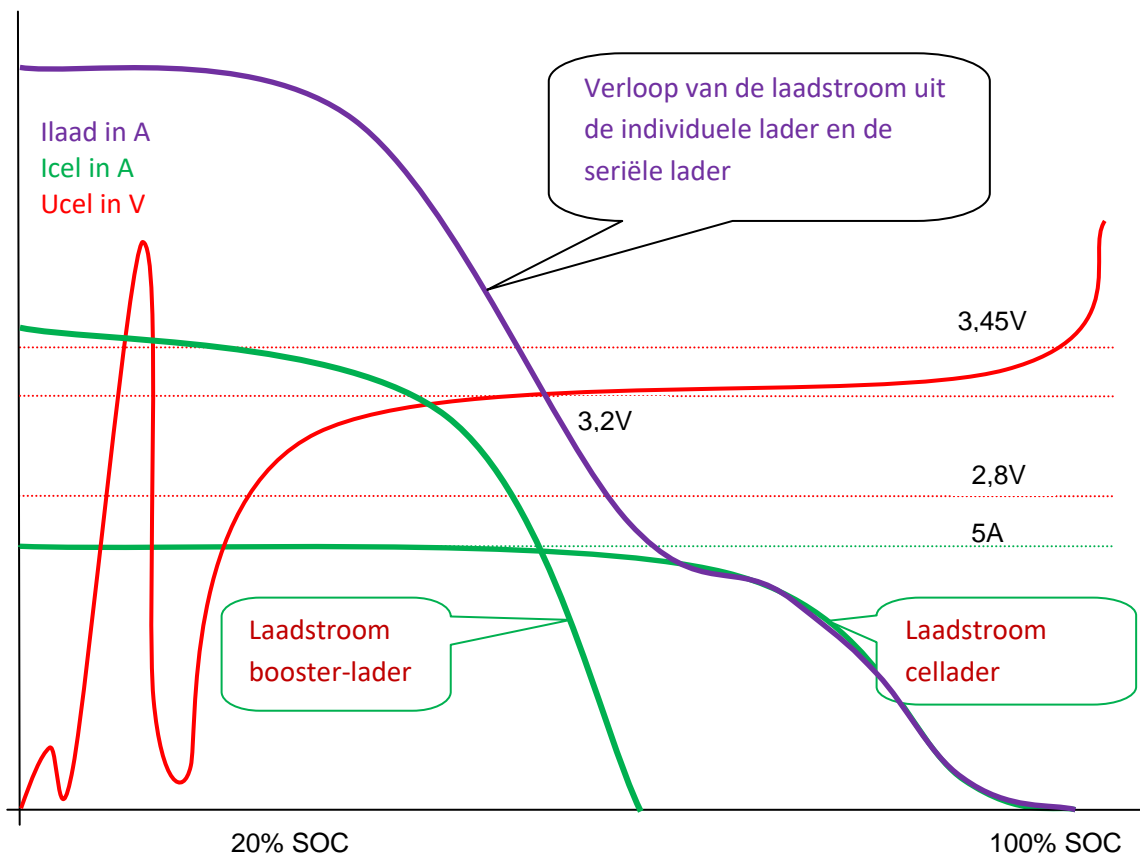


Peper



Build januari 2025

Alles wat je weten wilt over Lithium Ferfosfaat accu's en niet hebt gevraagd V2.1

Inhoud

Voorwoord bij versie 2	1
Deel 1: Graaf is alle Theorie	2
Gebruikte eenheden en grootheden in de elektriciteitsleer	2
Begrippen in de natuur-scheikunde	2
Samenstellende delen van een LFP-cel	3
Lithium.....	3
Ijzer.....	4
Fosfor.....	4
Zuurstof	4
Yttrium.....	4
Hoe werkt een LFP cel?	5
Laden	5
Eerste laadfase	5
Overgang van eerste naar tweede laadfase.....	6
Tweede laadfase.....	6
Derde laadfase of de 'overlaadfase'	6
Waarom initieel laden met 4V?.....	7
Ontladen.....	8
Nominale spanning.....	8
Inwendige weerstand.....	9
Op- en ontlad rendement en levensduur.....	9
Monitoren en weergeven van de laadtoestand.....	10
Ladingmeting en monitoring door een coulombcounter	11
Ladingmeting en monitoring door spanningmeting.....	11
Slijtage Lithium Ferrofosfaat accu's	13
Lithium plating, hoe werkt dat?	14
De gevolgen van Lithium plating	16
Andere vormen van slijtage	17
Mechanische slijtage	17
Chemische slijtage.....	18
Cellen inklemmen.....	18
Thermal runaway.....	19

Constructie	19
Elektrodes of platen	19
Separator	20
Elektrolyt	20
Bouw.....	20
Initieel laden.....	21
‘Float charge’, ‘naladen’ en ‘druppelladen’	21
Weetjes	21
Bij de eerste keer laden.....	21
Bijladen.....	22
Balancing	22
Temperatuurcoëfficiënt	22
Diep ontlading	22
Zelfontlading.....	23
Galvanische cel	23
Inwendige weerstand.....	23
Minimale laadstroom	24
Maximale laadstroom.....	24
Opwarmen van LFP-cellen.....	24
Thermometrie van LFP cellen.....	25
De lader of het laadsysteem.....	25
Serieel of individueel laden	26
Voodoo... ..	28
Het verloop van de celspanning bij het laden van een LFP cel in een tabel	30
Tabel met spanningverloop bij laden met een gestabiliseerde spanningsbron	31
Tabel met het verloop van de celspanning bij het ontladen van een LFP cel	32
Data	33

