

# Project leefmilieutechnologie - Batterij

Ben Noblesse, Stefan König, Theo Haes, Wojtech De Coninck

--- Assistenten ---

Benny Wouters, Wouter Vereycken

## Inhoudstafel

<b>1. Inleiding.....</b>	<b>3</b>
1.1 Werking batterij .....	3
1.2 Opladen batterij.....	5
1.3 Kencijfers batterij .....	5
<b>2. Analyse commerciële batterijen .....</b>	<b>6</b>
2.1 Nikkel-metaalhybride batterij .....	6
2.2 Zink-koolstof batterij.....	8
<b>3. Keuze batterijen .....</b>	<b>11</b>
3.1 De CuZn batterij.....	11
3.2 De NiZn batterij.....	12
<b>4. Ontwikkeling koper-zink batterij.....</b>	<b>14</b>
4.1 Eerste elektrolytoplossing .....	14
4.2 Zoektocht naar elektrolyten .....	15
4.3 Meestbelovende elektrolyten.....	18
4.3.1 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - NaClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O - AgNO <sub>3</sub> met en zonder 1M AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O .....	19
4.3.2 1M NaClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O en 1M AgNO <sub>3</sub> in pure glycerine .....	20
4.3.3 NaClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O en AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O .....	21
4.4 Design en schakeling .....	22
4.5 Finale test.....	23
4.6 Conclusie ZnCu batterij .....	27
<b>5. Ontwikkeling nikkel-zink batterij .....</b>	<b>28</b>
5.1 Elektrolyse een nikkelplaat tot NiOOH.....	28
5.2 Elektrolyse van een nikkelplaat tot Ni(OH) <sub>2</sub> .....	32
5.3 Smelten Ni(OH) <sub>2</sub> -poeder op Al-plaat .....	33
5.4 Elektrolyse van Ni(OH) <sub>2</sub> -poeder tot NiOOH-poeder.....	34
5.5 Synthese van een NiOOH pasta .....	34
5.6 Optimalisaties NiZn batterij .....	36
5.6.1 Prikken van gaten in NiOOH-pasta.....	37
5.6.2 Dunnere laag NiOOH-pasta.....	38
5.7 Finale test NiZn batterij.....	39
5.8 Verdere testen .....	40
<b>6. Conclusie .....</b>	<b>42</b>
<b>7. Referenties .....</b>	<b>43</b>

## 1. Inleiding

De doelstellingen van de EU om tegen 2050 CO<sub>2</sub>-neutraal te worden teneinde de klimaatopwarming in te perken, verplicht ons om onze mobiliteit te hertekenen. Hiervoor worden meestal twee oplossingen aangereikt: een modal shift om het wagengebruik te limiteren en de elektrificatie van het wagenpark. Dit laatste kan bereikt worden d.m.v. batterijen of brandstofcellen. Voor personenwagens heeft de industrie duidelijk voor batterijen gekozen, terwijl voor vrachtvervoer beide opties nog in ontwikkeling zijn.

De opzet van dit technologieproject is om twee batterijen, een primaire en een secundaire, te ontwikkelen die een elektrisch autootje (Figuur 1) aandrijven. De bedoeling hierbij is om de actieradius van de wagen zo hoog mogelijk te krijgen, rekening houdende met energie-efficiëntie (een zwaardere batterij zorgt ervoor dat de wagen meer verbruikt), de beschikbaarheid van natuurlijke grondstoffen en de milieu-impact en gezondheidsrisico's van de gebruikte stoffen.



*Figuur 1: Elektrisch autootje*

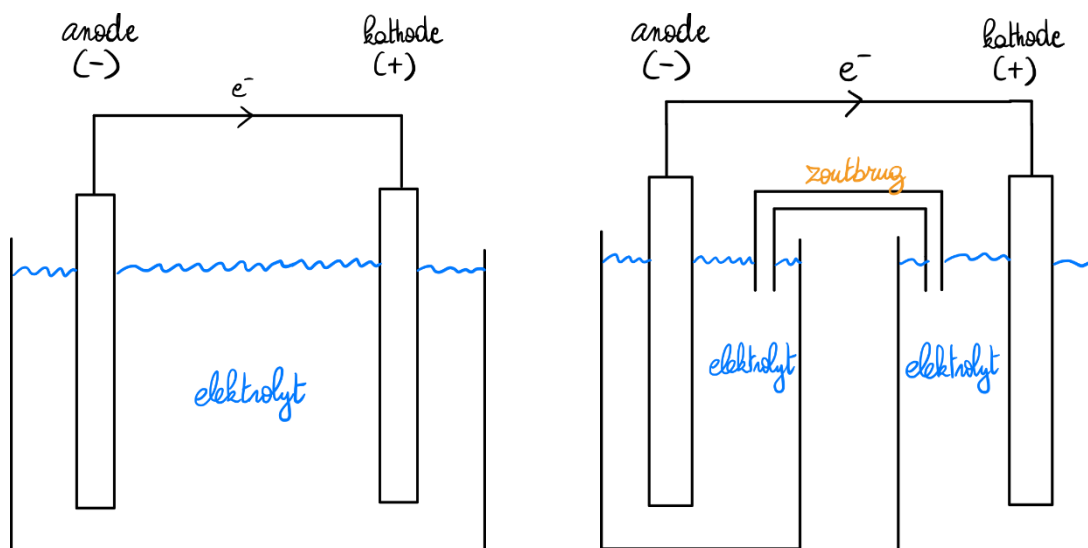
### 1.1 Werking batterij

De werking van batterijen steunt op het principe van redoxreacties. Dit zijn reacties waarbij elektronen tussen verschillende stoffen uitgewisseld worden. Indien de redoxreactie spontaan verloopt en de deelnemende stoffen van elkaar gescheiden worden zodat de elektronen via een uitwendige stroomkring lopen, dan kan de energie van de spontane redoxreactie benut worden. Dit is het algemeen werkingsprincipe van een batterij. Hieronder wordt de werking ervan in meer detail besproken.

Elke batterij bestaat minstens uit twee elektrodes: een anode en een kathode. De anode/kathode is de elektrode waar respectievelijk de oxidatie- en reductiereactie plaatsvindt. De anode bestaat uit een reductor en de kathode uit een oxidator. De elektronen kunnen van de ene elektrode naar de andere vloeien doorheen een uitwendige stroomkring.

Bij een batterij zal de reductor spontaan reageren en elektronen vrijgeven die naar de kathode stromen via de uitwendige stroomkring. Wegens het principe van de elektroneutraliteit is dit echter slechts mogelijk indien de lading van het elektron aan beide elektrodes gecompenseerd wordt door een andere lading.

Dit is de reden waarom de elektrodes in een elektrolyt ondergedompeld worden, zoals getoond op Figuur 2. De elektrolyt bestaat uit een zoutoplossing, waarvan de ionen liefst een hoge mobiliteit hebben. Wanneer elektronen van de anode naar de kathode stromen, zullen negatieve/positieve ionen van de elektrolyt diffunderen naar de anode/kathode om de elektroneutraliteit te bewerkstelligen. De batterij kan m.a.w. maar evenveel stroom leveren dan de mobiliteit van de elektrolyt het toelaat.



Figuur 2: Schema van een batterij: links zonder zoutbrug, rechts met zoutbrug

Soms is het voor de werking van een batterij (bijv. CuZn batterij) noodzakelijk om de elektrodes in verschillende oplossingen te dompelen. Om de elektroneutraliteit te behouden, wordt dan gebruik gemaakt van een zoutbrug, zie Figuur 2 rechts. Een zoutbrug bestaat uit een tube met een gel of pasta waarin ionen kunnen diffunderen, en moet in contact staan met beide elektrolytoplossingen. Wanneer de batterij ontlad, zullen de negatieve/positieve ionen van de zoutbrug migreren naar de elektrolytoplossing van de anode/kathode.

Om na te gaan of een redoxkoppel spontaan zal reageren, wordt gebruik gemaakt van de vergelijkingen van Nernst.

$$\begin{cases} E_{kathode} = E_{kathode}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q_{kathode}) \\ E_{anode} = E_{anode}^0 - \frac{RT}{nF} \ln(Q_{anode}) \end{cases} \quad (1)$$

Hierbij zijn  $E_{kathode}^0$  /  $E_{anode}^0$  de standaard elektrodepotentialen van de reductie-/oxidatiereactievergelykingen,  $R$  de gasconstante,  $T$  de temperatuur (in K),  $F$  de Faraday constante,  $n$  het aantal uitgewisselde elektronen en  $Q$  het reactiequotiënt van de reductie- of oxidatiereactievergelyking. Het theoretisch spanningsverschil tussen beide electrodes bedraagt dan:

$$\Delta E = E_{kathode} - E_{anode} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{Q_{kathode}}{Q_{anode}} \right) \quad (2)$$

Hierbij is  $\Delta E^0$  de standaard elektrodepotentiaal van de batterij. Indien  $\Delta E$  positief is, dan zal de batterij spontaan ontladen, en wordt de emk gegeven door  $\Delta E$ .

## 1.2 Opladen batterij

Indien de batterij herlaadbaar is (=secundaire batterij), dan kan hij opgeladen worden door een spanningsverschil groter dan  $\Delta E$  tussen beide elektrodes aan te leggen. Hierbij veranderen de kathode en de anode van plaats daar de term anode/kathode wijst op het plaatsvinden van respectievelijk de oxidatie en reductie op de desbetreffende elektrode.

## 1.3 Kencijfers batterij

Hieronder (Tabel 1) wordt een kort overzicht gegeven van de meest voorkomende kencijfers van batterijen:

KENCIJFER	EENHEID	BETEKENIS
Openklemspanning (emk)	V	Dit is de spanning over de klemmen van de batterij in onbelaste toestand.
Capaciteit	Wh	De capaciteit geeft aan hoeveel energie de batterij kan leveren.
Energiedensiteit	Wh/kg	De energiedensiteit geeft aan hoeveel energie beschikbaar is in de batterij per massa- of volume-eenheid.
	Wh/l	
Vermogensdichtheid	W/kg	De vermogensdichtheid geeft aan hoeveel vermogen de batterij kan leveren per massa-eenheid.
Laad-ontlaadefficiëntie	%	Dit geeft aan wat de efficiëntie van de batterij is over een volledige laad- en ontlaadcycllus.
Zelfontlading	%/dag	De zelfontlading geeft aan hoeveel de batterij dagelijks ontlaadt, wanneer deze niet gebruikt wordt.
Energie per prijs	Wh/€	Dit geeft de relatieve kost van de batterij weer, namelijk de energieopslag per prijseenheid .

Tabel 1: Overzicht van de belangrijkste kencijfers van batterijen; naar: (Wikipedia contributors, 2023)

## 2. Analyse commerciële batterijen

Vooraleer zelf aan de slag te gaan en een batterij te maken, worden twee lege commerciële batterijen geopend en geanalyseerd naar hun samenstelling en werking. De bedoeling hiervan is om onze theoretische kennis toegepast te zien in commerciële batterijen en mogelijke verschillen of extra toevoegingen, om de batterij te optimaliseren, waar te nemen. De eerste batterij die onderzocht werd, is de *1,2 V Sugdu nikkel-metaalhydride batterij (1350mAh)*. De tweede batterij is de *Tianqiu super cell r03p1*.

### 2.1 Nikkel-metaalhydride batterij

Een nikkel-metaalhydride batterij voldoet aan volgende algemene halfreactievergelijking:



De *Sugdu* nikkel-metaalhydroxide batterij bestaat uit een zwarte plaat (Figuur 3) en een metaalrooster (Figuur 4) waarop een poeder zich heeft afgezet. Beide zijn gescheiden van elkaar door een papieren laag. Deze drie lagen zijn spiralsch om elkaar gewikkeld, wat voor de ronde vorm van de batterij zorgt.



Figuur 3: Zwarte plaat met op de achtergrond de papieren scheidingslaag



Figuur 4: Metaalrooster met een neergeslagen stof

Vervolgens werden stalen van de zwarte plaat, het metaalrooster en de poederafzetting op het metaalrooster onderzocht met een SEM (scanning electron microscope) en verder geanalyseerd met EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy). Dit laatste levert een kwalitatieve elementensamenstelling van de onderzochte stalen, wat dan toelaat om het werkingsprincipe van de batterij te achterhalen. De resultaten worden weergegeven in Tabel 2.

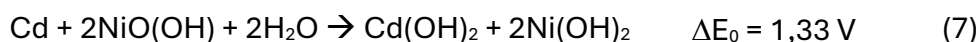
Zwarte plaat (wt%)		Metaalrooster (wt%)		Poederafzetting (wt%)	
Ni	40,2	Ni	72,2	Cd	66,3
O	28,4	Fe	20,6	O	28,3
Co	9,2				
K	10,5				
Na	8,9				

Tabel 2: Kwalitatieve elementensamenstelling van de 3 proefstalen bekomen met WDS  
(zwarte plaat & poederafzetting: gemiddelde uit drie metingen; metaalrooster: waarden van een meting)

Deze resultaten, samen met de gespecificeerde spanning van 1,2 V, wijzen op een Ni-Cd batterij met volgende halfreactievergelijkingen:



De globale reactievergelijking van de batterij is dan:



Deze reactie is omkeerbaar zodat de batterij heroplaadbaar is, zoals op de batterij aangegeven was.

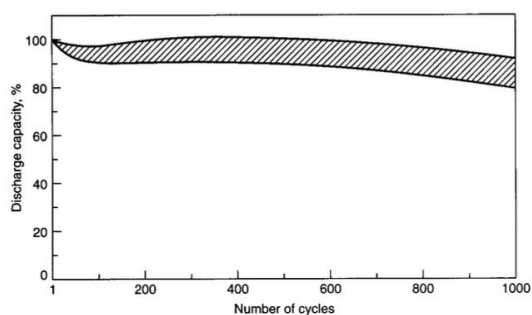
De anode (metaalrooster, zie Figuur 4) bestaat uit een NiFe legering. De aanwezigheid van nikkel en ijzer stabiliseren het cadmium, door kristalgroei en agglomeratie te inhibiteren, en verhogen de geleidbaarheid van de electrode (Linden & Reddy, 2001). Het poeder dat zich op de anode heeft afgezet, bestaat uit  $\text{Cd(OH)}_2$  en  $\text{OH}^-$  ionen van het elektrolyt. De Cd-atomen komen in een verhouding van ongeveer 1 : 3 voor t.o.v. de O-atomen, wat erop wijst dat er naast  $\text{Cd(OH)}_2$  ook nog  $\text{OH}^-$  en/of  $\text{H}_2\text{O}$  moleculen aanwezig zijn. De aanwezigheid van H-atomen kan niet gedetecteerd worden met EDS.

De kathode (zwarte plaat, zie Figuur 3) bestaat uit  $\text{Ni(OH)}_2$  en/of  $\text{NiOOH}$  en Co. Aangezien de batterij ontladen is, is het aannemelijk dat de zwarte plaat voornamelijk nikkeldihydroxide bevat. De aanwezigheid van cobalt verbetert de eigenschappen van de batterij door o.a. een diepere ontlading toe te laten (Armstrong & Charles, 1988), voor een langere levensduur te zorgen (Linden & Reddy, 2001), en de conductiviteit van de kathode te vergroten (Wikipedia contributors, 2024). De Co-atomen komen in een verhouding van ongeveer 1 : 4 voor t.o.v. de Ni-atomen. Verder vindt men nog sporen van de  $\text{Na}^+$  en  $\text{K}^+$  ionen van het elektrolyt, die respectievelijk in een verhouding van 0,6 : 1 en 0,4 : 1 voorkomen t.o.v. de Ni-atomen. De O-atomen, die in een verhouding van 2,6 : 1 voorkomen t.o.v. de Ni-atomen, zijn enerzijds afkomstig van het  $\text{Ni(OH)}_2$  en anderzijds van overblijvend  $\text{H}_2\text{O}$  en/of  $\text{OH}^-$ .

