

2023

Pepertronics

Peper

[Accumulatorbatterijen in koude tijden]

Weet je wat pas koud is? Seks met een ijsbeer, da's pas koud!

Waarover praten wij

Temperatuur of **warmtegraad** is een begrip dat aanduidt hoe warm of koud iets is. Natuurkundig gezien is het een maat voor de gemiddelde chaotische bewegingsenergie van de samenstellende deeltjes, dus van de beweging van de moleculen plus de beweging van de atomen in de moleculen. Temperatuur wordt ook specifiek gebruikt in de betekenis van buitenluchttemperatuur.

Temperatuur wordt doorgaans gemeten met behulp van de thermometer. De meest gebruikte temperatuurschalen zijn de Celsiuschaal (°C) en de Fahrenheitschaal (°F). In de wetenschap wordt (absolute) temperatuur uitgedrukt in kelvin (gewoon 'kelvin' en niet graden Kelvin!). Temperatuur is een belangrijke fysische grootte in de natuurkunde, scheikunde, astronomie, biologie en andere natuurwetenschappen.

Het absolute nulpunt, dat wil zeggen nul kelvin of $-273,15\text{ °C}$, is het laagste punt op de thermodynamische temperatuurschaal. Experimenteel gezien kan het zeer nauw worden benaderd, maar volgens de derde wet van de thermodynamica kan het nooit volledig worden bereikt.

Aldus Wikipedia (<https://nl.wikipedia.org/wiki/Temperatuur>)

Dit is hoe in de natuurkunde energie wordt opgeslagen: de gemiddelde chaotische bewegingsenergie van de samenstellende deeltjes, dus van de beweging van de moleculen plus de beweging van de atomen in de moleculen. De frequentie en de amplitude van de beweging van het deeltje is een maat voor de opgeslagen energie in het deeltje en de stof die uit de deeltjes bestaat. De beweging van de moleculen werd in mijn middelbare schooltijd de 'Brownse beweging' genoemd.

Op het absolute nulpunt bestaat er in de klassieke mechanica geen beweging meer en ligt alles op één hoop, de elektronen liggen stil, de atoomkernen draaien (spin) niet meer en de protonen en de neutronen liggen stil en kennen geen 'spin' meer. De atoomonderdelen in het model van Niels Bohr liggen bewegingloos en er is geen energie opgeslagen in een molecuul, de atomen of de samenstellende deeltjes.

In de quantummechanica is er een nulpuntbeweging van de deeltjes (een vorm van trillen) in de aggregatie toestand die het Bose-Einstein condensaat wordt genoemd. Deze aggregatie toestand wordt bereikt onder een temperatuur van 3 kelvin.

Het eerste meetpunt

Op de weg van 25 °C naar -273 °C gaan metalen en metaalverbindingen in 'supergeleiding', veranderen sommige stoffen van aggregatietoestand (gas wordt vloeibaar en vloeistoffen worden vast) omdat de afstand tussen de samenstellende delen steeds kleiner wordt. Door de afname van energie en de daarbij horende dalende temperatuur, krimpen de alle stoffen en er is sprake van een temperatuursafhankelijke uitzettingscoëfficiënt. Door de afname van energie bij een dalende temperatuur neemt ook de opgeslagen lading af en hierdoor daalt de spanning van een galvanische cel uiteindelijk tot 0V. Door het overgaan in supergeleidende toestand van metalen en metaalverbindingen nadert de weerstand naar 0. In de formule $U=I \times R$ gaat de R naar 0 en blijft er voor het product van I en R niets anders over dan 0. Dit betekent dat er bij -273 °C en geen lading meer is maar ook dat die lading geen vermogen in een weerstand kan opwekken. Dat wil zeggen dat hoe je het ook bekijkt (van de kant van de

klassieke mechanica of de kant van de quantummechanica), dat bij het absolute nulpunt de spanning op de polen van de cel 0V is. Dit levert een eerste meetpunt op voor temperatuurscoëfficiënt van de celspanning van een LFP cel.