Voorwoord bij versie 2

De loodzwavelzuur accu wordt in dit decennium vervangen voor de Li-ion accu. De eigenschappen van de lood accu als startaccu voor verbrandingsmotoren worden inmiddels overvleugeld door de eigenschappen van de Li-ion accu. De eigenschappen als stationaire energieopslag of als tractie accu zijn voor de Li-ion accu van het begin af aan superieur geweest aan de loodaccu. Nu de productieprijs van de Li-ion accu lager wordt is het duidelijk dat Li-ion accu de loodaccu zal vervangen. De hogere biologische toxiciteit zal de loodaccu doen verdwijnen. Porsche heeft de loodzwavelzuur startaccu in de 911 modellen vervangen door een LFP accu. Of dit ook zal gebeuren met lager geprijsde benzine en diesel auto's is afwachten. Tot nu toe worden alle EV's -die zijn omgebouwd van fossiele brandstof naar elektrotractie- voorzien van een loodaccu om het 'oude' elektrische systeem te kunnen voeden. Deze accu wordt in de nieuwere modellen mogelijk niet meer gebruikt en vervangen door een DC/DC converter vanaf de tractie accu naar het boordnet. Veel automerken zullen ook overgaan van de LiCoMnO cellen naar de LiFePO cellen. Of een andere dan de Li-ion technologie een plaats krijgt als tractie accu, zal afhangen van de prijs/prestatie verhouding van de cellen binnen die nieuwe technologie.

Dit gaat over herlaadbare Lithium Ferrofosfaat cellen. De uitdrukking 'Li-ion accu' behelst tenminste 7 verschillende technologieën met elk weer een verschil in eigenschappen. De Lithium Yttrium Ferrofosfaat cel wordt door sommigen als een compleet andere technologie binnen de Lithium-ion technologie gezien. Binnen deze tekst zal het worden beschouwd als een Lithium Ferro Fosfaat (of LFP) cel.

Het is de opzet een einde te maken aan de verwarring veroorzaakt door het gebruiken van woorden en uitdrukkingen uit de loodzwavelzuur accutechnologie in de technologie van de lithium ferrofosfaat accu. De aanzienlijk verbeterde eigenschappen van de lithium accutechnologie maakt het toepassen van terminologie voor de gedateerde loodzwavelzuur accutechnologie verwarrend en geeft aanleiding tot misplaatste aannames.

Voor gebruikers van LFP-accu's is het vaak niet anders mogelijk dan af te gaan op wat de leverancier over de accu vermeldt. Bij een zo jonge technologie is er nauwelijks ervaring met laden, ontladen, bewaarspanning en maximum laadspanning en laadstroom. In een dergelijk geval worden dan de eigenschappen van de veel gebruikte loodzwavelzuur accu 'getransplanteerd' naar de lithium ferrofosfaat accu. Om deze 'transplantatie' zoveel mogelijk tegen te gaan, worden alleen eigenschappen van LFP accu's vermeld en gebruikt als deze door natuur- en scheikundige onderbouwing worden gesteund.

Dit is geschreven in het Nederlands. Het gebruik van anglicismen, amerikanismen, germanismen, latinismen en barbarismen wordt zoveel mogelijk vermeden. Dit om verwarring over de technische inhoud tegen te gaan.

Deel 1: Grau ist alle Theorie

„Grau, teurer Freund, ist alle Theorie, Und grün des Lebens goldner Baum.“ Johann Wolfgang von Goethe.

Gebruikte eenheden en grootheden in de elektriciteitsleer

De **wet van Ohm** beschrijft de relatie tussen spanning, stroom en weerstand. Hierbij geldt dat er 1 Volt spanning nodig is om 1 Ampère stroom door een weerstand van 1 Ohm te laten lopen. In een formule: Spanning = Stroom x Weerstand ($U = I \times R$). Andere formules zijn hier van afgeleid: $R = U / I$ en $I = U / R$.

Elektrisch vermogen heeft als grootheid P (van Pouvoir of Power) en wordt uitgedrukt in Watt. In een formule: P (vermogen) = U (spanning) x I (stroom). Door de samenhang in de wet van Ohm is P ook gelijk aan $I^2 \times R$ en gelijk aan U^2 / R .

Lading heeft als grootheid Q en als eenheid Coulomb en 1 Coulomb is 1 Ampère maal 1 seconde. Capaciteit is de lading die in een accu kan worden opgeslagen. Dit wordt weergegeven in Ah (Ampère uur) en 1A maal 1uur (is 3600 seconden) is dus 3600 Coulomb.

1 Coulomb is ook gelijk aan 1V maal 1 Farad (de eenheid waarin de grootte van een condensator wordt uitgedrukt). Stel je zet 1000VDC op een condensator van 0,001F of 1mF (= 1000 μ F) dan loopt die condensator vol met ladingsdragers (elektronen) en als de condensator is volgelopen zit daar een lading in van $1000V \times 0,001F = 1$ Coulomb.