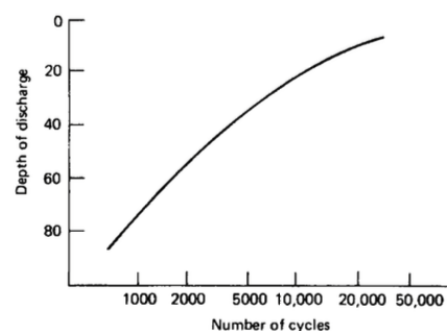
Aangezien tijdens het (ont)laden van de batterij het aantal hydroxide-ionen constant is, blijft hun concentratie gelijk gedurende de ontlading van de batterij. Omdat alle andere

stoffen die betrokken zijn bij de ontlading van de batterij vaste stoffen zijn, behalve  $H_2O$ , zou de emk van de batterij stabiel moeten blijven gedurende zijn ontlading. Online werd geen informatie teruggevonden over de werking van de *1,2 V Sugdu nikkel-metaalhydride batterij (1350 mAh)*, waardoor het werkingsprincipe van de batterij niet geverifieerd kon worden.

Hoewel NiCd-batterijen over vele voordelen beschikken zoals een lange levensduur (Figuur 5), een lage ontlading en klein permanent capaciteitsverlies tijdens langere opslag (Figuur 6), en snelle ontlading toe te laten aan hun volledige capaciteit, is de verkoop ervan in de EU verboden sinds 31 december 2015 wegens de toxiciteit van cadmium (MEPs ban cadmium from power tool batteries and mercury from button cells, 2013).

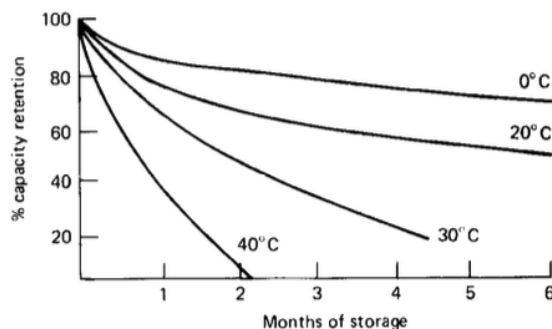


**FIGURE 28.21** Cycle life of sealed nickel-cadmium batteries at 20°C. Cycle conditions: charge— $0.1C \times 11$  h; discharge— $0.7C \times 1$  h. Capacity-measuring conditions: charge— $0.1C \times 16$  h; discharge— $0.2C$ , end voltage—1 V.

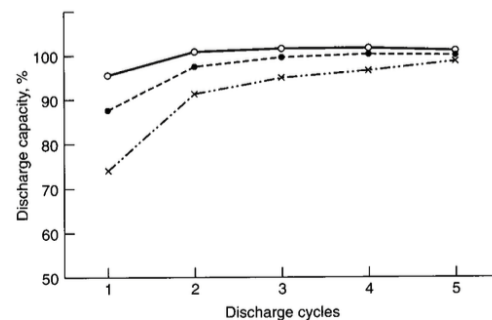


**FIGURE 28.22** Cycle life of sealed nickel-cadmium batteries at shallow discharge.

Figuur 5: Capaciteitsevolutie NiCd-batterij (links) en levensduur NiCd-batterij (rechts). Bron: (Linden & Reddy, 2001)



**FIGURE 28.19** Capacity retention (shelf life) of standard type sealed nickel-cadmium batteries.

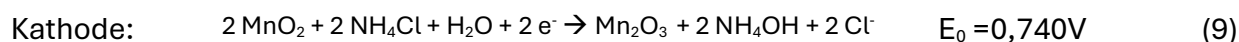
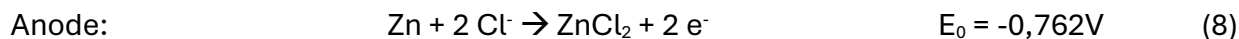


**FIGURE 28.20** Capacity recovery of standard type sealed nickel-cadmium batteries, discharge after 2-year storage at 0.2C rate. Storage temperatures: at 20°C (○); 35°C (●); and 45°C (×).

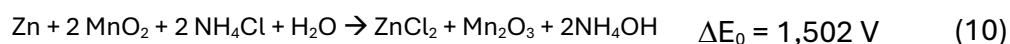
Figuur 6: Capaciteitsverlies van NiCd-batterij tijdens opslag (links) en herstel van capaciteit NiCd-batterij na opslag (rechts). Bron: (Linden & Reddy, 2001)

## 2.2 Zink-koolstof batterij

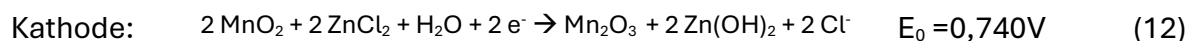
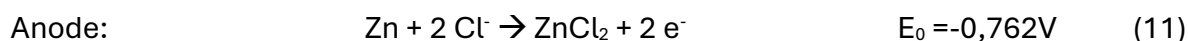
De zink-koolstof batterij is primaire batterij, vooral gebruikt in toepassingen met een laag energieverbruik. Met  $NH_4Cl$  als elektrolyt voldoet deze aan volgende halfreactievergelijkingen:



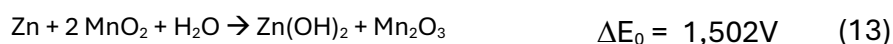
De globale reactievergelijking is de volgende:



Zink-koolstofbatterijen komen ook voor met  $\text{ZnCl}_2$  als elektrolyt. Hiertoe behoren volgende reactievergelijkingen:



De globale reactievergelijking is in dit geval dan de volgende:



De *Tianqiu super cell r03p1* bestaat uit een koolstofstaafje in het midden, omringd door een mengsel van het mangaandioxide ( $\text{MnO}_2$ ) en de elektrolyt ammoniumchloride ( $\text{ZnCl}_2$ ) (Figuur 7). De zinkbehuizing fungeert als anode, terwijl het koolstofstaafje als kathode fungeert. Een papieren separator voorkomt direct contact tussen de anode en de kathode (kortsluiting). Belangrijk om op te merken is dat de koolstofstaaf niet meedoet aan de redoxreactie, het mangaandioxide wel.



Figuur 7: Halfgeopende batterij met koolstofstaafje in het midden



Figuur 8: Kathode (koolstofstaaf) gescheiden van de rest



Figuur 9: Stukje van de papieren separator

Vervolgens werden met behulp van EDS twee proefstalen bestudeerd: een staal van het zwarte poeder en een staal van de zink-anode. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 2.

Zwarte poeder (wt%)		Zink-anode (wt%)	
Zn	41,4	Zn	77,5
Mn	21,9	O	21,7
O	19,5	Mn	0,4
Na	9,0		
Cl	8,2		

Tabel 3: Elementensamenstelling van de 2 proefstalen bekomen met EDS (telkens gemiddelde uit vier metingen)

Het mangaan aanwezig in de elementensamenstelling van de zink-anode is waarschijnlijk te wijten aan verontreiniging door het zwarte poeder tijdens het bereiden van de proefstalen. We merken op dat de massaverhouding van Zn tot O ongeveer 4:1 is, wat overeenkomt met de atoommassa's van zink (65,38 u) en zuurstof (16,00 u). Dit bevestigt dat de zinkplaat voornamelijk uit ZnO bestaat.

Uit de analyse van het zwart poeder blijkt dat dit bestaat uit Mn, O, Na en Cl. Mn en O bevestigen de eerder vermelde reactievergelijkingen; er is  $\text{MnO}_2$  (reductor) aanwezig aan de kathode. De Mn-atomen en O-atomen dragen ongeveer evenveel bij aan de massa van het geheel, terwijl Mn een veel grotere atoommassa heeft dan O (respectievelijk 54,9 u en 16,0 u). Dit wijst op meer O-atomen in het zwart poeder,

De Na- en Cl-ionen zijn afkomstig van de elektrolyt en hebben twee belangrijke functies: ze verhogen de geleidbaarheid van de elektrolyt en de Cl- ionen nemen ook deel aan de reactie.  $\text{Na}^+$  ionen verzekeren neutraliteit binnen de oplossing. De reactievergelijking (13) beschrijft deze batterij het best.

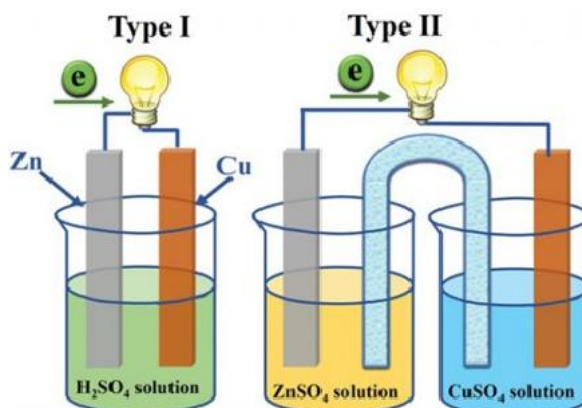
De resultaten bevestigen het werkingsprincipe van de zink-koolstof batterij. De zink-koolstofbatterij is, in vergelijking met de nikkel-metaalhydridebatterij, milieuvriendelijker (bevat geen zware metaal), relatief goedkoop en eenvoudiger te produceren.

### 3. Keuze batterijen

Op de eerste dag van het project werd besloten om één eenvoudige batterij te kiezen om de werking van batterijen en redoxreacties goed onder de knie te krijgen, en voor de tweede batterij te kiezen voor een moeilijker systeem. De bedoeling was dan om de eenvoudige batterij doorheen het project zo goed mogelijk te optimaliseren voor maximaal elektrisch vermogen om de auto zo ver mogelijk aan te sturen.

#### 3.1 De CuZn batterij

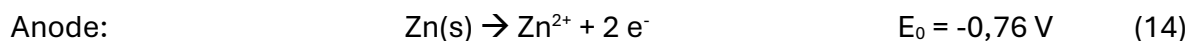
Voor de primaire en eenvoudige batterij is gekozen voor een koper-zink (CuZn) batterij, ook wel de galvanische cel genoemd. Koper en zink waren in grote maten aanwezig in het labo waardoor het mogelijk was om verschillende optimalisatietesten uit te voeren met bijvoorbeeld verschillende elektrolyten. Een extra voordeel is dat deze metalen niet gevaarlijk en niet-toxisch zijn. Mogelijke opstellingen voor de batterij worden in Figuur 10 weergegeven:



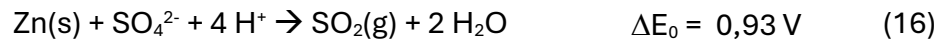
Figuur 10: Verschillende opstellingen voor de galvanische cel (Gkogkou, 2019)

De bekendste elektrolytoplossingen waarbij de CuZn batterij een niet-oplaadbare batterij is, zijn  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (in 1 maatbeker) en twee verschillende maatbekers met  $\text{ZnSO}_4$  en  $\text{CuSO}_4$ . Voor het bepalen van de reacties die zullen plaatsvinden, moet in gedachten gehouden worden dat de reacties met de grootste potentiaalverschillen waarschijnlijk zullen plaatsvinden omdat deze reactie dan een grotere drijvende kracht heeft.

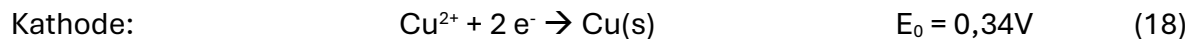
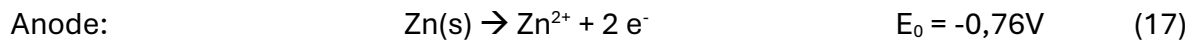
De reacties die zouden plaatsvinden met  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als elektrolytoplossing zijn dan de volgende:



De globale reactievergelijking is dan:



Als we nu kijken naar de CuZn batterij met twee verschillende maatbekers met  $\text{ZnSO}_4$  en  $\text{CuSO}_4$  als elektrolytoplossingen, krijgen we volgende reacties:



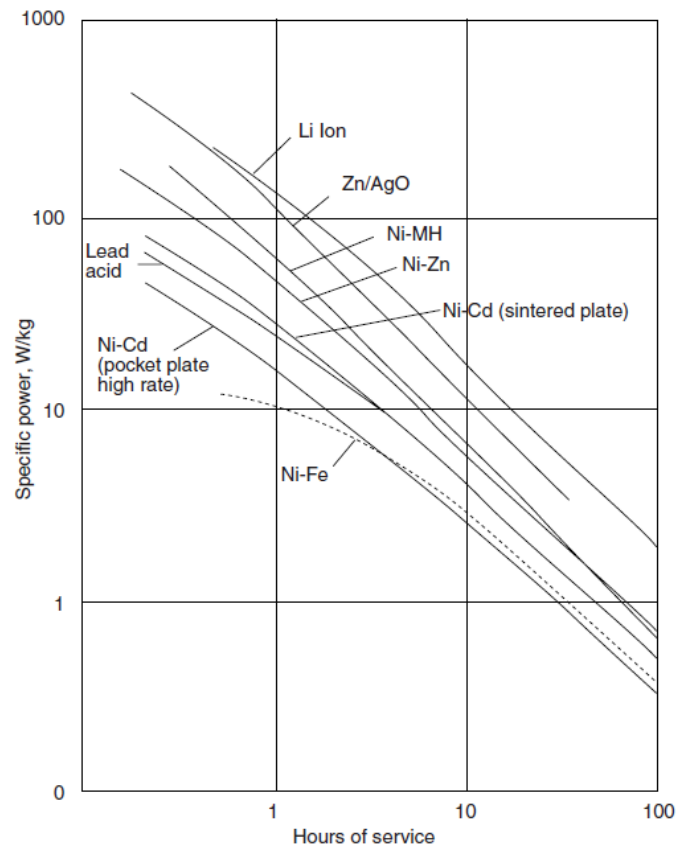
De globale reactievergelijking is dan:



### 3.2 De NiZn batterij

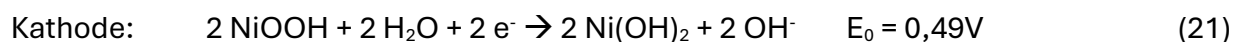
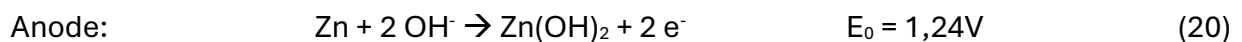
Voor de secundaire batterij werden verschillende opties bekeken en vergeleken. Opties zoals batterijen met lithium, waterstof en cadmium werden verworpen wegens hun hoge ontvlambaarheid en gezondheidsrisico's respectievelijk. Door de hoge kost van zilver en zilveroxide werd de zilveroxide batterij ook verworpen. De loodzuur batterij werd door de andere groep gekozen, waardoor naar nikkel batterijen werd gekeken: nikkel-ijzer, nikkel-metaalhydride en nikkel-zink. De metaalhydride batterij werkt met een metaallegering die niet aanwezig was in het labo en ook niet correct te maken is met de beschikbare tools. Er werd voor de nikkel-zink batterij gekozen omdat deze in vele aspecten superieur is tegenover de nikkel-ijzer batterij. Een belangrijk voorbeeld hiervan is de vermogensdichtheid, gedemonstreerd in Figuur 11.

Omdat het doel van dit project is om de auto voor zo lang mogelijk van energie te voorzien, is het geleverde vermogen per kilo een belangrijke parameter. Enerzijds levert de batterij niet genoeg stroom om de motor te laten draaien als het vermogen te laag wordt. Anderzijds zorgt een lichtere batterij ervoor dat de auto minder weerstand ondervindt waardoor de batterij minder stroom moet leveren. Andere voordelen voor de nikkel-zink batterij zijn zijn hogere nominale spanning (1,7 vs 1,2V), lage kost en goede prestaties bij kamertemperatuur. Twee voordelen bij de nikkel-ijzer batterij zijn goede weerstand tegen schokken (indien de batterij correct gemaakt is) en een langere levenscyclus (Linden & Reddy, 2001).