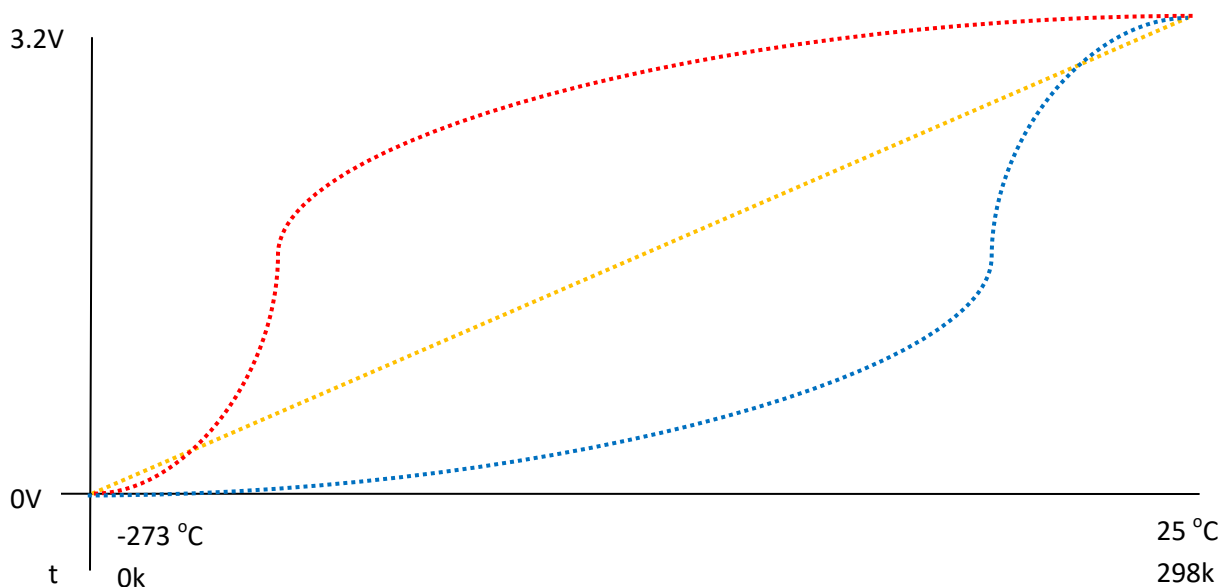
Het tweede meetpunt

Dat is het makkelijkst. Je meet gewoon de celspanning van een cel bij 25°C. Het is niet van belang of de cel op dat punt op 100% SoC is, het gaat om de celspanning en de celtemperatuur. De bepaling van de celtemperatuur zou de celkerntemperatuur moeten zijn. Indien de cel niet 'net' van de lader komt en ook niet 'net' belast is geweest en een etmaal heeft staan te 'niksen' in een isotherme ruimte, zal het verschil tussen de kerntemperatuur in de cel en de temperatuur van de buitenkant niet groot zijn. Het maakt echter veel uit of de cel in een kunststof behuizing zit of in een aluminium behuizing. De thermische weerstand van een kunststof behuizing is aanzienlijk hoger dan die van een dunne aluminium behuizing.

De temperatuurscoëfficiënt

Het lage meetpunt is 0V bij -273°C, het hoge meetpunt is 3,2V bij 25°C. Het spanningverschil is 3,2V. het temperatuurverschil is $273 + 25 = 298^\circ\text{C}$. De temperatuurscoëfficiënt is $3,2\text{V} / 298^\circ\text{C} = 0,01073825503355704697986577181208\text{V per }^\circ\text{C}$ als je het precies wilt weten. Minder nauwkeurig is 0,01V per °C. Indien het verloop lineair is, dan daalt de spanning ongeveer 1V per 100 graden temperatuurdaling van de cel. Dat is erg weinig. Dat is $0,42953020134228187919463087248322\text{V}$ om precies te zijn bij een temperatuursdaling van 40°C (tussen +20° naar -20°).

Het curve verloop



Twee meetpunten

We hebben twee meetpunten en het is verleidelijk die met een rechte lijn te verbinden en daarmee te suggereren dat alle meetpunten die je nog gaat maken op die rechte lijn liggen. Politici en milieuactivisten stinken hier wel in, maar meer natuurkundig onderlegden trappen hier niet in! Bij een curve uit twee meetpunten zullen de andere meetpunten niet waarschijnlijk op die rechte lijn liggen... Je moet dan een stippel- of een stip-streep lijn gebruiken of een witte lijn op een witte achtergrond dan wel een zwarte lijn op een zwarte achtergrond. 'Ja hallo, dan zie je die lijn toch niet!' Dat is dan ook de bedoeling.