In het kort: $1 A \times 1$ seconde = 1 Coulomb = $1 V \times 1 F$. Nu is een condensator van 1 Farad nog al een onbenullig groot ding, zeker als deze meer dan 500V moet kunnen verdragen. Inmiddels zijn er zogenaamde 'supercaps' van 5F en 12V en daar kun je een verbrandingsmotor mee starten. Maak geen deukje in een dergelijke condensator als deze is geladen, want dan ontploft de condensator door de interne kortsluitstroom. Gebruik je de formule $1 C = 1 V \times 1 F$ dan is de spanning op een cel rekenkundig afhankelijk van de lading in Coulomb in de cel. Je kunt de opgeslagen lading in een condensator of een cel meten door de spanning op de cel of condensator te meten.

Een LiFePO₄ cel waar op staat dat deze een nominale spanning heeft van 3,2V en een capaciteit van 160Ah, zal een lading van 160×3600 Coulomb hebben als de cel 'vol' zit en dan bedraagt de lading van de cel: 576.000 Coulomb.

Energie heeft als grootheid E (Cursief hoofdletter E) en betreft dan alle soorten energie. Omdat het hier om elektrische energie gaat, is E het vermogensverbruik in één seconde. Het wordt uitgedrukt in Watt sec of Joule. Gebruik je veel energie dan kan het ook in Mega Joule of kiloWatt uur worden aangegeven.

Bron:

Th. P. van Pelt en E.H. Knol Elektriciteitsleer voor het M.T.O. Deel 1.
R.W. van Hoek en P. Rook Meetinstrumenten deel 1.

Begrippen in de natuur-scheikunde

Van der Waals krachten zijn elektromagnetische krachten die atomen en moleculen bij elkaar houden. Zij zorgen voor cohesie en adhesie van stoffen. Elektrische velden kunnen deze krachten verbreken.

Link: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Vanderwaalskrachten>

Bij het in water brengen van Lithium Chloride, lost het zout geheel op. Het lithium chloride molecuul valt uiteen in twee geladen ionen, het Lithium ion (positief geladen door verlies van een 'negatief' elektron, Li^+) en het chloride ion (negatief geladen door het verkrijgen van een 'negatief' elektron, Cl^-). Water is een dipool molecule met een positieve kant en een negatieve kant. Hierdoor worden de Van der Waals krachten geneutraliseerd en splitst het Lithiumchloride in een Chloor ion en een Lithium ion. Door twee elektroden in de oplossing te brengen en een elektrische stroom door de oplossing te laten lopen, zullen de positief geladen Lithium ionen aan de negatieve elektrode een elektron opnemen en als metallisch Lithium in een kristalrooster neerslaan en de negatief geladen chloor ionen aan de positieve elektrode een elektron afstaan en als chloorgas in de vorm van belletjes langs de elektrode omhoog komen.

Ga dit niet thuis uitproberen, het ontstane chloorgas is zeer agressief, corrosief en heel slecht voor je longen. Het werd in de eerste wereldoorlog als strijdgas gebruikt en heeft honderden soldaten het leven gekost door longoedeem.

Samenstellende delen van een LFP-cel

Lithium

Link: <https://en.wikipedia.org/wiki/Lithium>

Het in dit universum aanwezige Lithium zou zijn ontstaan bij de Big Bang en een deel ervan is inmiddels vervallen tot Helium. Dit verval gaat heel langzaam en er zal voorlopig Lithium aanwezig zijn in ons universum.

Lithium is een alkalimetaal (zoals Natrium en Kalium) en komt bijna niet voor als pure stof, maar meestal in een verbinding. Verbonden met Chloor (Lithiumchloride) is het een zout en kan het worden gewonnen worden uit zeewater. De voorraad is miljarden tonnen en van een tekort Lithium is voorlopig geen sprake. Lithium Chloride of -Bromide of -Jodide zijn zouten die in steenzout voorkomen. Het komt over de hele wereld voor in steenzout afzettingen op plaatsen waar zoute binnenzeeën zijn opgedroogd.

In de Elzas wordt Sylvinit gedolven waarvan 28% bestaat uit KCl (Kaliumchloride) Dit wordt in water opgelost en is de grondstof voor kaliumverbindingen voor de chemische industrie. Het aandeel NaCl (Natriumchloride, keukenzout) is 58% en wordt gebruikt om op de weg te strooien als pekkel bij gladheid. De rest is 14% aan afval zoals klei, andere zouten waaronder Lithium chloride en Lithium carbonaat. Dit restafval met de Lithiumzouten wordt in de Rijn geloosd. Na Düsseldorf gaat de Rijn langzamer stromen en zetten de zouten zich in toenemende mate af op de oevers en vormen een bijdrage aan de verzilting van de landbouwgrond in met name Nederland. In 2023 is de hoeveelheid zout dat is opgelost in Rijnwater zo hoog geworden, dat het een probleem wordt. (onderzoek Universiteit van Wageningen) Er is dus meer dan genoeg van -en eigenlijk teveel van- in het water van de Rijn. In hoge concentraties zijn Lithium zouten giftig, in lage concentraties maken zij onderdeel uit van 'anti depressiva' medicatie voor mensen met een bipolaire stoornis (vroeger heette dat: manisch depressief).