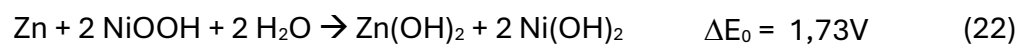


Figuur 11: Vermogensdichtheid van verschillende batterijen i.f.v. hun ontlasting. Hierbij scoort de Ni-Zn batterij opmerkelijk beter dan de Ni-Fe batterij. Bron: (Linden & Reddy, 2001).

Deze twee voordelen zijn echter niet cruciaal voor dit project, waardoor voor de nikkel-zink batterij werd gekozen. Bij deze batterij met een KOH/NaOH-oplossing als elektrolyt horen volgende halfreactievergelijkingen:



De globale reactievergelijking komt neer op:



Bij het ontladen gebeurt de reactie van links naar rechts en bij het opladen omgekeerd.

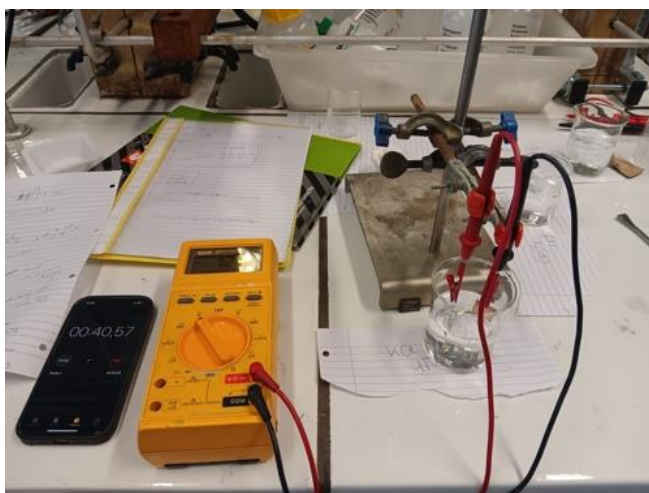
## 4. Ontwikkeling koper-zink batterij

### 4.1 Eerste elektrolytoplossing

Uit sectie 3.1 is duidelijk dat de hoogste emk optreedt wanneer Zn wordt geoxideerd aan de anode en  $\text{Cu}^{2+}$  wordt gereduceerd aan de kathode. Hiervoor werd een  $\text{CuCl}_2$ -oplossing als elektrolyt gekozen die de  $\text{Cu}^{2+}$  ionen, nodig voor de reactie, levert. De reacties die zullen plaatsvinden zijn dezelfde als vergelijkingen (17) – (19). De theoretische EMK van de cel kan berekend worden met de vergelijking van Nernst:

$$E_{\text{cel}} = 1.10 \text{ V} - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \right)$$

Specifieke omstandigheden zoals interne weerstand, leeftijd van de cel, andere chemische reacties die plaatsvinden, kunnen echter zorgen voor een afwijkende werkelijke emk. Zowel de emk als de kortsluitstroom werden gemeten met een multimeter, zoals getoond op Figuur 12.



Figuur 12 : Meetopstelling: koper- en zinkplaat in elektrolytoplossing; meting van de emk en kortsluitstroom met een multimeter

In een 1 M  $\text{CuCl}_2$ -oplossing bedraagt de gemeten emk 0,92 V. De reactie liep echter niet zoals verwacht. Aanvankelijk werd aangenomen dat de  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen op de koperelektrode zouden neerslaan, maar tijdens de tests bleek deze opstelling niet te werken als verwacht. De Cu-neerslag werd ook waargenomen op de zinkelektrode, in plaats van enkel op de koperelektrode (zie Figuur 13).



*Figuur 13 : Koperneerslag op Zn-anode*

De verklaring hiervoor is eenvoudig; zink staat rechtstreeks in contact met de  $\text{Cu}^{2+}$ -oplossing, wat ervoor zorgt dat de vrijgekomen elektronen (afkomstig van geoxideerd zink) samen met de  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen koper vormen op het zinkoppervlak. Er wordt een 'intern' circuit gevormd, wat in vergelijking met het externe circuit een veel lagere weerstand heeft. Bijgevolg zal het merendeel van de vrijgekomen elektronen 'verloren' gaan en niet gebruikt worden voor de externe belasting. Bovendien verkleint het beschikbare zinkoppervlak voor de reactie door de afzetting van koper.

Belangrijk om op te merken is dat er alsnog een deel van de elektronen door het extern circuit vloeit, wat bevestigd wordt door een meting van de kortsluitstroom. De gemeten kortsluitstroom is 9,24 mA, wat betekent dat er nog steeds een deel van de  $\text{Cu}^{2+}$ -ionen op de kathode wordt gereduceerd. Een oxidator, die zich op een elektrode afzet, mag niet in direct contact staan met de anode. Indien men gebruik wilt maken van een  $\text{CuCl}_2$ -elektrolyt, moeten beide platen in afzonderlijke cellen geplaatst worden, verbonden met een zoutbrug om de elektroneutraliteit te verzekeren. Dit verhoogt de complexiteit van de batterij, waardoor gekozen werd om verder te zoeken naar een alternatieve elektrolytoplossing, zonder  $\text{Cu}^{2+}$  ionen.

## 4.2 Zoektocht naar elektrolyten

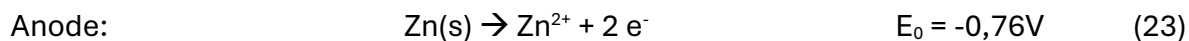
Bij het kiezen van de beste elektrolyt is het cruciaal om rekening houden met de factoren die de werking van een elektrolyt beïnvloeden. In het ideaal geval heeft een elektrochemische cel een interne weerstand van  $0 \Omega$ . Hoe hoger de geleidbaarheid van de elektrolyt, hoe lager de interne weerstand. De geleidbaarheid wordt voornamelijk bepaald door de concentratie aan ionen en hun ionische mobiliteit. Over het algemeen geldt dat een hogere ionenconcentratie leidt tot een hogere geleidbaarheid. Echter, bij zeer hoge concentraties kunnen ion-ion interacties de mobiliteit van de ionen verminderen, wat zorgt voor een lagere geleidbaarheid (Bergstrom & McCloskey, 2024) (Bergstrom & McCloskey, 2024). Daarnaast moet een goede elektrolyt chemisch stabiel zijn en mogen er geen ongewenste spontane reacties met de elektroden plaatsvinden. Ook een lage viscositeit zorgen voor betere prestaties van een elektrolyt.

Hiervoor zijn  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  en  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vanwege hun hoge geleidbaarheid uitstekende kandidaten. De functie van deze elektrolyten is voornamelijk

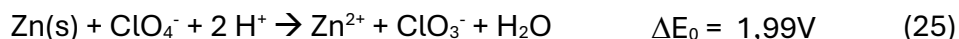
## Project leefmilieutechnologie – Batterij

ionentransport, in sommige gevallen nemen ze ook deel aan de elektrochemische reactie, zoals bijvoorbeeld de vorming van zwaveldioxide (door de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolyt). Aangezien de stroom geleverd door de cel proportioneel is met de geleiding van de elektrolyt, wordt experimenteel getest welk het meest geschikt is. Dit houdt in dat emk en kortsluitstroom zo hoog mogelijk moeten zijn. De reacties die overeenkomen met de gekozen elektrolyten worden hieronder uitgeschreven.

### Voor $\text{HClO}_4$ :



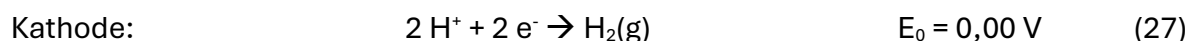
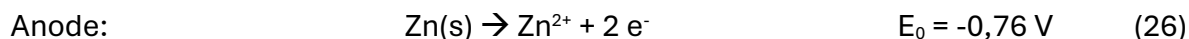
De globale reactievergelijking is dan:



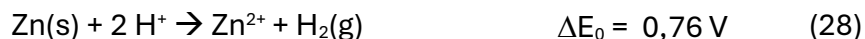
### Voor $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

Zie vergelijkingen (14) – (16).

### Voor $\text{KCl}$ :



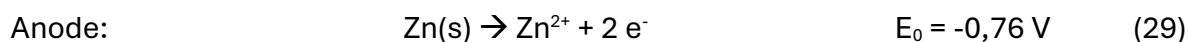
Met als globale reactievergelijking:



### Voor $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :

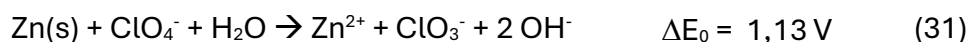
Zie vergelijkingen (26) – (28).

### Voor $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :





De globale reactievergelijking is dan:



CaCl<sub>2</sub> en Aquarius werden ook getest. CaCl<sub>2</sub> werd gekozen om het verschil met KCl te onderzoeken. De hypothese is dat CaCl<sub>2</sub> een hogere kortsluitstroom zou geven door de aanwezigheid van meer Cl<sup>-</sup> - ionen per molecule dan in KCl. Aquarius was meer een ludieke keuze en werd gekozen na het lezen van een getuigenis op het Internet waarbij Gaterode (Amerikaanse equivalent voor Aquarius) de beste resultaten gaf bij de CuZn-batterij (ACS, sd). Aquarius bevat citroenzuur, natriumchloride, kalium- en calciumfosfaten. Deze ionen zorgen voor de ionengeleiding in de elektrolyt.

Al deze elektrolyten werden gemeten met de opstelling van Figuur 12, waarbij elk elektrolyt een concentratie van 1 M had. De resultaten van de experimenten zijn uitgeschreven in Tabel 4.

Concentratie 1M	Verwachte emk (V)	Gemeten emk (V)	Kortsluitstroom (mA)
HClO <sub>4</sub>	1,99	0,830	52,00
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,93	0,97	13,98
KCl	0,76	0.805	1,80
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,76	0,803	10,14
NaClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	1,13	0,997	5,03
CuCl <sub>2</sub>	1,10	0,830	20,00
CaCl <sub>2</sub>	0,76	0,833	0,56
Aquarius	/	1,036	1,04

Tabel 4 : Resultaten verschillende elektrolyten (1 M) waarbij voor elke elektrode 4 cm<sup>2</sup> werd ondergedompeld

Uit bovenstaande experimenten (Tabel 4) is duidelijk dat de beste kandidaten voor de elektrolytoplossing H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> en AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O zijn. Hoewel CuCl<sub>2</sub> een relatief hoge kortsluitstroom (20 mA) heeft, werd deze niet gekozen omwille van de snelle afzetting op de zinkanode, zoals besproken in sectie 4.1.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en HClO<sub>4</sub> geven relatief hoge resultaten, maar HClO<sub>4</sub> zorgt voor een zwarte afzetting zinkanode die niet geïdentificeerd kon worden. Het vermoeden is dat dit het

contactoppervlak met de elektrolytoplossing zou verlagen, wat een lagere stroom zou veroorzaken. Hierdoor werd  $\text{HClO}_4$  niet gekozen.

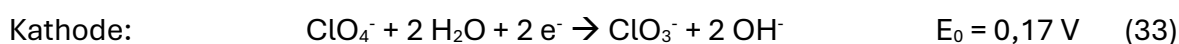
In vergelijking met  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  geeft zwavelzuur zowel een hogere spanning als stroomsterkte. De gemeten emk van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was hoger dan de verwachte. Er ontstond het vermoeden dat, in plaats van de vorming van zwaveldioxide, zuurstof werd gereduceerd tot water aan de kathode volgens volgende halfreactievergelijking:



Om dit na te gaan werd de elektrolytoplossing gedurende 15 min doorborreld met zuurstofgas. De emk van de cel steeg hierna met 0,08 V. Vermoedelijk gebeurt deze reactie in kleine mate gelijktijdig met de vorming van zwaveldioxide en draagt deze bij aan de iets hogere emk. Mogelijks is dit ook wat zorgt voor de hogere gemeten spanning bij  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  elektrolytoplossingen.

De verwachting was dat  $\text{CaCl}_2$  betere kortsluitstroom zou geven door de aanwezigheid van meer  $\text{Cl}^-$  - ionen per molecule dan in  $\text{KCl}$  bleek niet juist te zijn. Dit is vermoedelijk te wijten aan de sterkere lading van de  $\text{Ca}^{2+}$ -ionen. Door deze sterkere lading gaan deze ionen sterker met water interageren, waardoor deze minder beweeglijk zullen zijn dan  $\text{K}^+$ -ionen.

Een mogelijke reden voor de lagere spanning van  $\text{HClO}_4$  zou kunnen liggen aan de kinetiek van reactie 24 die niet gunstig is. Hierdoor bijvoorbeeld zou eerder onderstaande vergelijking plaatsvinden, waarbij de celpotentiaal 0,93 V zou bedragen, wat beter overeenkomt met de gemeten waarde, of zelfs gewoon waterstofgasontwikkeling (27).



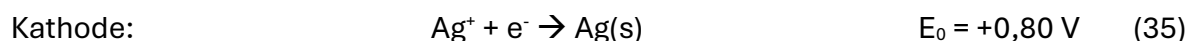
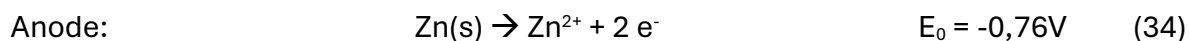
Uit deze proef blijkt dat de zink-koper cel niet in staat is om hoge spanningen en stromen te leveren zoals bijvoorbeeld de loodzuur-cel. Daarom zal in een latere sectie (4.4) een ontwerp voor serie- en parallelschakelingen besproken worden. In de volgende paragraaf zal het gebruik van  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  verder bestudeerd worden, alsook het gebruik van  $\text{AgNO}_3$  als een nieuw elektrolyt.

### 4.3 Meestbelovende elektrolyten

Naast het verder onderzoeken naar de hierboven vermelde elektrolyten, zullen ze ook getest worden in combinatie met  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . De hypothese was dat de aanwezigheid van  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zou zorgen voor een betere geleiding door de aanwezigheid van drie  $\text{Cl}^-$  - ionen per molecule. Om dezelfde concentratie aan chloorionen te bekomen, zou het mogelijk geweest zijn om  $\text{HCl}$  te gebruiken met een concentratie die 3 keer hoger ligt. Dit was geen goed idee wetende dat zuren vaak gevaarlijk zijn om mee te werken, dus was  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  een goede kandidaat.

### 4.3.1 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - NaClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O - AgNO<sub>3</sub> met en zonder 1M AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

In deze test werd AgNO<sub>3</sub> ook nog getest omwille van zijn hoge standaardpotentiaal. Wel zou het zilver, analoog aan het CuCl<sub>2</sub>, zich zowel op de koperkathode als op de zinkanode moeten afzetten. De reacties van de cel zouden de volgende moeten zijn:



De standaardpotentiaal van deze cel bedraagt 1,56 V. In Tabel 5 worden de resultaten van de metingen weergegeven.

(1M van elk elektrolyt)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	NaClO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O + AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	AgNO <sub>3</sub>	AgNO <sub>3</sub> + AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O
Emk (V)	0,929	0,660	0,997	0,760	1,04	0,71
I <sub>kortsluit</sub> (mA)	0,10	0,14	5,0	26,7	141	129

Tabel 5 : Meting stroom en emk bij vergelijking van H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O en AgNO<sub>3</sub> (1M) als elektrolyt telkens met en zonder 1M AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O

De resultaten van Tabel 5 tonen aan dat de toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O aan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de spanning verlaagt. Dit zou te wijten kunnen zijn aan de hoge lading van Al<sup>3+</sup> die sterk interageert met water en zo de interne weerstand van de cel verhoogt. De stroom ligt wel hoger bij toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Over het algemeen lijkt de toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O de prestaties van de batterij niet te verbeteren.