De gele stippellijn is de verbinding tussen de twee vast staande punten. Het is onwaarschijnlijk dat dit het werkelijke verloop van temperatuur en celspanning weergeeft, maar het is niet te ontkennen dat het nulpunt (in k) en het '25°C punt' op *deze* lijn ligt. Er is een temperatuurscoëfficiënt en de spanning van een cel neemt af naarmate de temperatuur van de cel daalt.

Hetzelfde is het geval bij de rode en de blauwe stippellijn. Vanuit de '2 punts' redenering zouden de tussenliggende punten ook op *deze* lijnen kunnen liggen. Dan is er mogelijk sprake van hysteresis bij afkoeling en opwarming van de cel.

Wil je een doorgetrokken lijn als curve gebruiken dan moet je tenminste vijf meetpunten vaststellen. Dan zul je ook vijf metingen moeten doen die gelijkmatig over de X-as zijn verdeeld. Kun je dat niet, dan is het verloop van de curve een gok. Dat is een beperking, maar zonder een accurate kern temperatuurmeting van de cel zullen we het ermee moeten doen.

Tot zover is het duidelijk dat de lading van een cel terugloopt als de cel kouder wordt. Hierdoor zal de onbelaste celspanning dalen. Mijn 'gouden koets', een metallic goudkleur VW E up!, kan bij temperaturen onder de 12°C 60km tot 80km actieradius minder opslaan, terwijl het verbruik heel weinig verandert (10,1kWh per 100km).

Een meting om dit aan te tonen hoeft je niet te doen, het ligt vast in de Quantummechanica. Wat overblijft is het verloop van de temperatuurcoëfficiënt. Dat zou de moeite van het meten waard zijn.

Meer metingen per dag

Dat wordt lastig omdat je minstens een etmaal nodig hebt om de temperatuur voor de meting te stabiliseren en de temperatuur t_c (t_{core}) te laten vereffenen met de omgevingtemperatuur t_a ($t_{ambiënt}$). In dit geval laat je het verloop van de temperatuur over aan de opwarming of afkoeling van de kern van de cel ten opzichte van de temperatuur van de behuizing van de cel. Er ontstaat een temperatuur vereffening via de thermische weerstand (R_{th}) tussen kern en de behuizing. De tijd die nodig is voor de vereffening is daarbij niet bekend en daarmee is de kerntemperatuur ook niet bekend. Voor een elektrotechnicus of een fysicus is dit niet acceptabel. Voor meteorologen is dit wel acceptabel, zij maken dan gebruik van een 'pluim' om een voorspelling van de temperatuur te doen. Je weet dan ook uit ervaring dat zij er een paar graden naast kunnen zitten.

Kerntemperatuur meting

De elektroden in een cel zijn aangesloten op een 'bus'. De bus komt buiten de behuizing via de plus- of de minpool. De doorsnede van de verbinding naar de polen is afhankelijk van de stroom die de cel gaat leveren. Dat is geen 'klein Bier' bij een LFP cel! Bij het meten van de spanning met een analoge meter zal de meetstroom 50µA tot 1mA zijn. Je bent knap als je daarmee de celtemperatuur van een 10Ah cel of groter verhoogd. Bij meting met een Digitale Volt Meter zal de meetstroom op ongeveer 5µA liggen.

Daar krijg je nog geen vlieg mee van de muur af. De opwarming van een cel door de meetstroom zal er wel zijn, maar is in alle gevallen te klein om te meten door een thermometer.

Zonder stroomdoorgang (van meetstroom, laadstroom of belastingstroom) zal de temperatuur van de celpolen gelijk zijn aan de temperatuur van de kern van de cel, terwijl deze zich langzaam vereffend naar de omgevingstemperatuur.

Een temperatuursonde in de vorm van een accupoolbout maakt een goed contact met de plus of min bus en zal na een relatief korte vereffeningstijd van 5 minuten de kerntemperatuur van de cel weergeven. Is de omgevingstemperatuur meer dan 5°C hoger of lager dan de kerntemperatuur, dan zal er een 'thermische stroom' door de bout en de plus of min bus gaan lopen die het temperatuurverschil tussen de celkern en het meetpunt van de accupool zal vereffenen. Tijdens een dergelijke vereffening is de temperatuur van het meetpunt niet gelijk aan de temperatuur van de celkern en zul je met een onnauwkeurigheid in je meting rekening moeten houden.