Lithium werd veel gebruikt bij de productie van Deuterium en Tritium ('zwaar water') voor waterstof bommen. Verder is Lithium toegepast in Lithium vet als smeermiddel bij een hoge belasting.

Wie wil bijverdienen en aan de Rijn of de Waal woont kan een Lithiumproducent worden door met twee koolstaven uit een oude batterij, waarop een zonnepaneel is aangesloten en dat bij een spanning van 3,04V stroom door het water tussen de koolstaven laat lopen. Op de negatieve koolstaaf slaat het metallisch Lithium neer. Door de elektrode potentiaal van Lithium als spanning te gebruiken zal zoveel mogelijk Lithium neerslaan en er zullen veel minder andere metalen neerslaan.

Dat kun je er afhalen en aan Lithiumaccu fabrikanten verkopen. Dan worden de Rijn en de Waal wat schoner en treedt er iets minder verzilting van de landbouwgrond op.

De toepassing van Lithium in batterijen en accu's neemt na 2005 een hoge vlucht.

Ijzer

Link: <https://en.wikipedia.org/wiki/Iron>

Komt voor als 'roest' en als magnetiet. De beschikbare hoeveelheid is letterlijk astronomisch veel. De kern van de Aarde is van vloeibaar ijzer en gedraagt zich als een magneet. Er wordt verondersteld dat het element ijzer wordt uitgestoten door 'ontploffende sterren' bij het ontstaan van een Supernova.

Link: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Supernova>

Ijzer is nauwelijks giftig, je moet grote hoeveelheden ijzer innemen voordat het toxisch wordt. Als je het samen met EPO (ErythroPOëtime) inneemt kan je bloed te stroperig worden door het hoge aantal rode bloedlichaampjes en het hoge ijzergehalte in die rode bloedlichaampjes.

Fosfor

Link: <https://en.wikipedia.org/wiki/Phosphorus>

Fosfor wordt gewonnen uit guano (vogelpoep), beendermeel, mest, urine en gier. De kunstmest industrie is de grootste fosfor gebruiker in de vorm van calcium fosfaat. Daarnaast wordt het in de oorlogsindustrie gebruikt voor brandbommen (witte fosfor). Het wordt binnen het lichaam gebruikt in combinatie met calcium voor de botvorming. In de natuur is de combinatie met het element zuurstof als fosfaat het meest voorkomend. Fosfor is toxisch en irritant voor de luchtwegen. In combinatie met stikstofverbindingen ontstaan er stoffen die met name giftig zijn voor zenuwweefsel en gebruikt worden in pesticiden en strijdgassen. Ondanks de giftigheid is fosfaat biologisch erg belangrijk voor de stevigheid van botten en tanden en de werking van spieren en de groei van het lichaam.

Fosfor is een 'chaotisch element', het maakt deel uit van veel verbindingen. De elektronen (negatief geladen) horen bij protonen (positief geladen) om de lading binnen het atoom gelijk te maken. Bij fosfor blijven de elektronen niet in de 'elektronen wolk' zoals beschreven in het atoommodel van Bohr, maar vormen ionen. Om de samenhang van het element en de verbindingen toch te behouden worden er clusters van fosforatomen gevormd. Deze clustervorming speelt een grote rol in de werking van de herlaadbare LFP cellen.

Zuurstof

Link: <https://en.wikipedia.org/wiki/Oxygen>

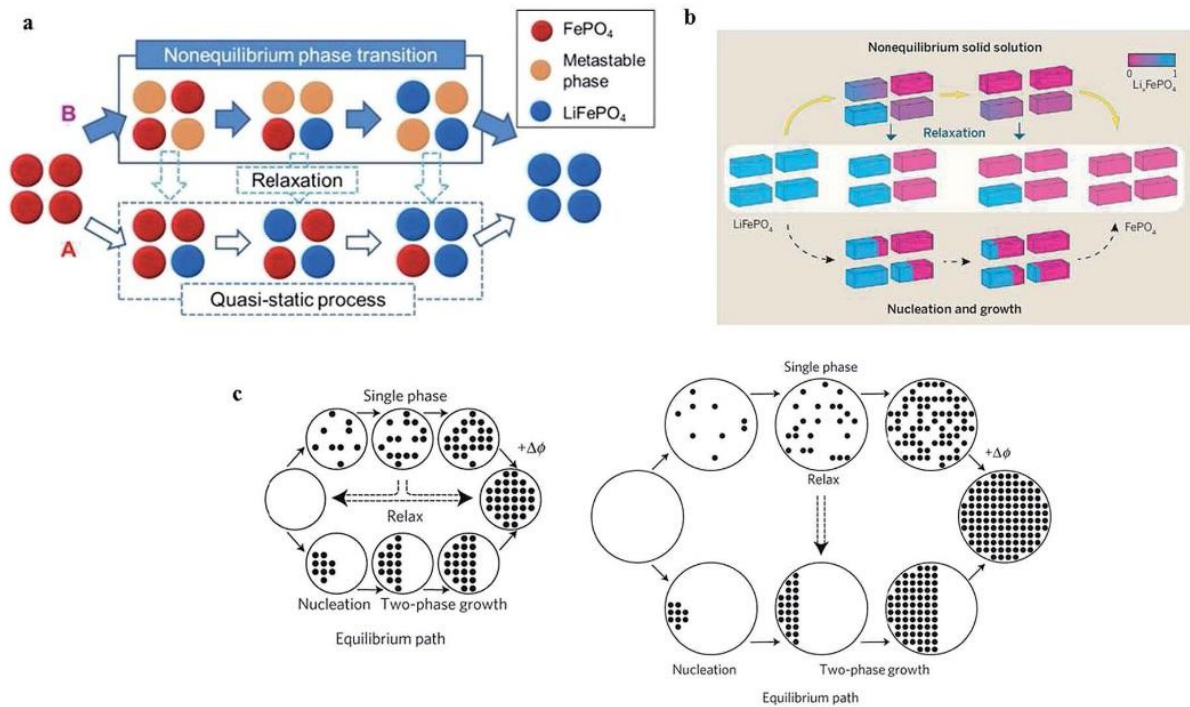
Komt voor in de lucht en in oxiden. Binnen de LFP cel is zuurstof een onderdeel van het fosfaat. De beschikbare hoeveelheid zuurstof in het universum is zeer groot. Het kan makkelijk worden gebonden aan waterstof tot water.