De combinatie van NaClO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O en AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O blijkt de verwachte spanning van de zink-koper batterij te geven waarbij H<sup>+</sup> wordt gereduceerd en Zn geoxideerd. Weeral blijkt de toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O de spanning van de cel te verlagen, maar de stroom te verhogen. In dit geval blijkt de toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O de prestaties van de batterij te verbeteren.

Bij het AgNO<sub>3</sub> daalt de spanning en stijgt de stroom na toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Echter de stijging in stroom is kleiner dan de daling in spanning waardoor de toevoeging van AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O de prestaties van de batterij verslechtert. De gemeten potentiaal bij 1 M AgNO<sub>3</sub> is echter lager dan de standaard celpotentiaal van 1,56 V. Ook werd tijdens de meting opgemerkt dat de oplossing blauw kleurde (zie Figuur 15), wat wijst op de vorming van Cu<sup>2+</sup>.

Deze lagere potentiaal en de blauwe oplossing kan verklaard worden door het plaatsvinden van twee verschillende reacties terzelfdertijd, namelijk de oxidatie van Cu en de reductie van Ag<sup>+</sup> alsook de oxidatie van Zn en de reductie van Ag<sup>+</sup>. Tijdens het experiment was ook een afzetting zichtbaar op de elektrodes, die echter in de oplossing bleef wanneer de elektrodes uit de vloeistof gehaald werden. Zoals op Figuur 14 getoond wordt, is er een merkbare afzetting die heeft plaatsgevonden op beide elektrodes. Deze afzetting verkleint ook het beschikbare oppervlak voor de reactie. Tenslotte kan nog

opgemerkt worden dat de kortsluitstroom bij dit 1 M  $\text{AgNO}_3$  zeer hoog is in vergelijking met de andere kandidaten.



Figuur 14 : Afzetting na de reactie (met 1 M  $\text{AgNO}_3$ )



Figuur 15 : Overblijfselen van de afgezette laag in de oplossing (1 M  $\text{AgNO}_3$ )

#### 4.3.2 1M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1M $\text{AgNO}_3$ in pure glycerine

Vervolgens wil men nagaan welk verschil er zou zijn indien de stoffen worden opgelost in glycerine (Figuur 16) in plaats van water. Indien de resultaten goed zijn, zou eventueel geopteerd worden voor een gelachtige elektrolyt. Eerst wordt een test uitgevoerd met 1M  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , opgelost in 80 mL glycerine. Aangezien de elektrolytoplossing met  $\text{AgNO}_3$  tot nu toe de beste resultaten gaf, werd deze ook getest, opgelost in 40 mL glycerine.

	1M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1M $\text{AgNO}_3$
Emk (V)	1,041	0,150
Kortsluitstroom (mA)	0,43 mA	0,030 mA

Tabel 6 : Spanning- en stroommeting 1M  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en 1M  $\text{AgNO}_3$ , resp. in 80mL en 40ml pure glycerine



Figuur 16 : Glycerine (CLERE, n.d.)

De spanning van 1M  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in glycerine is quasi identiek als in de waterige oplossing. De stroom is echter veel lager dan in een waterige oplossing (0,43 mA i.p.v. 5,03 mA), wat te wijten is aan het tragere ionen-transport. Voor de 1 M  $\text{AgNO}_3$  is de spanning veel lager (0,150 V i.p.v. 1,04 V), wat erop wijst dat het gebruik van glycerine als solvent de inwendige weerstand van de cel sterk verhoogt voor deze elektrolyt.

Hieruit blijkt dat het gebruik van een gelachtige elektrolyt een grote invloed heeft op de prestaties van de batterij. Omdat met een 3D-geprint omhulsel de vorm van de batterij toch zelf gekozen kan worden om de meest optimale vorm te hebben, werd besloten om met water als solvent verder te werken.

### 4.3.3 $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Naast  $\text{H}_2\text{SO}_4$  blijkt een combinatie van  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  +  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ook een goede keuze te zijn als elektrolyt voor de batterij. In deze paragraaf worden verschillende combinaties van de hoeveelheid van beide elektrolyten getest om de meest optimale verhouding te bepalen.

De verwachting is dat de reductie aan de kathode minder snel stopgezet wordt bij een hogere concentratie van  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Bovendien zou deze hogere concentratie de inwendige weerstand van de cel verkleinen waardoor de emk dichter zou aanleunen bij de theoretische waarde van 1,13 V (zie vergelijkingen 29 – 31).

De gebruikte concentraties van de elektrolyten worden weergegeven in Tabel 7. In de laatste test werd de invloed van  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  getest door deze niet te gebruiken in de oplossing. Bij elke test werd eerst de emk gemeten, waarna de kortsluitstroom gemeten werd op 0 s en 30 s na het sluiten van de stroomkring. Om de finale test het best te benaderen, werden deze tests uitgevoerd met de elektrolytoplossing in het 3D-geprinte PLA-omhulsel dat zal gebruikt worden voor de batterij (zie Figuur 17).



Figuur 17: Nieuwe meetopstelling voor finale batterij

	1M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,5M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,1M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,5M $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2M $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Emk (V)	0,8627	0,8717	0,9850	0,8100
$I_{\text{kortsluit}}$ (mA)	54,3	32,5	63,0	43,0
$I_{\text{kortsluit na 30s}}$ (mA)	23,2	11,6	7,0	16,5

Tabel 7: Spanning- en stroommeting van  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  +  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  met verschillende concentraties

De lagere concentratie (0,5 M i.p.v. 1 M)  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  blijkt de spanning van de cel minder te verlagen dan in Tabel 5. Ook de kortsluitstroom blijkt hoger te zijn.

Dit komt omdat het aluminium bij de volledige ontbinding van  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in water sterk zal interageren met de  $\text{H}_2\text{O}$ -moleculen. Hierbij zal een hydrolysereactie plaatsvinden waarbij  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en  $\text{H}^+$  zal gevormd worden.

De stijging van de emk is te verklaren door de lagere concentratie aan  $\text{H}^+$ -ionen aanwezig in de elektrolytoplossing. Door de lagere concentratie van  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zullen er minder  $\text{Al}^{3+}$ -ionen zijn die  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zouden vormen en dus ook minder  $\text{H}^+$ -ionen. Dit zou er dus voor

zorgen dat de emk dichter zou liggen bij de reactie met  $\text{ClO}_4^-$  (0,17 V) dan bij die van  $\text{H}^+$  (0,00 V).

Na alle testen werd besloten om 1M  $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  + 0,5M  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  als elektrolyt te gebruiken. Hiervoor werd gekozen omdat deze zowel één van de beste kortsluitstroom gaf als de beste kortsluitstroom na 30 s. De snelheid van de ontlading is van cruciaal belang bij dit project.

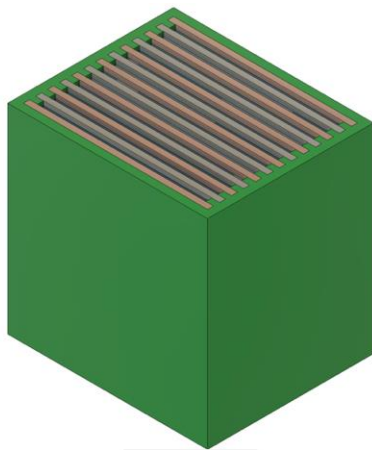
Met deze resultaten in het achterhoofd, was het tijd om de ontlaadcurves te bepalen van ons elektrolytoplossing. Hierbij werd voor de consistentie steeds enkel 2 elektrodes gebruikt (zink-anode en koper-kathode). Alvorens dit te doen, zal eerst het ontwerp van de behuizing van de batterij besproken worden.

## 4.4 Design en schakeling

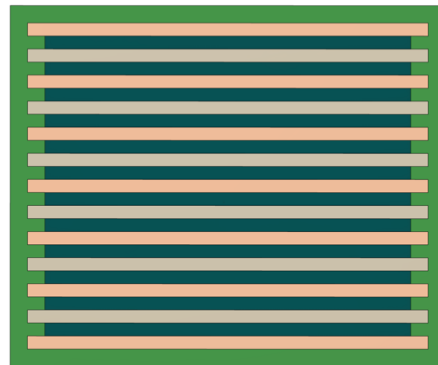
Voor het einddesign van de batterij is gekozen voor een 3D-geprint ontwerp om de elektrolyt in te gieten. Dit geeft de mogelijkheid om vele ontwerpvariabelen zelf te bepalen. In plaats van te moeten afstemmen op een standaard behuizing (beschikbare maatbekers, cilindervormige potjes,...), kan men de behuizing zo kiezen dat deze aan alle eisen van de optimale batterij voldoet. Ook worden hiermee de beperkingen bij het kiezen van de hoeveelheid elektrolyt, de afmetingen en geometrie van de elektrodes, beperkt.

De beschikbare printer gebruikt PLA filament. Om zeker te zijn dat deze bestand is tegen sterke zuren en basen werden drie PLA proefstukken ondergedompeld in oplossingen met pH 1, 7 en 14. Twee weken later waren de oppervlakken van de proefstukken onaangetast, wat aangeeft dat PLA een veilige keuze is voor het testen van prototypes. Indien overgegaan zou worden naar commerciële productie, zou wel een ander sterker materiaal gekozen worden.

Een cel (Figuur 181818) bestaat uit afwisselende koper- en zinkplaten, ondergedompeld in een elektrolytoplossing. Alle koperplaten zijn doorverbonden en vormen de positieve pool van de batterij, de doorverbonden zinkplaten zorgen voor de negatieve pool. Bijgevolg is de cel equivalent met een reeks cellen die een enkele koper- en zinkplaat bevatten en parallel verbonden zijn. Indien men de opeenvolgende koper- en zinkplaten zou verbinden met elkaar, zou de batterij worden kortgesloten en zijn werking verliezen. De platen worden dicht op elkaar geplaatst om de interne weerstand van de batterij te minimaliseren en stroom te maximaliseren.

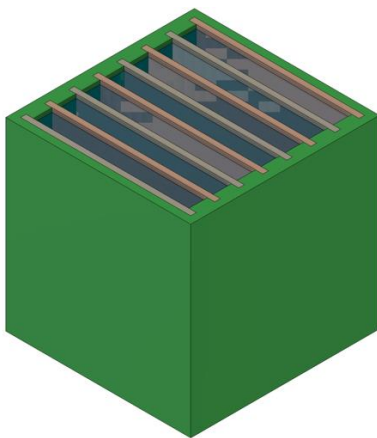


Figuur 1818: Prototype hoekaanzicht

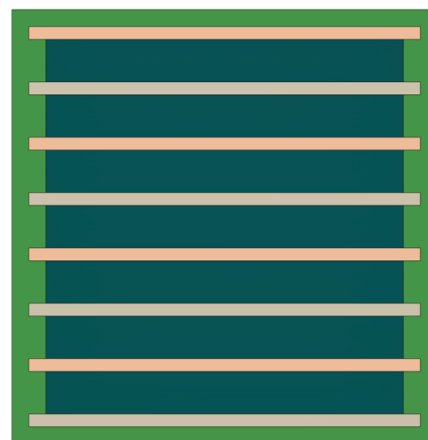


Figuur 1919: Prototype bovenaanzicht

Omdat de elektrolyt het limiterend reagens is in deze batterij werd besloten om voor het definitieve design minder platen (van 13 naar 8) te gebruiken en ze verder uit elkaar te plaatsen. Bijgevolg kan er in het einddesign (Figuur 2020) meer elektrolyt gebruikt worden, wat de batterijcapaciteit verhoogt. Aangezien het totale volume ingenomen door de batterij niet wijzigt en de massadichtheid van de metalen platen 7 a 9 keer hoger ligt dan water ( $7.140$  en  $8.960 \text{ kg/m}^3$  versus  $1.000 \text{ kg/m}^3$  voor water (Engineers Edge, sd)), zal dit einddesign lichter zijn en de actieradius van het autootje verhogen.



Figuur 2020: Einddesign hoekaanzicht

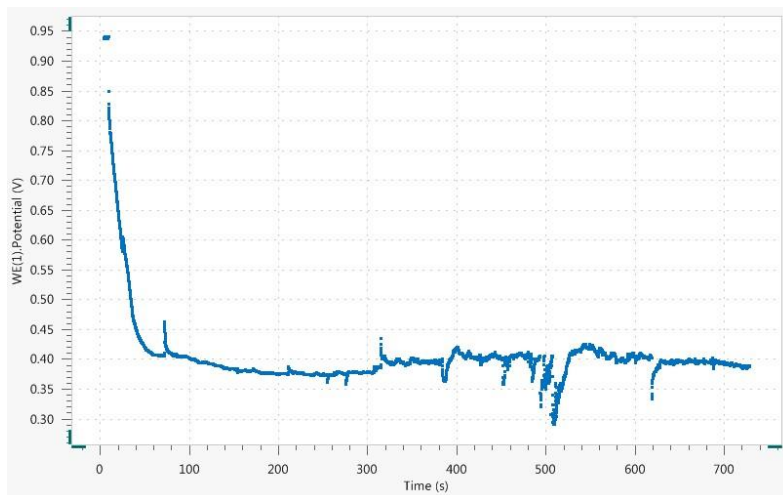


Figuur 2121: Einddesign bovenaanzicht

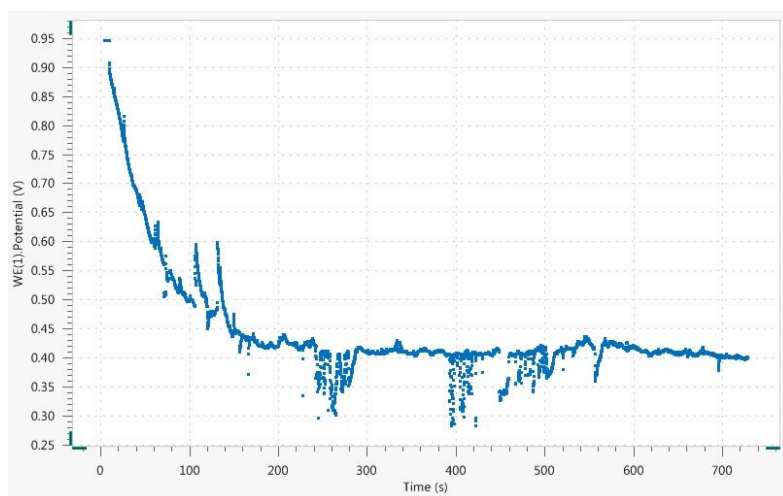
## 4.5 Finale test

Tot nu toe werd nog niet éénduidig gekozen welke elektrolytoplossing gebruikt ging worden voor de CuZn batterij. Voor de finale keuze werd een ontladingscurve van de verschillende elektrolytoplossingen bepaald. De kandidaten voor de finale batterij zijn:  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ,  $1 \text{ M NaClO}_4$ ,  $2 \text{ M NaClO}_4$  en  $1 \text{ M AgNO}_3$ . De ontlading van de batterijen vond steeds plaats aan een ontladinssnelheid van  $5 \text{ mA}$ .