Gebruik aluminium bouten (bij voorkeur zonder kop) als houder voor de temperatuursonde, de massa is laag en de warmtegeleiding is goed. Een aluminium 'madebout' levert maar een klein contactvlak met de omgevingstemperatuur op en dit levert een goede meting. Meet je in zowel de plus pool als de min pool en meet je dan dezelfde temperatuur, dan is de betrouwbaarheid van je meting beter. Bij een verschil in temperatuur kun je de waarden middelen, maar de nauwkeurigheid is dan lager.

Deze methode levert ook een goede celtemperatuur monitor op om een thermal runaway van een cel vroegtijdig op te sporen.

Zou de cel dit overleven?

Een LFP cel die geheel wordt ontladen bij kamertemperatuur (de cel ontladen via een gloeilamp) heeft een initiële lading nodig om weer als energie opslag te kunnen functioneren. (De cel moet geforceerd naar de tweede laadfase worden gebracht.)

Het is niet duidelijk of een cel die ontladen is door de cel naar het absolute nulpunt te brengen niet kapot is gegaan. Het is niet bekend of alle materialen van de cel de toestand van de supergeleiding kunnen doorstaan. Het is ook niet bekend of een cel de aggregatie toestand van het 'Bose-Einstein condensaat' kan doorstaan.

Het gebruik van LFP cellen in ruimtevaartuigen wordt door de lage temperatuur in de ruimte voor onmogelijk gehouden. Zonnepanelen kunnen echter wel werken bij lage temperaturen en 'deep space' ruimtesondes worden door een kleine Plutonium reactor van elektrische energie voorzien.

Veel stoffen (met name metalen) gaan in 'super geleiding' bij temperaturen onder de -150°C. De Josephson logische schakeling is gebaseerd op supergeleiding en werkt niet eens boven de -50°C.

Een **Josephson-junctie** bestaat uit twee **supergeleiders** met een dunne **isolator** ertussen. In de junctie treedt nu het **Josephson-effect** op, dat werd ontdekt door **Brian Josephson** en waarvoor hij in 1973 de **Nobelprijs voor Natuurkunde** ontving. Als de isolator dun genoeg is, kan er namelijk toch een elektrische stroom door lopen door het **tunneleffect** van de **kwantummechanica**. Een van de bijzondere eigenschappen van de Josephson-junctie is dat deze stroom (hoewel deze door een isolator loopt) geen weerstand ondervindt.

Als er een gelijkspanning wordt aangelegd, zal er geen gelijkstroom meer lopen, maar een zeer hoogfrequente wisselstroom. Als dan op de gelijkspanning een kleine wisselspanning wordt gesuperponeerd, dan zal voor een welbepaalde **frequentie-resonantie** optreden.

Uit Wikipedia

Het tunneleffect is bekend bij kamertemperatuur door de tunneldiodes. Dit soort diodes worden onder andere als oscillator gebruikt in handzendentjes om bijvoorbeeld garagedeuren te openen.

Voorlopig is het niet raadzaam een LFP cel op te slaan bij een temperatuur onder de -100°C . Het is niet bekend of het verlies van lading van een cel door temperatuurdaling reversibel is door de cel weer op te warmen naar een temperatuur boven de 0°C . Het opladen van een cel heeft 0°C als laagste laadtemperatuur. De natuurkundige verklaring hiervoor is mij niet bekend.

Bestaat toeval?

Bij het initieel laden van een LFP cel moet de cel over een piek met een spanning van 4V worden geladen om in de tweede laadfase te komen. In een beschrijving van de overgang van de eerste naar de tweede laadfase ontstaat er een oscillatie van de celspanning en de onderzoekers spreken van 'hartslag' van de cel om aan te geven dat de cel nu 'leeft' en zijn bedoelde functie kan gaan doen: het opslaan van elektrische lading. Verder dan de constatering van het ontstaan van oscillatie komt het niet in het betreffende onderzoek.

In een geheel ontladen cel is er ook sprake van een scheidingsisolatie tussen de 'platen' van de cel. Dit is uniek voor Li-ion cellen en komt niet voor bij andere accumulatorbatterijen (bij een lood-zuur accu is het elektrolyt geleidend door de zwavelzuur ionen). Is de oscillatie bij het overgaan naar de tweede laadfase een Quantum tunnel oscillatie? Of is dat toeval. Einstein voegde iemand die toeval een rol gaf in een van zijn beschrijvingen van de quantummechanica: "God dobbelt niet!" Voor mij geldt: 'Toeval bestaat niet!' Wat niet wil zeggen dat ik het antwoord ken.