Yttrium

Link: <https://en.wikipedia.org/wiki/Yttrium>

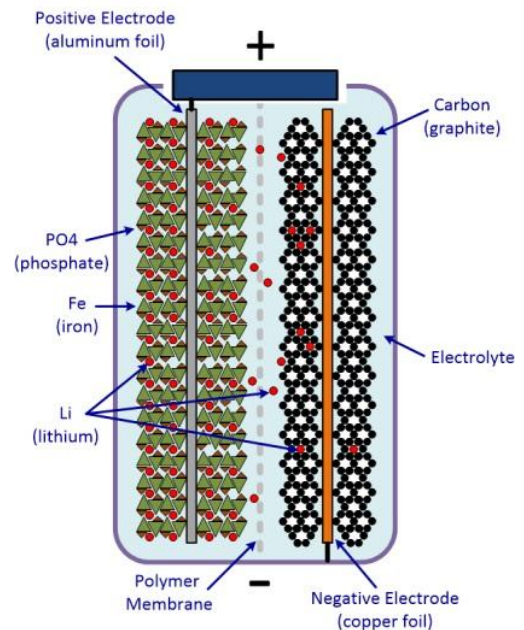
Yttrium is een metaal en wordt gebruikt door de fabrikant 'Winston/Thundersky'. Zij geven aan dat de stof de cel chemisch stabiel maakt door de kathode in de cel te beschermen. Deze stabiliteit zou de cel met name beschermen tegen 'Lithium plating'. Hoe dat in zijn werking gaat is niet duidelijk en deze claim is niet 'hard' te maken. De nominale spanning van de cel is 3,2V, maar de cel kan tot 4V worden geladen. Het is niet duidelijk of de cel ook op 4V laadspanning kan blijven aangesloten indien de cel is geladen.

Hoe werkt een LFP cel?



Een geladen LFP cel heeft op de plus(+)plaat LiFePO₄ moleculen. Is de accu ontladen, dan zijn er op de (+)plaat alleen FePO₄ ionen te vinden. De Lithium ionen zijn dan los van de FePO₄ ionen van de (+)plaat en bevinden zich op de min (-)plaat en in het elektrolyt. Bij de moderne LFP cellen is de koperen min (-)plaat met grafiet bedekt. Tussen de (+)plaat en de (-)plaat zit een membraan van een polymeer als scheiding. Het polymeer membraan is bij moderne cellen vervangen door een doorlaatbare keramische scheidingwand. Hierdoor zijn de thermische eigenschappen verbeterd en kan de cel warmer worden dan met een scheiding van een polymeer membraan. Bij het laden vindt er een fysieke verschuiving van de Li-ionen plaats met een koppeling aan het ijzerfosfaat. Voor de fysieke verschuiving en de koppeling is elektrische energie nodig en het laden brengt deze elektrische energie in de cel.

Bij het ontladen worden de koppelingen tussen de Li-ionen en de ijzerfosfaationen verbroken waarbij de Li-ionen naar de (-)plaat gaan en er elektronen vrijkomen. Deze vormen de elektronenstroom bij het ontladen.



Laden

Er zijn 3 laadfases te onderscheiden bij LFP-accu's.

Eerste laadfase

In de eerste laadfase van een nieuwe cel gaat het laden 'diffuus' over de (+)plaat. Het is niet altijd zo dat alle ferfosfaat voor dit eerste laden goed bereikbaar is en in Lithium Ferfosfaat wordt omgezet. Bij een tweede keer laden kan er meer Lithium Ferfosfaat worden gevormd dan bij een

eerste keer laden.

Het aankoppelen van de Ferrofosfaat groep aan Lithium ionen lijkt een willekeurig patroon te volgen, waarbij er op de (+)plaat 'voorkeur gebieden' zijn.