## Project leefmilieutechnologie – Batterij

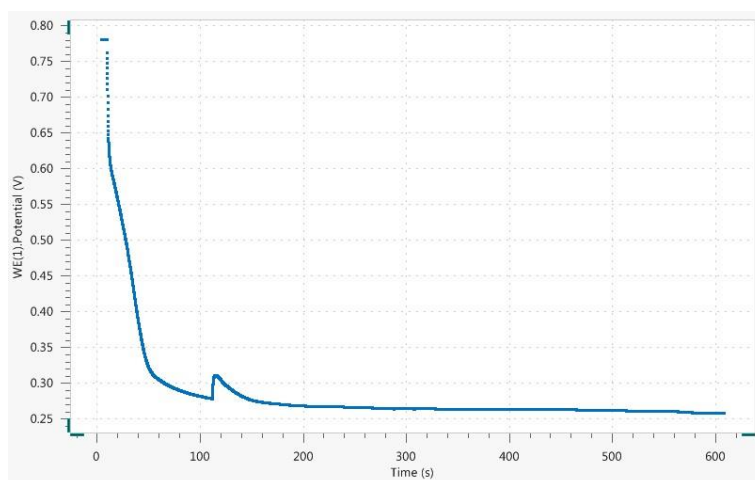


Grafiek 1: Ontlading op 5 mA met 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$



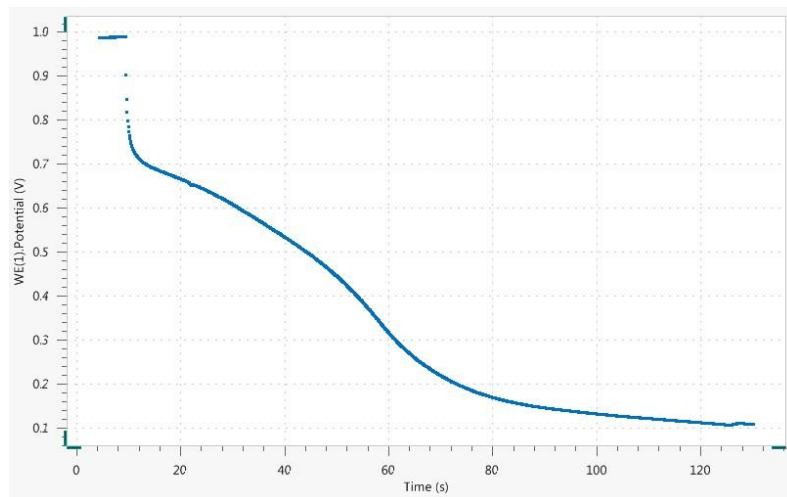
Grafiek 2: Ontlading op 5mA met 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Hieruit is duidelijk dat de ontleding veel trager gebeurt met 2 M zwavelzuur (Grafiek 2) dan met 1 M (Grafiek 1). De logische keuze zou zijn om 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  te kiezen over de 1 M, maar experimenteel werd ondervonden dat de gasvorming te hevig was. Verder vonden de assistenten dit te gevaarlijk voor dit project, waardoor voor  $\text{NaClO}_4$  werd gekozen.



Grafiek 3: Ontlading op 5 mA met 1 M  $\text{NaClO}_4$

## Project leefmilieutechnologie – Batterij



Grafiek 4 : Ontlading op 5 mA met 2 M  $\text{NaClO}_4$

Men kan in Grafiek 3 en Grafiek 4 zien dat er langer een hogere spanning verkregen wordt met 1 M elektrolyt tijdens de ontlading. Dit zou verklaard kunnen worden door een minder hevige reactie met 1 M, waardoor de elektrodes minder aangetast worden. Dit zorgt er dus voor dat er nog genoeg oppervlakte aan de elektrodes overblijft om mee te doen aan de reacties. Op Grafiek 4 is te zien dat de batterij na 120 s al praktisch leeg was. Ondanks de veelbelovende emk en gemeten kortsluitstromen, wordt de  $\text{NaClO}_4$  elektrolyt niet gekozen. Hierdoor is er gekozen voor het alternatief, de  $\text{AgNO}_3$  elektrolyt.



Grafiek 5: Ontlading op 5 mA met 1 M  $\text{AgNO}_3$

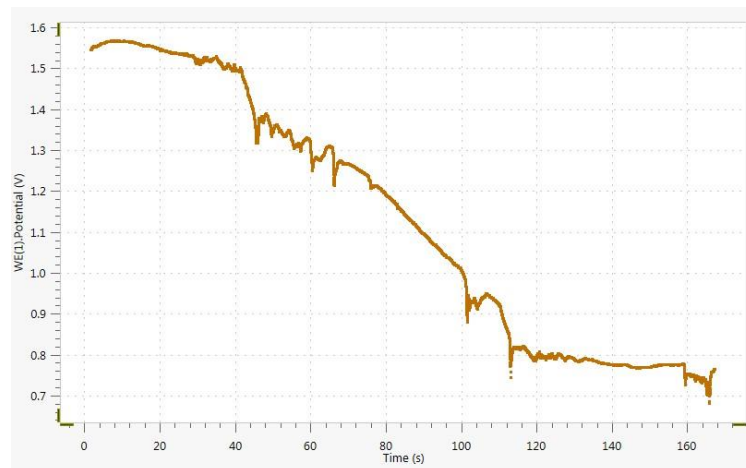
Met de bekomen resultaten werd besloten om  $\text{AgNO}_3$  als elektrolyt te gebruiken. De 'ruis' op Grafiek 5 kan verklaard worden door de hevige gasontwikkeling die een significante invloed heeft op het beschikbare zinkoppervlak voor de oxidatiereactie. De stijging van de potentiaal na 340 s zou erop kunnen wijzen dat er vanaf dan ook een andere reactie plaatsvindt, maar deze kon echter niet geïdentificeerd worden. Het risico met  $\text{AgNO}_3$  is de neerslagvorming die rechtstreeks plaatsvindt aan de Zn-anode. Dit zou mogelijks voor een kortsluiting van de batterij kunnen zorgen.

Het design (zie Figuur 2020) die voor de CuZn batterij werd geprint, was redelijk zwaar (er was geen balans beschikbaar voor grotere gewichten) wanneer deze gevuld was met de metalen platen en de elektrolyt. Hierdoor werd besloten om een simulatie uit te voeren

## Project leefmilieutechnologie – Batterij

waarbij het gewicht van de batterij op het autootje werd gelegd en deze werd gevoed door een 1,2V AA-alkaline batterij. De batterij was echter niet in staat om voldoende stroom te leveren aan de motoren om de auto te laten rijden.

Daardoor werd gekozen om enkel een ontlaadcurve te maken voor de CuZn batterij i.p.v. het autootje te laten rijden. Beide opties zouden niet kunnen, omdat de elektrodes na het ontladen niet meer herbruikbaar zijn. Hiermee hebben we dus een ontladingscurve van de CuZn – batterij waarbij zowel werd gebruik gemaakt van serie- als parallelschakelingen. De ontlaadcurve is te zien in Grafiek 6.



Grafiek 6: Ontlaadcurve finale CuZn batterij

De reactie geraakt tot bijna 1,6V dankzij het gebruik van een serieschakeling van twee cellen. Door de hevige gasvorming op de platen werd uit veiligheidsredenen besloten om de meting stop te zetten. De snelle zilverneerslag vorming zorgde vermoedelijk voor interne kortsluitingen (zie Figuur 22) waarbij de koper en zinkplaten rechtstreeks in contact kwamen en er stroom vloeide door het geleidend zilver. Omdat de batterij toch een zekere spanning behield (zie Grafiek 6), wordt aangenomen dat de weerstand van het inwendige circuit van dezelfde grootte-orde is als die van de uitwendige belasting. Hierdoor zou de stroom nog steeds zowel door het inwendige als uitwendige circuit stromen.



Figuur 22 : Neerslag die kortsluiting heeft veroorzaakt

## 4.6 Conclusie ZnCu batterij

Na het testen van verschillende elektrolyten en het vergelijken van de emk en stroom werd er voor een zilvernitraat elektrolyt gekozen op basis van de theorie. In de praktijk is deze batterij echter niet zo bruikbaar; door de vorming van neerslag ontstaan er kortsluitingen in het circuit wanneer de platen te dicht bij elkaar gesplaatst worden, waardoor spanning van de batterij snel zakt. Hierdoor wordt niet de volledige capaciteit van de batterij benut en is deze na een paar minuten ontladen al onbruikbaar.

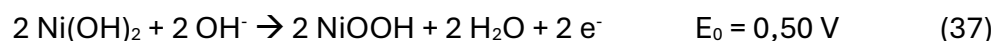
Zwavelzuur als elektrolyt presteert het beste, maar brengt meer veiligheidsrisico's met zich mee. Indien er een manier kan gevonden worden om een vloeistof- en zuurdicht omhulsel te maken voor de batterij is deze een goede kandidaat voor dit project. Men moet echter nog opletten voor de vorming van gevaarlijke gassen die in een gesloten omhulsel voor een groot ontploffingsgevaar zorgen.

## 5. Ontwikkeling nikkel-zink batterij

Om een nikkel-zink batterij te maken, zijn er twee verschillende aanpakken mogelijk: starten met een opgeladen batterij, of met een ontladen batterij. Aangezien een zink electrode beschikbaar was, en makkelijk verkrijgbaar is, werd aanvankelijk besloten om te starten met een opgeladen batterij en de nikkeloxyhydroxide electrode te synthetiseren. In de volgende paragraaf wordt een eerste aanpak hiervoor besproken, die gebaseerd is op directe elektrolyse van een nikkelplaat (Hamdan, Riyanto, & Othman, 2013). Deze techniek werd verkozen omdat dit rechtstreeks NiOOH synthetiseert op de buitenkant van de nikkelplaat. Andere gevonden technieken synthetiseerden telkens NiOOH in poedervorm, waarna nog een manier gevonden moest worden om deze op een elektrode vast te hechten.

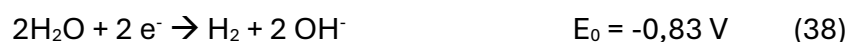
### 5.1 Elektrolyse een nikkelplaat tot NiOOH

In de hierboven vermelde paper wordt een nikkelplaat geoxideerd tot NiOOH. In deze paper werden zowel platinum, goud, zilver en koper als tegenelektrode gebruikt, waarvan platinum de beste keuze bleek te zijn. Als elektrolytoplossing werd een 0,1 M KOH-oplossing gebruikt en het aangelegde potentiaalverschil bedroeg 30 V. Zowel voor als tijdens de elektrolyse werd stikstofgas in de cel aangevoerd om alle zuurstof te elimineren. Na 6 uur elektrolyse werd volgens de paper NiOOH bekomen met een hoge zuiverheid. Tijdens de elektrolyse zouden volgende reacties aan de anode plaatsvinden:



De paper geeft geen informatie over de reactie die plaatsvindt aan de kathode. Wel werd er opgemerkt dat er een hevige gasontwikkeling plaatsvond gedurende de elektrolyse. Dit gas werd dan genalyseerd, zonder de methode te vermelden, en zou geen waterstofgas of zuurstofgas zijn. De hypothese die in de paper naar voren wordt geschoven is dat dit gas waterdamp zou zijn, dat zou verdampen t.g.v. het hoge potentiaalverschil en de bijhorende warmteontwikkeling.

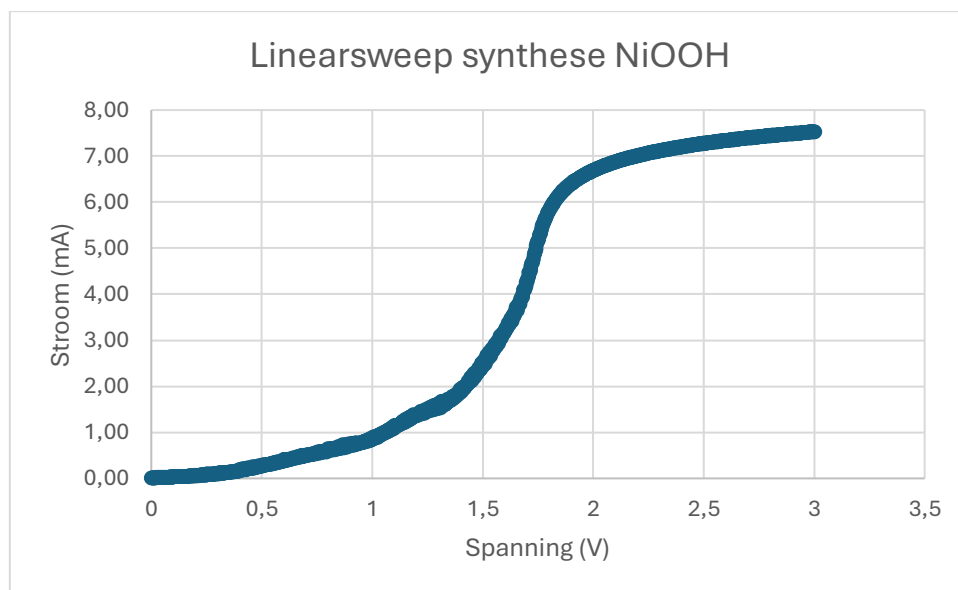
Deze hypothese lijkt ons echter onjuist, omdat verdamping een oppervlakteverschijnsel is en niet als gasontwikkeling wordt waargenomen. Bovendien lijkt de meest plausibele reactie die aan de kathode zou plaatsvinden, waterstofgasontwikkeling te bevatten, wat de hevige gastonwikkeling zou kunnen verklaren. Ons vermoeden is dat volgende reactie plaatsvindt aan de kathode:



Indien dit inderdaad de reactie is die plaatsvindt aan de kathode, dan is het minimale potentiaalverschil vereist om de eerste reactie te laten plaatsvinden 0,12 V en 1,33 V voor

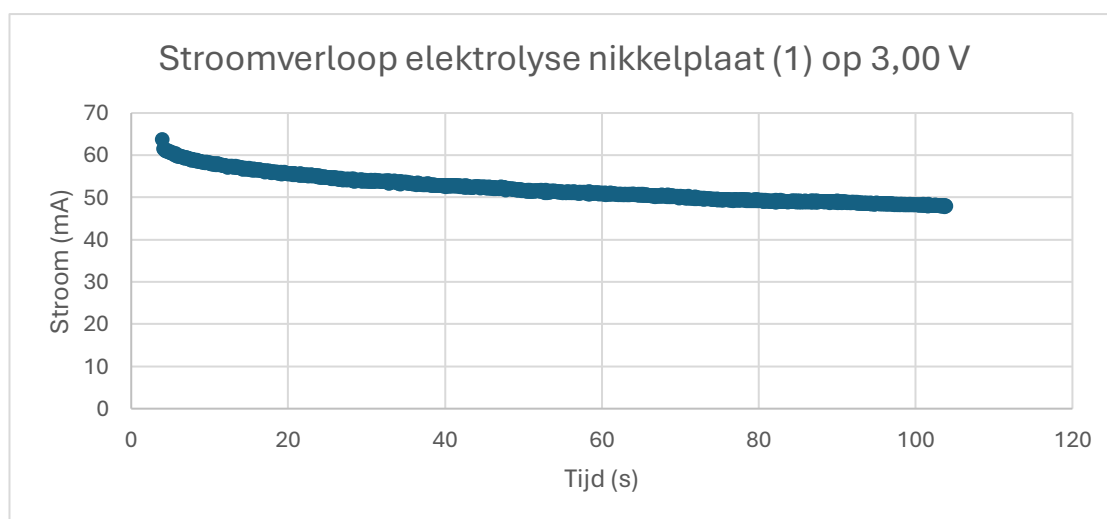
de tweede reactie. Net zoals in de paper werd voor onze opstelling ook stikstofgas in de elektrolytoplossing aangevoerd met een stikstofgasfles om oxidevorming van nikkel te voorkomen. Voor de elektrolyt werd een KOH-oplossing van 0,1 M gebruikt en voor de kathode een poreuze platinelektrode.

Alvorens de elektrolyse te starten, werd een linearsweep uitgevoerd met een potentiostaat, zoals getoond op Grafiek 7, om de kinetiek van de reacties te bepalen. Om veiligheidsredenen werd besloten om dit tot 3,00 V uit te voeren, om hevige waterstofgasontwikkeling te vermijden.

