheid dan Ni-Cd, lage zelfontlading, minder robuust maar ook minder giftig
 - Meest gebruikte vervanger voor Ni-Cd
 - Cellen vaak 1:1 uit te wisselen met Ni-Cd en alkaline
 - Lader voor Ni-Cd niet altijd compatible met Ni-MH, andersom wel
 - Vermogen nog steeds niet op Ni-Cd niveau, maar benadert het wel
 - Goedkoper dan Li-ion
 - Voor speelgoed verdient een lader en een setje batterijen zich zeer snel terug
 - Snoerloze toepassingen met beperkt vermogen
 - Kruimeldief
 - Elektrisch keukengereedschap
 - Elektrische tandenborstel e.d.
 - Speelgoed
 - Modelbouw

Waar nu wat te gebruiken? Li-ion

- Li-ion heeft langste levensduur bij cyclisch gebruik, waarbij extremen (zowel leeg als vol) niet te lang optreden
- LiFePO_4 benadert vermogen van Ni-Cd
 - Snoerloos elektrisch gereedschap
 - Elektrische sportwagens (acceleratie)
- LiCoO_2 en NMC batterijen superieur op energiedichtheid , goede cyclische levensduur maar gevoelig op gebied van veiligheid
 - Elektrische auto's
 - Mobiele telefoons, tablets, laptops
 - Modelbouw
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ zowel op veiligheid als op cyclische levensduur superieur, maar duur en beperkte energiedichtheid
 - Elektrische auto's
 - Opslag zonne-energie thuis

Waar nu te gebruiken? Zeezoutbatterij

- Groot, zwaar, robuust, geen hoge (ont)laadstromen mogelijk, niet giftig en betrekkelijk ongevaarlijk, potentieel goedkoop
 - Opvang thuis of in de wijk van zonne-energie
 - Grootschalige energie opslag
 - Netstabilisatie bij toenemende invoeding duurzame bronnen
 - € 100,- per kWh wellicht wat optimistisch

Vragen/discussie

Jurgen.timpert@dnvgl.com
+31-26-3562703

www.dnvgl.com

SAFER, SMARTER, GREENER