Overgang van eerste naar tweede laadfase

De overgang naar de tweede laadfase met clustering van de LiFePO_4 groepen vraagt een hogere laadspanning en een hoge stroom. De laadspanning moet even boven de 4,0V uitkomen, anders zal de clustering niet beginnen en wordt de cel niet verder geladen. Het clusteren wordt gekenmerkt door het naast elkaar liggen van LiFePO_4 groepen. Clustering is een specifieke eigenschap van het element fosfor.

Het starten met clustervorming wordt aangeduid met 'initieel laden' en als de lader onvoldoende stroom levert en/of niet aan de 4,0V kan komen (door een lage inwendige weerstand van de cel ten opzichte van de inwendige weerstand van de lader), zal er geen clustering plaatsvinden en kan de cel de lading van de eerste laadfase niet vasthouden. Dit is zichtbaar door de celspanning te meten waarbij de spanning langzaam weer terug gaat naar 0V. Een LiFePO_4 cel zal in de eerste laadfase geen lading vasthouden en weer geheel ontladen raken.

Tweede laadfase

Zijn de voorkeursgebieden eenmaal geladen, dan treed er 'relaxatie' op en ontstaat er clustering van LiFePO_4 op de (+)plaat. Deze clustering zal toenemen totdat er één cluster van LiFePO_4 op de (+)plaat aanwezig is, dit is de tweede laadfase.

Bij een nieuwe cel is het niet vanzelfsprekend dat alle ferrofosfaat bij het laden aan lithium wordt gekoppeld en er zullen (ongeladen) gebiedjes blijven met alleen ferrofosfaat.

Bij de eerste clustering ontstaat door 'tunnelen' een negatieve weerstand en de celspanning daalt. De laadstroom zal daardoor toenemen en er ontstaat oscillatie zoals dat ontstaat bij een tunneldiode. Er zijn er die dan spreken van 'de hartslag' van een LFP cel. Link:

<https://nl.wikipedia.org/wiki/Tunneldiode>

Is de cel niet geheel ontladen geweest (celspanning is niet onder de 2V gekomen), dan is er nog een resterend cluster van LiFePO_4 groepen aanwezig en zal toename van lading meteen vergroting van het cluster in de cel geven. De clustervergroting kan bij een 'ervaren' LFP cel (al eens geladen en vervolgens belast) vergroting van de capaciteit geven door een verbeterde bezetting van de platen met de ionen. Naarmate de nominale capaciteit van een cel groter is, zal deze fysiek meer plaats hebben voor een clustervergroting nadat er herschikking plaatsvindt van het cluster op de (+)plaat. De cel krijgt dan een capaciteitsvergroting bij de 2^e en de 3^e keer laden.

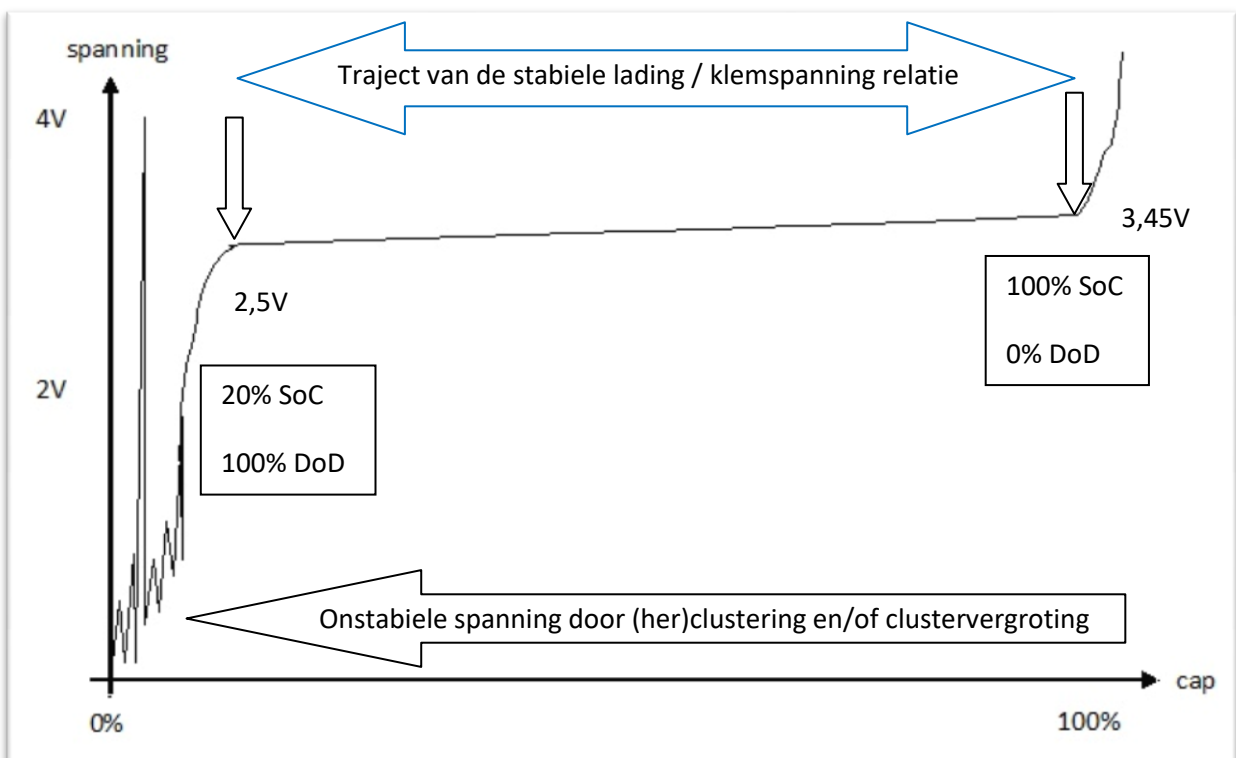
Derde laadfase of de 'overlaadfase'