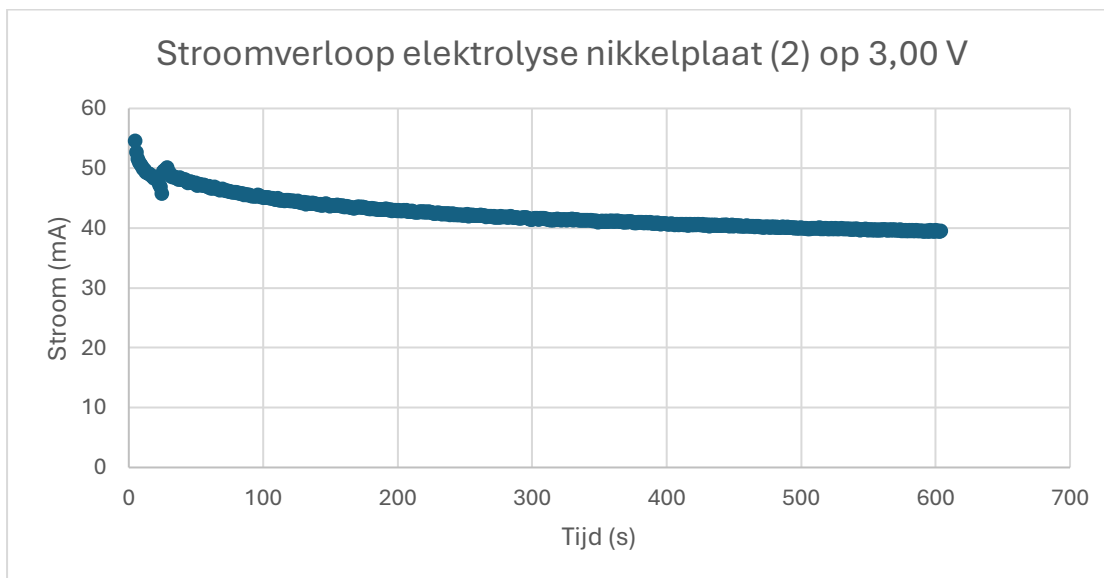


Grafiek 7: Linearsweep van nikkelplaat en platinelektrode

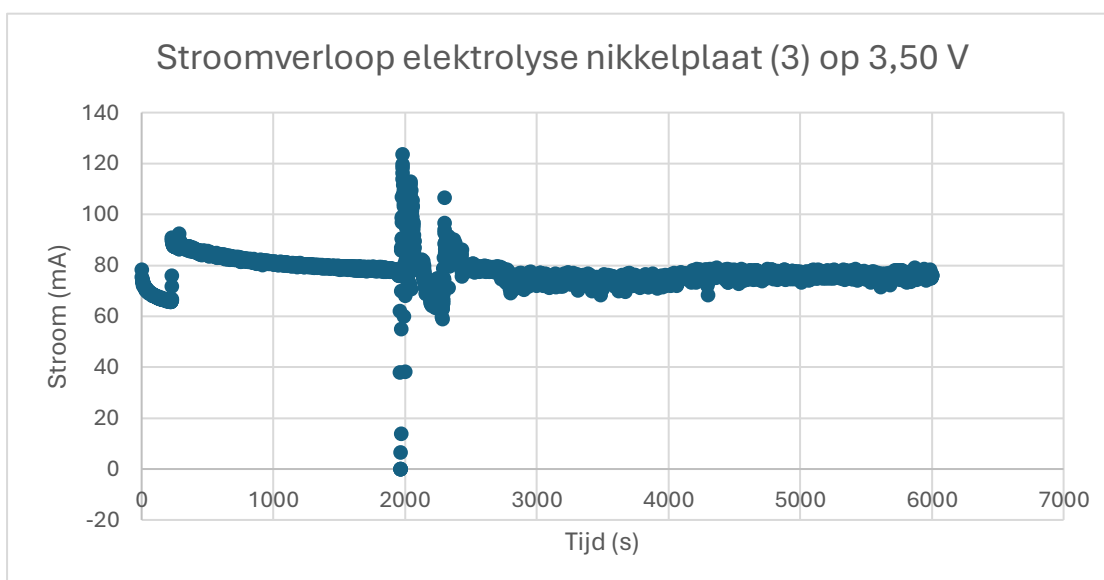
Al bij een zeer lage spanning vindt er een reactie plaats, die vermoedelijk de eerste stap is. Rond een spanning van 1,33 V is er een kleine bult zichtbaar, die op het verloop van de tweede reactie zou kunnen wijzen. Omdat deze curve geen aanwijzing geeft op het verloop van parasitaire reacties bij spanningen tot 3,00 V, werd besloten om de elektrolyse van de nikkelplaat uit te voeren met een potentiaalverschil van 3,00 V. Op Grafiek 8 t.e.m. Grafiek 9 wordt het stroomverloop tijdens de elektrolyse weergegeven.



Grafiek 8: Stroom i.f.v. tijd van elektrolyse nikkelplaat tot NiOOH (1) op 3,00 V



Grafiek 9: Stroom i.f.v. tijd van elektrolyse nikkelplaat tot NiOOH (2) op 3,00 V



Grafiek 10: Stroom i.f.v. tijd van elektrolyse nikkelplaat tot NiOOH (3) op 3,50 V

Om te beginnen werd de nikkelplaat gedurende 100 s geoxideerd om na te gaan dat alles goed verliep (Grafiek 8). De stroom was hierbij een factor 10 groter dan tijdens de linearsweep, wat pas achteraf tijdens de dataverwerking opgemerkt werd en echter niet verklaard kan worden. De opstelling bleef tussen beide proeven onveranderd.

Omdat alles, met uitzondering van de hogere stroom die toen niet werd opgemerkt, goed was verlopen, werd dezelfde proef opnieuw uitgevoerd voor 10 min (Grafiek 9). De piek rond 30 s is te verklaren door de buis van de stikstofgas toevoer die in de elektrolyt verplaatst werd. Na deze proef kon echter nog steeds geen visuele verandering van de werkelektrode opgemerkt worden, hoewel het tussenproduct  $\text{Ni(OH)}_2$  groen en het eindproduct NiOOH zwart is. Aan de platinelektrode vond gasontwikkeling plaats, wat erop wijst dat er daar inderdaad waterstofgasontwikkeling plaatsvond, en reactie (38) inderdaad plaatsvindt.

Omdat er nog steeds geen visuele verandering van de werkelektrode kon waargenomen worden, werd er opnieuw een linearsweep uitgevoerd, ditmaal tot 3,50 V. De curve gaf geen indicatie dat er tussen 3,00 V en 3,50 V andere reacties opstarten. Daarom werd besloten om een nieuwe elektrolyse van 100 min uit te voeren op 3,50 V (Grafiek 10) om de reactiesnelheid te verhogen, wat inderdaad het geval was (zie hogere stroom op Grafiek 10).

De plotse verhoging van de stroom rond 300 s en rond 2300 s zijn te wijten aan een plotse verhoging van het debit van de stikstofgas doorheen het elektrolyt. Het gebruikte stikstofgas was afkomstig van een stikstoffles die bijna leeg was, waardoor de het debit stikstofgas afnam doorheen de tijd. Op 300 en 2300 s was het debit sterk verzwakt waarop besloten werd om het ventiel van de stikstoffles verder te openen. De piek op 2000 s en de hogere ruis op de metingen erna kan verklaard worden door de toevoeging van een magneetroerder aan onze opstelling. De bedoeling hiervan was om de geleidbaarheid van het elektrolyt te verhogen.



Figuur 23: Nikkelelektrode na elektrolyse van 100 min op 3,5 V

Zoals zichtbaar is op Figuur 23, werd het zwarte eindproduct  $\text{NiOOH}$  niet gesynthetiseerd. Daarentegen zijn er twee plekken (links beneden en midden-rechts beneden) te zien waar er wel degelijk een reactie heeft plaatsgevonden. De verticale krassen op het plaatje zijn het gevolg van het schuren van het nikkelplaatje voorafgaande de elektrolyse om het contactoppervlak ervan te verhogen en zo de snelheid waaraan de reactie plaatsvindt te verhogen.

Na de derde elektrolyse viel op dat de platinelektrode een gele glanzende kleur had. Dit wijst op de afzetting van nikkel. Hierdoor wordt vermoed dat  $\text{Ni}$  tot  $\text{Ni}^{2+}$  werd geoxideerd op de anode en  $\text{Ni}^{2+}$  uit de oplossing werd gereduceerd tot  $\text{Ni}$  op de kathode. Het uitvoeren van een linearsweep meteen na de laatste elektrolyse, zou meer inzicht hebben kunnen geven over een mogelijks verschillend reactieverloop t.o.v. Grafiek 7, maar dit werd slechts tijdens de data-analyse achteraf bedacht.

De oxidatie van  $\text{Ni}$  tot  $\text{Ni}^{2+}$  heeft een standaardpotentiaal van -0,26 V. Deze reactie kan dus pas plaatsvinden vanaf een potentiaal van 0,57 V. Deze potentiaal is lager dan de 0,12 V die nodig is om  $\text{Ni}$  te oxideren tot  $\text{Ni(OH)}_2$ . In de volgende paragraaf zal onderzocht

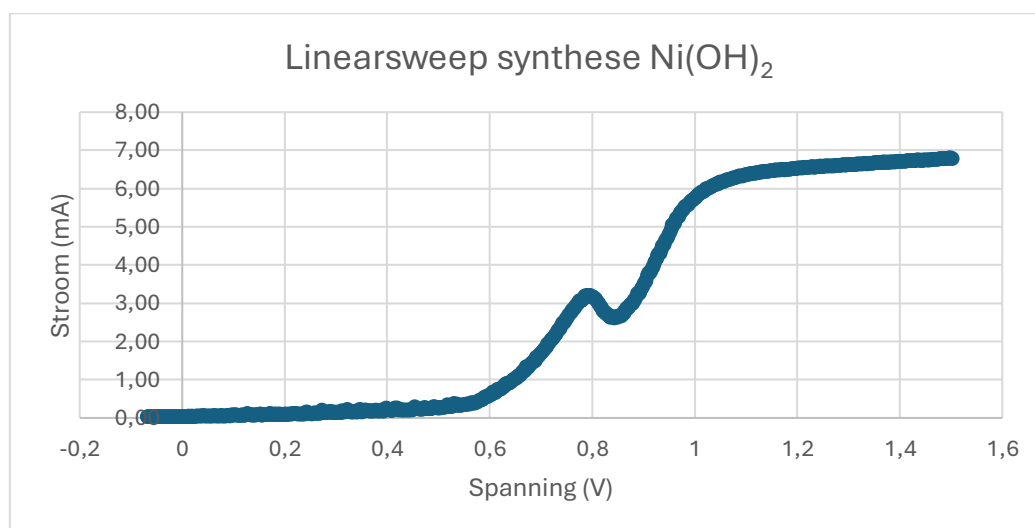
worden of het mogelijk/haalbaar is om de nikkelplaat te oxideren tot  $\text{Ni(OH)}_2$  bij een lagere potentiaal, waarna deze plaat in een tweede stap verder geoxideerd wordt tot  $\text{NiOOH}$  met een hogere potentiaal. In deze tweede stap zou de oxidatie van  $\text{Ni}$  tot  $\text{Ni}^{2+}$  niet voorkomen omdat het volledige oppervlak van het plaatje al bedekt is met  $\text{Ni(OH)}_2$ .

## 5.2 Elektrolyse van een nikkelplaat tot $\text{Ni(OH)}_2$

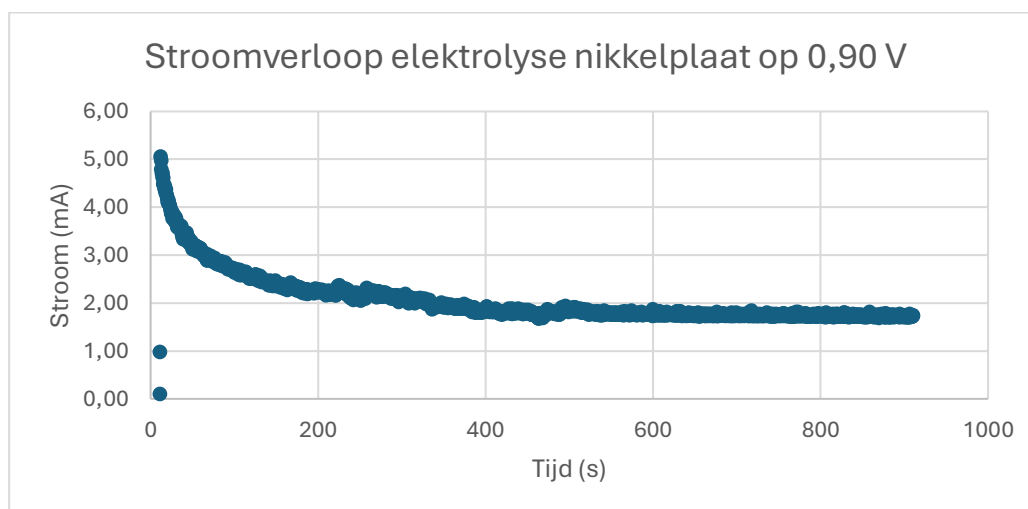
Voor deze proef werd dezelfde opstelling gebruikt als hierboven: een nikkelplaat als anode, een poreuze platinelektrode als kathode, een 0,1 M KOH-oplossing, stikstofgastoevoer in de elektrolyt vooraf en tijdens de elektrolyse om vorming van nikkeloxyde te voorkomen en een magnetische roerder voor een betere elektrolytgeleiding.

De elektrolyse werd driemaal uitgevoerd, tweemaal gedurende 15 min en daarna eenmaal 90 min op respectievelijk 0,9 V, 0,8 V en 0,79 V. Voor elke elektrolyse werd een linearsweep uitgevoerd met de potentiostaat om de kinetiek van de reacties te bestuderen. Op basis hiervan werd de aangelegde spanning tijdens de elektrolyse bepaald.

Op Grafiek 11 wordt de linearsweep getoond na de eerste elektrolyse van 15 min. Hierbij zien we duidelijk een maximum t.h.v. 0,8 V. Bij de eerste linearsweep was deze piek veel minder uitgesproken en bevond deze zich t.h.v. 0,9 V. Ook bevond de eerste steile stijging van de stroom net voor 0,6 V zich bij een lagere spanning (rond 0,5 V). Deze sterke stijging van de stroom is dus niet te wijten zijn aan de oxidatie van  $\text{Ni}$  tot  $\text{Ni}^{2+}$ , die waarschijnlijk pas op gang komt na het lokaal maximum. Het stroomverloop van de eerste elektrolyse wordt weergegeven op Grafiek 11.



Grafiek 11: Linearsweep van nikkelplaat en platinelektrode na 15 min elektrolyse op 0,90 V



Grafiek 12: Stroom i.f.v. tijd van elektrolyse nikkelplaat tot  $\text{Ni(OH)}_2$  op 0,90 V

Na deze drie elektrolyses werd echter geen visueel verschil aan de werkelektrode opgemerkt. In de oplossing waren enkele kleine groene korrels zichtbaar. Er wordt aangenomen dat deze korrels  $\text{Ni(OH)}_2$  zijn vanwege de groene kleur. Dit zou betekenen dat er effectief  $\text{Ni(OH)}_2$  gesynthetiseerd werd, maar dat deze in de oplossing terecht kwam. Deze methode lijkt dus geen directe nikkelhydroxidelaag te vormen op de buitenkant van de nikkelplaat.