Uiteindelijk zullen bij een opgeladen accu alle LiFePO_4 groepen zijn geclusterd tot één grote kluit en kan er niet verder worden 'geclusterd' door er meer lading in te stoppen. Op dit punt heb je meer spanning nodig om de 'onwillige elektronen' nog in de cel te krijgen. 'Een volle LiFePO_4 cel heeft een klemspanning van 3,45V bij 25°C'. Deze spanning is verbonden aan een cel waarvan alle LiFePO_4 groepen in één cluster zijn gevat. Een hogere celspanning kan wel worden aangelegd en er gaat ook stroom lopen bij die hogere spanning, maar de toegevoerde energie wordt niet in lading en clustervergroting omgezet, maar wordt omgezet in warmte en 'Lithium plating' en zo kun je een LFP cel kapot maken.

Een volle cel accepteert geen lading (geen Coulombs, geen A.sec) meer omdat er geen ferrofosfaat is om nog een Lithium ion aan te koppelen. Een 'volle' cel heeft een spanning van 3,45V en als je met

3,45V laadt zal er geen stroom meer lopen. Verhoog je de laadspanning boven de 3,45V, dan zal er wel weer stroom gaan lopen, maar er komt geen lading meer in een cel of accu. Er loopt wel stroom en omdat het vermogen (P) gelijk is aan de stroom (I) maal de spanning (U) wordt er wel warmte in de inwendige weerstand van de cel ontwikkeld en dat is niet weinig. De cel zal dan opbollen omdat er door temperatuurverhoging druk in de cel ontstaat. Verder zal een spanning van meer dan 3,45V op een volle cel Lithium atomen uit het Lithium Ferrofosfaat losmaken (de van der Waalskrachten kunnen door de hoge spanning het Lithium niet langer binden aan het ferrofosfaat) en als er dan stroom door de cel loopt zal de stroom de Li-ionen laten neerslaan als metallisch Lithium (net als bij verchromen, verzilveren, vergulden, vernikkelen, cadmeren etc.) Er wordt dan een kooi van Faraday om de plaat aangelegd en de cel is kapot als de laag geheel dicht is. Je kunt dan geen lading meer opslaan in de cel omdat er geen Lithium meer zal binden aan het ferrofosfaat.

Waarom initieel laden met 4V?



In het gebied tussen 3,00V en 3,45V wordt 80% van de lading van de cel opgeslagen. Boven de 3,45V wordt geen lading opgeslagen, maar al het vermogen van de lader wordt dan in de cel omgezet naar warmte. De spanningscurve in dit gebied tussen de 2,5V en de 3,45V is opvallend vlak ten opzichte van spanningscurven van Ni-Cad, Ni-MH of lood zwavelzuur accu's. Dit is de reden dat LiFePO₄ accu's goed kunnen worden bewaakt (of 'gemonitord') door de spanning van de accu te meten in het gebruik.

De curve is opgetekend bij het initieel laden van een LFP cel met een (constante) stroom uit een stroombron. In het artikel werd bediscussieerd hoe hoog de laadspanning moest zijn om de cel de eerste keer geheel te laden.

Het zou veilig zijn om de cel te laden met een constante stroom uit een stroombron met een maximale spanning van 3,45V. De cel zou dan niet worden overladen omdat de stroom uit de stroombron naar 0A zou dalen bij het bereiken van de 3,45V.

Dit werkte niet omdat bij het bereiken van ca 1V over een geheel ontladen cel, er een hoge spanning

nodig was om nog enige lading in de cel te brengen. Dit punt kenmerkt zich door een piek in de celspanning (die hier ook de laadspanning is). Om nog enige lading in de cel te 'prakken' moest er een spanning van 4V worden aangelegd. Een constante stroombron met een maximale spanning van 3,45V zal dit niet halen. In het artikel verdedigde de firma Winston de keuze voor 4,2V als initiële laadspanning.

Doordat Winston LiYFePO_4 cellen levert, zou deze curve uniek kunnen zijn voor de door hen gebruikte technologie waarbij Yttrium aan het materiaal van de (+)plaat wordt toegevoegd. Mogelijk is de curve niet van toepassing op de andere LiFePO_4 cellen zonder de toevoeging van Yttrium.