In de volgende paragraaf wordt een nieuwe methode besproken voor de synthese van de nikkeloxyhydroxide-elektrode. De aanpak van de paper wordt volledig achterwege gelaten, daar deze niet blijkt te werken bij lagere potentialen. Hogere potentialen (zoals 30 V in de paper) worden uitgesloten wegens veiligheidsoverwegingen.

### 5.3 Smelten $\text{Ni(OH)}_2$ -poeder op Al-plaat

Omdat nikkelhydroxide een laag smeltpunt bezit, namelijk 230 °C (Wikipedia contributors, 2024), werd geprobeerd om het poeder te smelten op een aluminiumplaat. De redenering is dat wanneer het nikkelhydroxide terug zou stollen, deze een homogene en vaste laag zou vormen op de aluminiumplaat en zo een nikkelhydroxide-elektrode gemaakt kon worden. Deze elektrode zou nadien via elektrolyse omgezet kunnen worden tot nikkeloxyhydroxide.

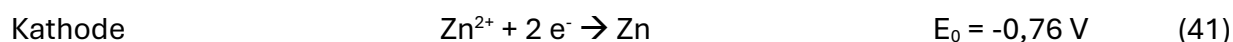
De aluminiumplaat met nikkelhydroxidepoeder werd gedurende 30 min op 250 °C opgewarmd en nadien afgekoeld. Het resultaat was echter een zwarte poeder, nikkeloxide. Volgende reactie heeft plaatsgevonden tijdens het opwarmen:



In volgende paragraaf wordt een andere methode besproken om een nikkelhydroxide-elektrode te maken. Via elektrolyse kan deze dan omgezet worden in nikkeloxyhydroxide.

## 5.4 Elektrolyse van Ni(OH)<sub>2</sub>-poeder tot NiOOH-poeder

In deze paragraaf zal gebruik gemaakt worden van geleidende tape om nikkelhydroxidepoeder vast te kleven op een koperplaat. Als tegenelektrode werd een zinkelektrode gebruikt. Aan het elektrolyt werden KOH en ZnCl<sub>2</sub> toegevoegd om volgende halfreacties mogelijk te maken:



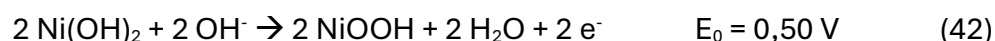
Het standaardpotentiaalverschil van dit redoxpaar is -1,26 V. De massa Ni(OH)<sub>2</sub> die vastgekleefd werd op het koperplaatje bedraagt 345 mg. De minimumhoeveelheid KOH en ZnCl<sub>2</sub> nodig om al het Ni(OH)<sub>2</sub> om te zetten bedraagt dan respectievelijk 209 mg en 254 mg. Om de kinetiek te bevorderen werden telkens hogere hoeveelheden gebruikt, namelijk 368 mg KOH en 507 mg Ni(OH)<sub>2</sub>.

Weeral werd een linearsweep uitgevoerd, waaruit een spanning van 1,50 V werd gekozen voor de elektrolyse. De elektrolyse werd in totaal 25 min lang uitgevoerd. De vorming van NiOOH op de werkelektrode was moeilijk zichtbaar daar de tape ook zwart was. Na de elektrolyse werd opgemerkt dat de hoeveelheid poeder op de tape al sterk verminderd, en dus losgekomen was.

Aangezien het doel is om een secundaire batterij te maken, werd besloten om deze methode achterwege te laten. De batterij zou immers een zeer korte levensduur hebben door het Ni(OH)<sub>2</sub> en/of NiOOH dat loskomt van de tape en in de oplossing terecht komt. Tijdens het weggieten van de elektrolytoplossing werden zwarte korrels als residu opgemerkt, want erop wijst dat er effectief NiOOH werd gesynthetiseerd en in de oplossing terechtgekomen is.

## 5.5 Synthese van een NiOOH pasta

In deze paragraaf zal getracht worden een NiOOH pasta te maken, gebaseerd op de paper van (Pan, Sun, Wan, Wang, & Liu, 2005). Hiervoor wordt er allereerst NiOOH-poeder gesynthetiseerd, wat mogelijk is door nikkelhydroxide te mengen in een natriumhypochlorietoplossing. Deze reactie gebeurt spontaan, en volgt volgende halfreactievergelijkingen:



Omdat er geen NaClO aanwezig was in het labo, werd gebruik gemaakt van bleekwater, dat deze stof in lage concentratie bevat ( $< 5\%$ , het etiket vermeldde niet of dit een gewichts-, volume- of molpercentage is). Indien dit een gewichtspercentage is, dan kan er voor elke 100 ml bleekwater 6 g  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  omgevormd worden tot  $\text{NiOOH}$ . Daarom werd maximaal 5 g  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  gebruikt per 100 ml bleekwater.

Eens het  $\text{NiOOH}$  gevormd is, kan het gescheiden worden van de NaCl-oplossing door filtratie. Vervolgens wordt het  $\text{NiOOH}$ -poeder gedroogd in een oven op  $50\text{ }^\circ\text{C}$  gedurende 20 min. Deze temperatuur werd laag gekozen om vorming van  $\text{NiO}$  te vermijden.

Door de lage geleidbaarheid van  $\text{NiOOH}$ , wordt grafiet (10 % van de massa van  $\text{NiOOH}$ ) toegevoegd. Beide stoffen worden gemengd en gemalen met een stamper. Vervolgens wordt een polytetrafluorethyleenoplossing (60 wt%), dat een inerte organische verbinding is, gebruikt als bindmiddel om er een pasta van te maken, zodat deze een aandeel van ongeveer 5 wt% heeft in het mengsel.

De pasta wordt hierna vastgemaakt aan een koperplaat, die gekozen werd omwille van zijn hoge geleidbaarheid en omdat deze niet zou reageren tijdens het laden of ontladen van de batterij. Bij voorkeur zou een poreuze elektrode hiervoor gebruikt worden, maar dit was echter niet beschikbaar. Nadien wordt de pasta samengedrukt door een aluminiumplaat op de pasta te plaatsen en op deze plaat te slaan met een hamer. Deze laatste stap zou beter uitgevoerd worden met een drukpers, maar dit apparaat was niet aanwezig in het labo.

De eerste geproduceerde elektrode werd volledig omgeven door de  $\text{NiOOH}$ -pasta, zoals getoond op Figuur 24. Wanneer deze echter geplaatst werd in een 1 M KOH oplossing en verbonden werd met een zinkelektrode, bedroeg de emk van de cel slechts 1,24 V, wat significant lager is dan de theoretisch verwachte spanning van 1,73 V. De lage spanning kan verklaard worden door de slechte geleidbaarheid van de pasta die de interne weerstand van de batterij verhoogt. Deze hypothese werd bevestigd door een nieuwe elektrode te maken waarbij de uitwendige stroomkring rechtstreeks verbonden werd met de koperplaat, zoals getoond op Figuur 25. Dezelfde opstelling, maar met de nieuwe  $\text{NiOOH}$ -elektrode, had een emk van 1,79 V. Deze emk is hoger dan de theoretisch verwachte emk verkregen met de vergelijking van Nernst, die 1,73 V bedraagt wat echter niet verklaard kan worden.

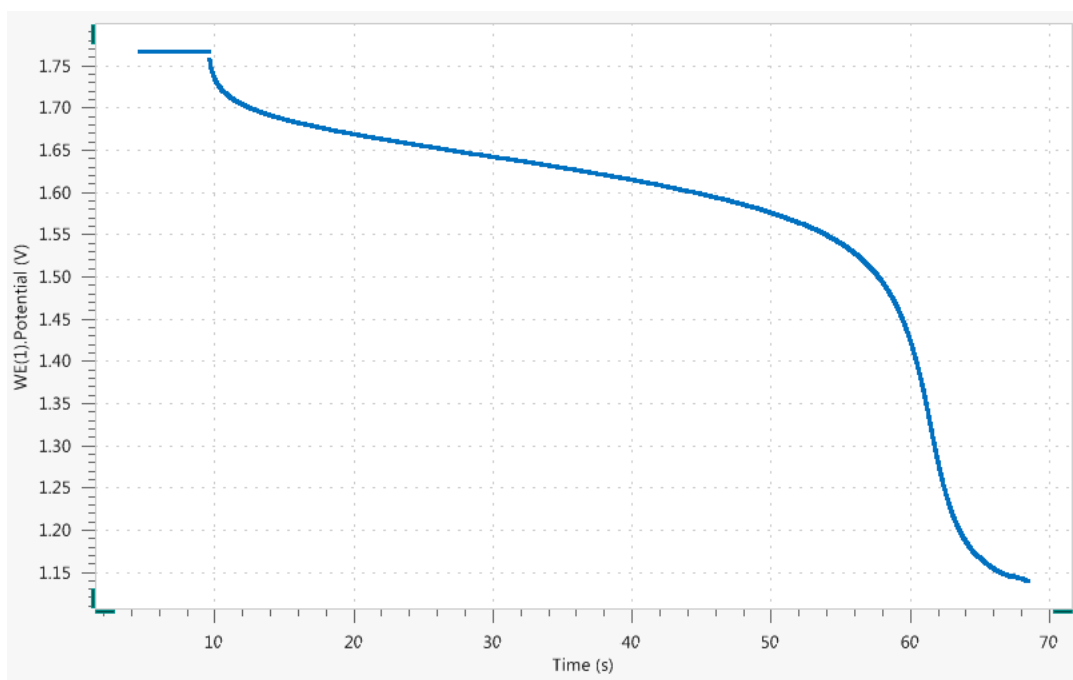


Figuur 24: NiOOH pasta rond koperen plaat



Figuur 25: NiOOH-elektrode (links) waarbij de uitwendige stroomkring rechtstreeks verbonden is met de koperplaat

Met deze nieuwe elektrode werd een eerst werkend prototype van een NiZn batterij gemaakt waarvan de ontlaadcurve in Grafiek 13 wordt weergegeven. In de volgende paragraaf zullen verschillende optimalisaties besproken worden om de batterij te verbeteren.



Grafiek 13: Ontlaadcurve eerste prototype NiZn batterij aan 3 mA

## 5.6 Optimalisaties NiZn batterij

Een vreemd fenomeen dat bij het prototype van de batterij werd opgemerkt, is dat deze meermaals na elkaar ‘ontladen’ kon worden. Hiermee wordt bedoeld dat de batterij kon ontladen zoals in Grafiek 13, maar als de batterij enkele minuten lang onaangeroerd in de elektrolytoplossing bleef en de batterij opnieuw ontladen werd, dezelfde curve verkregen werd.

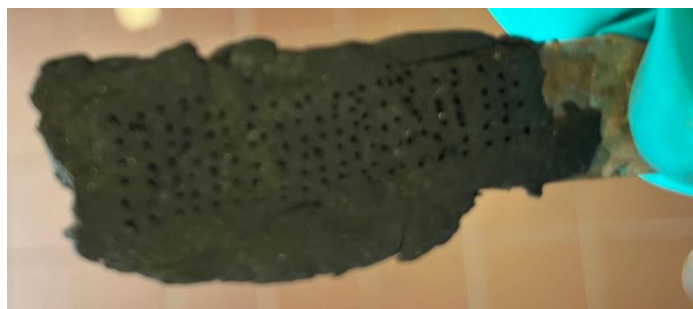
Het vermoeden is dat dit gebeurt omdat de reactie plaatsvindt t.h.v. het contactoppervlak tussen de koperplaat en de NiOOH-pasta. Het elektrolyt zou een zekere tijd nodig hebben om doorheen de NiOOH pasta te diffunderen tot de koperplaat. Hierdoor zou de batterij ontladen lijken wanneer al het elektrolyt t.h.v. het contactoppervlak tussen de koperplaat en de NiOOH-pasta ‘opgebruikt’ is. Wanneer het ontladen stopt en het elektrolyt de tijd krijgt om opnieuw doorheen de NiOOH-pasta te diffunderen tot de koperplaat, zou de batterij opnieuw opgeladen lijken.

Indien dit inderdaad de verklaring hiervoor is, dan zou Grafiek 13 slechts het eerste deel van de ontlading van de NiZn batterij voorstellen. Eens al het elektrolyt t.h.v. de koperplaat ‘opgebruikt’ is, kan de reactie nog steeds plaatsvinden aan het oppervlak tussen de NiOOH-pasta en de elektrolyt. De lagere spanning hierbij is dan het gevolg van de hogere inwendige weerstand van de cel die te wijten is aan de elektronen die eerst doorheen de pasta tot aan de koperplaat moeten stromen, zoals gemerkt werd met de elektrode die volledig omgeven was met NiOOH-pasta (Figuur 24).

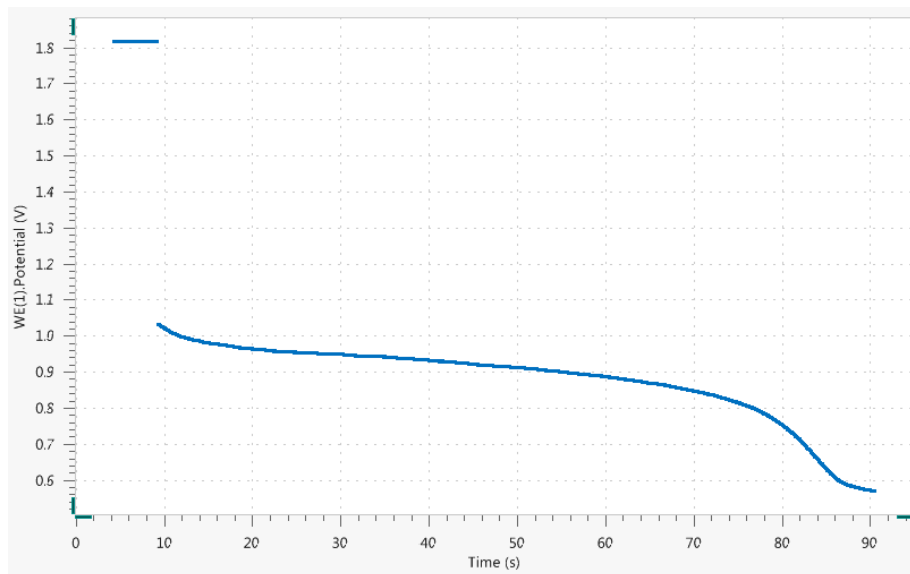
Deze hypothese gaf de aanzet tot twee optimalisaties voor deze batterij: enerzijds het prikken van kleine gaatjes met een naald in de NiOOH pasta en anderzijds een dunnere laag NiOOH aanbrengen op de koperplaat.

#### 5.6.1 Prikken van gaten in NiOOH-pasta

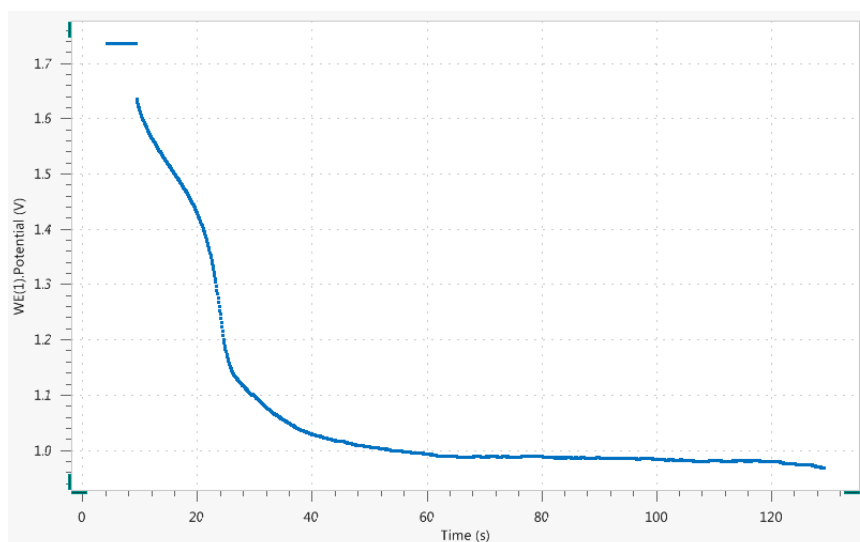
Indien bovenstaande redenering juist is, dan zou het prikken van kleine gaatjes in de pasta ervoor kunnen zorgen dat de KOH-elektrolyt makkelijker kan diffunderen tot de grenslaag tussen de koperplaat en de NiOOH-pasta en zo een langere ontlading aan de hogere emk van de batterij toe te laten. Daarvoor werd eerst een nulmeting uitgevoerd zonder gaten (Grafiek 14), waarna gaatjes werden geprikt in de pasta (zie Figuur 26) en een nieuwe meting werd uitgevoerd (Grafiek 15). Voor deze twee metingen werden de elektrodes net voor aanvang van de proef in hun elektrolyt gedompeld, wat verklaard waarom beide grafieken geen langere tijd op een hogere spanning (ca. 1,65 V) blijven zoals in Grafiek 13.



*Figuur 26: NiOOH-elektrode na toevoeging van kleine gaatjes*



Grafiek 14: Nulmeting ontlading (2 mA) batterij zonder gaten



Grafiek 15: Ontlading (2 mA) batterij met gaten

Uit de resultaten blijkt dat de aanwezigheid van gaten toelaat om langere tijd op een hogere spanning te blijven en dus de prestaties van de batterij verbetert.

### 5.6.2 Dunnere laag NiOOH-pasta

Een dunnere NiOOH-pasta heeft als belangrijkste voordeel dat dit de diffusiesnelheid van OH-ionen naar de koperplaat verhoogt en dat de interne weerstand van de batterij verlaagt wanneer de reactie aan het grensooppervlak van de NiOOH-pasta met de elektrolyt plaatsvindt. Een dunnere laag NiOOH aanbrengen is echter moeilijk omdat de pasta niet goed blijft plakken op de koperplaat.

Om dit op te lossen werd het aandeel aan polytetrafluorethyleen verhoogt, zodat de nieuwe samenstelling van de NiOOH-pasta ongeveer 75 % NiOOH, 10 % grafiet en 15 % polytetrafluorethyleen bedraagt (telkens in massapercenten). Met deze nieuwe samenstelling kon een dunnere laag NiOOH-pasta op de koperplaat aangebracht worden, zoals zichtbaar is op Figuur 27. Deze dunnere laag heeft als bijkomend voordeel

dat er minder NiOOH-pasta gebruikt wordt, wat het materiaalgebruik vermindert en zo de kostprijs van de batterij verlaagt.



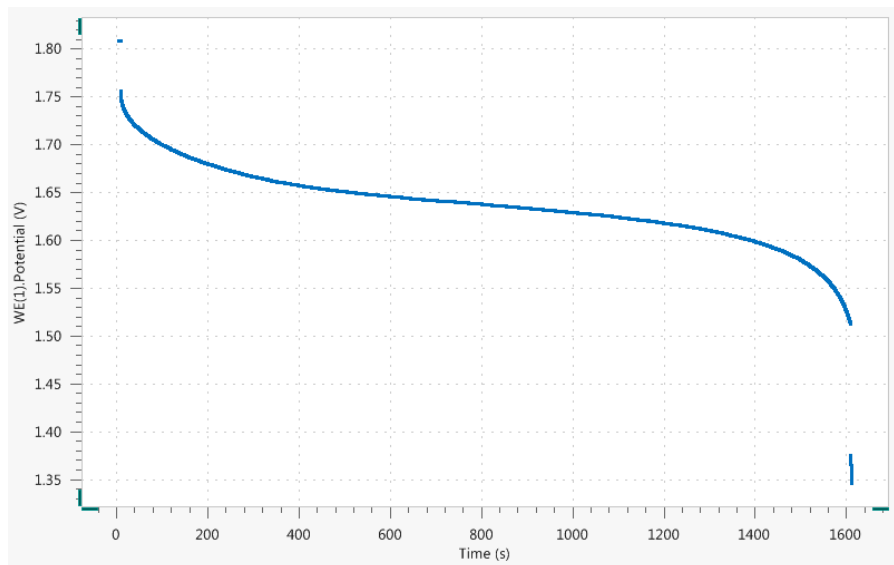
*Figuur 27: Definitieve NiOOH-elektrode batterij; de laag NiOOH-pasta is veel dunner en er werden gaatjes aangebracht*

## 5.7 Finale test NiZn batterij

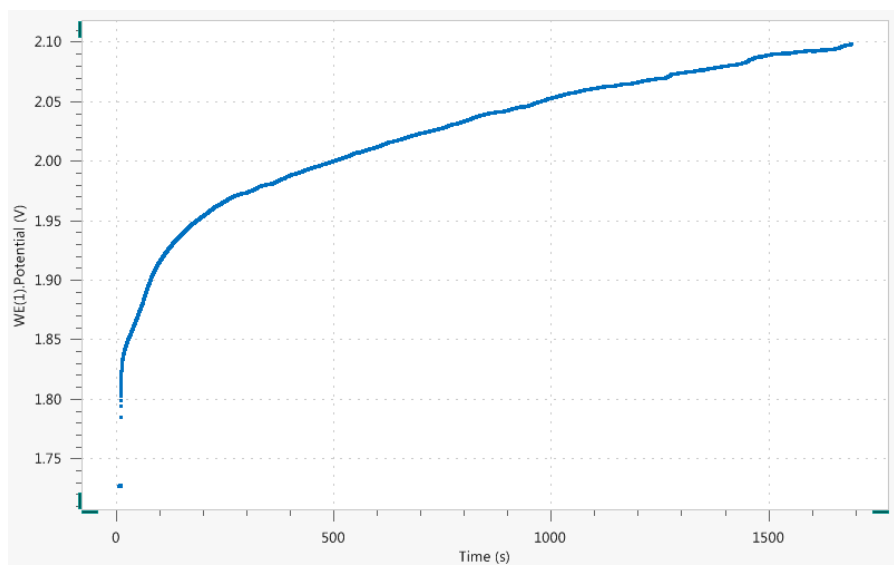
Voor de finale test werd de NiOOH-elektrode (Figuur 27) gebruikt. Het oppervlak dat bedekt is met NiOOH-pasta vormt een vierkant van ongeveer 3 cm. Als tegenelektrode werd een rechthoekige zinkplaat gebruikt van 5,0 op 4,6 mm. De elektrolyt is een 1 M KOH-oplossing. Als recipiënt werd een oudere versie van het 3D-geprint bakje van de CuZn batterij gebruikt, zoals getoond op Figuur 28. In Grafiek 16 en Grafiek 17 worden de ontlaadcurven van de nikkelzink batterij weergegeven. De oppervlakte onder de ontlaadcurve bedraagt 52,7 J (dit is de capaciteit van de batterij), of 14,6 mWh, en de batterij heeft een gewicht van 116 g. De emk van de batterij bedraagt 1,81 V. De batterij werd ook op het autootje getest en de auto heeft een vijftigtal meter gereden alvorens stil te vallen.



*Figuur 28: Setup van de nikkelzink batterij*



Grafiek 16: Ontlaadcurve nikkelzink batterij (20 mA)



Grafiek 17: Oplaadcurve nikkelzink batterij (20 mA)

## 5.8 Verdere testen

Wegens het beperkt aantal uren van dit project en de ondervonden moeilijkheden met het synthetiseren van een nikkeloxyhydroxide-elektrode werden niet alle gewenste testen uitgevoerd. In deze paragraaf zullen nog enkele testen besproken worden die we graag hadden willen uitvoeren.

Om te beginnen werd geen enkele test uitgevoerd naar de beste keuze voor de elektrolyt. Omdat  $\text{OH}^-$ -ionen voorkomen in de reactievergelijkingen is het aannemelijk dat een sterke base een goede keuze is. Zowel NaOH en KOH komen hiervoor in aanmerking, maar uiteindelijk werd KOH gekozen, gebaseerd op een paper (Trudgeon & Li, 2021), wegens zijn hogere geleidbaarheid. Ook de invloed van de concentratie van het elektrolyt werd niet getest.

## Project leefmilieutechnologie – Batterij

Vervolgens zou ook de invloed van verschillende additieven getest kunnen worden zoals tetraethylammoniumhydroxide en tetraethylamoniumbromide om de prestaties van de batterij te verbeteren (Trudgeon & Li, 2021) en kaliumfluoride en kaliumcarbonaat om dendrietvorming op de zinkelektrode te voorkomen (Linden & Reddy, 2001).

Ten slotte zouden grotere elektroden getest kunnen worden, alsook serie- en parallelschakelingen. De verwachting is dat de actieradius en snelheid van de auto aanzienlijk verbeterd kan worden door de juiste combinatie van serie- en parrallelschakelingen te kiezen.

## 6. Conclusie

Hoewel het principe van de koper zink batterij eenvoudig is, was de zoektocht naar de optimale elektrolyt niet eenvoudig. Bij het testen van verschillende elektrolyten traden reacties op die niet eenvoudig te achterhalen waren. Wegens tijdsnood op de laatste dag werd gekozen voor een elektrolyt die op dat moment het best geschikt was, maar beide elektroden erg aantastte en niet optimaal was voor de werking van de batterij.

De gekozen elektrolyten veroorzaken ernstige milieuschade bij onjuist gebruik en lekkage. De eerste batterij produceert zwaveldioxide, dat zure regen veroorzaakt en ecosystemen schaadt. De kost van zilvernitraat is relatief hoog en de zilverionen in deze elektrolyt vormen een gevaar voor aquatische organismen. Dit maakt deze laatste elektrolyt niet erg geschikt voor massaproductie en gebruik in huishoudens.

Desondanks de tegenslagen tijdens de ontwikkeling van de nikkelzink batterij, kan deze toch als een groot succes beschouwd worden. Het afgeleverd eindproduct is in staat om de auto te laten rijden en kan opgeladen worden. De benodigde materialen voor de elektrodes zijn overvloedig beschikbaar, waardoor deze batterij op grote schaal geproduceerd kan worden. Bovendien zijn de gebruikte stoffen niet gezondheidsschadelijk (zolang men ze niet inneemt) en stoten ook geen gassen uit.

De stoffen in de batterij zijn ook recycleerbaar, een groot pluspunt in de hedendaagse samenleving. Men kan hydrometallurgie (chemische oplosmiddelen gebruiken om de metalen te extraheren) gebruiken om het nikkel te scheiden van nikkeloxyhydroxide, om het dan weer een nieuw leven te geven.

In de transportsector genieten lithium-ion batterijen de voorkeur omwille van hun lagere massa voor dezelfde energieopslag. Aangezien de massa van een voertuig een grote impact heeft op de actieradius ervan, is het weinig waarschijnlijk dat nikkelzink batterijen een rol zullen spelen in de transportindustrie.

## 7. Referenties

- [1] ACS. (sd). *Activity: Build-a-Battery Workshop: Explore Electrolytes*. Opgeroepen op May 2024, van ACS: <https://www.acs.org/education/outreach/celebrating-chemistry-editions/2024-ccew/build-a-battery-workshop-explore-electrolytes.html#:~:text=Gatorade%20contains%20citric%20acid%20for,make%2Dit%2Dyourself%20battery>.
- [2] Armstrong, R. D., & Charles, E. A. (1988, March). Some effects of the addition of cobalt to the nickel hydroxide electrode. *Journal of Power Sources*, 25(2), 89-97.
- [3] Bergstrom, H. K., & McCloskey, B. D. (2024, February 9). Ion Transport in (Localized) High Concentration Electrolytes for Li-Based Batteries. *ACS Energy Letters*, 9(2), 373-380. Opgeroepen op mei 2024, van PubMed Central (PMC): <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC10863389/>
- [4] CLERE. (n.d.). *Pure Glycerine 200 ml, 200 ml (Pack of 1)*. Retrieved May 2024, from Amazon: <https://www.amazon.com.be/Clere-Pure-Glycerine-200ML-200/dp/B00694ZB78?th=1>
- [5] Engineers Edge. (sd). *Densities of Metals and Elements Table*. Opgeroepen op mei 2024, van Engineers Edge: [https://www.engineersedge.com/materials/densities\\_of\\_metals\\_and\\_elements\\_table\\_13976.htm](https://www.engineersedge.com/materials/densities_of_metals_and_elements_table_13976.htm)
- [6] Gkogkou, D. (2019, October 31). *A New Solution to an Old Challenge: Recharging Cu-Zn Batteries*. Opgeroepen op April 2024, van Advanced science news: <https://www.advancedsciencenews.com/a-new-solution-to-an-old-challenge-recharging-cu-zn-batteries/>
- [7] Hamdan, M. S., Riyanto, & Othman, M. R. (2013, April). Preparation and Characterization of Nano Size NiOOH by Direct Electrochemical Oxidation of Nickel Plate. *International Journal of Electrochemical Science*, 8(4), 4747-4760.
- [8] Harvey, D. (sd). *Standard Reduction Potentials by Element*. Opgeroepen op May 2024, van LibreTexts: [https://chem.libretexts.org/Ancillary\\_Materials/Reference/Reference\\_Tables/Electrochemistry\\_Tables/P1%3A\\_Standard\\_Reduction\\_Potentials\\_by\\_Element](https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Electrochemistry_Tables/P1%3A_Standard_Reduction_Potentials_by_Element)
- [9] Linden, D., & Reddy, T. B. (2001). *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill Handbooks.
- [10] *MEPs ban cadmium from power tool batteries and mercury from button cells*. (2013, October 10). Opgeroepen op May 2024, van News European Parliament: <https://www.europarl.europa.eu/news/en/press-room/20131004IPR21519/meps-ban-cadmium-from-power-tool-batteries-and-mercury-from-button-cells>

- [11] Pan, J., Sun, Y., Wan, P., Wang, Z., & Liu, X. (2005, August). Synthesis, characterization and electrochemical performance of battery grade NiOOH. *Electrochemistry Communications*, 7(8), 857-862.
- [12] *Standard Reduction Potentials*. (sd). (W.H. Freeman) Opgeroepen op May 2024, van <https://www.csun.edu/~hcchm003/321/Ered.pdf>
- [13] Trudgeon, D. P., & Li, X. (2021, January 20). The effect of electrolyte and additive concentration on zinc–nickel flow cell performance. *Electrochimica Acta*, 367.
- [14] Wikipedia contributors. (2023, December 23). *Batterij (elektrisch)*. Opgeroepen op May 2024, van Wikipedia: [https://nl.wikipedia.org/wiki/Batterij\\_\(elektrisch\)](https://nl.wikipedia.org/wiki/Batterij_(elektrisch))
- [15] Wikipedia contributors. (2023, November 21). *Nickel–metal hydride battery*. Opgeroepen op April 2024, van Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-metal\\_hydride\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-metal_hydride_battery)
- [16] Wikipedia contributors. (2024, May 10). *Electrical resistivity and conductivity*. Opgeroepen op May 2024, van Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical\\_resistivity\\_and\\_conductivity](https://en.wikipedia.org/wiki/Electrical_resistivity_and_conductivity)
- [17] Wikipedia contributors. (2024, May 24). *Nickel(II) hydroxide*. Opgeroepen op May 2024, van Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel\(II\)\\_hydroxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Nickel(II)_hydroxide)
- [18] Wikipedia contributors. (2024, April 15). *Standard electrode potential (data page)*. Opgeroepen op May 2024, van Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard\\_electrode\\_potential\\_\(data\\_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page))
- [19] Wikipedia contributors. (2024, April 21). *Zinc–carbon battery*. Opgeroepen op April 2024, van Wikipedia: [https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc-carbon\\_battery](https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc-carbon_battery)