Ontladen

Bij ontladen 'kalft' het cluster van Lithium Ferrofosfaat op de (+)plaat af waarbij de Lithium ionen op de (-)plaat terecht komen. De ontlading gaat door totdat er geen sprake meer is van een cluster met Lithium ferrofosfaat. Er is nu nog alleen ferrofosfaat op de (+)plaat aanwezig en de Li-ionen zitten op het koolstof van de (-)plaat. De cel kan nu geen lading meer vasthouden omdat er geen sprake meer is van een cluster van lithium ferrofosfaat groepen. Wordt het ontladen van de cel gestopt voordat alle Lithium Ferrofosfaat is gesplitst in Lithium en Ferrofosfaat, dan zullen de gevormde LiFePO_4 groepen bij het laden direct weer aan het bestaande cluster worden toegevoegd. Ik kan in de beschikbare literatuur niet vinden of dit de oorzaak is van het herstel van de celspanning bij diep ontlading. Het is wel heel verleidelijk om de celspanning van 2,8V toe te kennen aan de spanning waarbij zich nog clusters van ladingsdragers op de (+)plaat bevinden en die spanning dan te verbinden met de 'optimale bewaarspanning', de spanning waarbij er nog clusters met ladingsdragers aanwezig zijn. Het is ook voor de hand liggend dat de cel de situatie waarin er ladingsdragers geclusterd zijn, een stabiel evenwicht vormt waarbij de cel zich 'goed voelt'.

"Dit is taalgebruik van een accufluisteraar!" 'Ja, dit is om het duidelijk te maken, het is metaforisch...' In 2015 wordt vastgesteld dat de 'spanningspiek' nodig is om de cel in de toestand van het 'clusteren' te brengen. Zolang de cel niet wordt ontladen tot een klemspanning lager dan 1V, blijft er een cluster op de anode aanwezig en kan de cel weer worden geladen zonder dat er een spanningspiek nodig is om de clustervorming te starten. Bij meerdere malen ontladen, komt naar voren dat de cel(len) zichzelf herstellen. Na het afkoppelen van de belasting loopt de spanning weer op. Hier moet een elektro-fysisch proces aan ten grondslag liggen. Het past namelijk niet in het ontladingsgedrag van een capaciteit of een inductie. Bij een dergelijk gedrag past geen oplopen van spanning bij het onderbreken van de belasting. Bij een condensator loopt de spanning pas weer op bij het toevoegen van lading en bij een inductie schiet de spanning omhoog door de inductiepiek bij het onderbreken van de stroom om snel weer te dalen naar de waarde ervoor. Het langzaam oplopen van de spanning van een LFP cel na het afkoppelen van de belasting kan worden verklaard indien er een herverdeling van de clusters naar één cluster op de (+)plaat plaatsvindt.

Nominale spanning

De hoogste spanning voor een LFP cel is de spanning waarbij de lading in Ah of in Coulomb niet meer toeneemt door het opslaan van ladingsdragers. Bij LFP cellen is dat 3,45V. De laagste spanning voor een LFP cel is het punt waarbij de spanning sneller daalt dan daarvoor bij gelijke ontlading.

LFP cellen kennen in de spanningscurve bij ontlading drie punten waarbij deze 'knik' optreedt (van hoog naar laag): 3V, 2,5V en 1,5V. Deze spanningen zijn afhankelijk van de kerntemperatuur van de cel. De '3V knik' is beschouwd als de laagste werkbare spanning en als optimale bewaarspanning voor een LFP cel. De cel werd dan beschouwd als 'ontladen', maar zoals bij een 'lege batterij' kun je er nog steeds 'Joules' uithalen tot de cel geen Lithium IJzer Fosfaat meer heeft en dit allemaal is

omgezet naar IJzer Fosfaat op de (+)plaat en Lithium op de (-)plaat. Bij 2,5V en lager fluctueert de spanning heel sterk, maar er blijft nog energie uit de cel komen. Onder de 1,0V bestaat er geen cluster van LiFePO_4 groepen meer en kan de cel geen lading meer vasthouden en de spanning daalt naar 0V.

De nominale spanning voor een LFP cel is gesteld op 'de helft' van het traject tussen 3V en 3,45V (spanning van een geheel geladen cel) en dat komt neer op 3,2V.

Inwendige weerstand

De inwendige weerstand van een LFP cel is evenredig met de capaciteit van de cel en dat is algemeen geldig voor alle herlaadbare cellen van welke technologie dan ook. Voor 100Ah LFP cellen ligt de inwendige weerstand in de buurt van de 10 tot 5mOhm. Ter vergelijking: voor een 'natte' 100Ah lood zwavelzuur cel ligt de R_i op ca 500 mOhm tot 100mOhm.

Bij een loodzwavelzuur accu neemt bij ontlading de concentratie van het zwavelzuur in het elektrolyt af en daarmee neemt de inwendige weerstand toe. Bij Li-ion accu's veranderen de eigenschappen van het elektrolyt niet bij een veranderende lading toestand (State of Charge) en de inwendige weerstand van een cel verandert alleen door de kerntemperatuur van een cel.

De toevoeging van een koolstoflaag op de (-)plaat heeft de inwendige weerstand van LFP cellen verlaagd ten opzichte van voor de toepassing van een koolstoflaag.

De lage inwendige weerstand betekent dat een lege LFP accu zich voor een lader presenteert als een kortsluiting. Een LFP laadsysteem zal kortsluit vast moeten zijn anders verbrandt de lader.

Op- en ontlad rendement en levensduur

Na het toevoeren van 100Ah aan lading kan bij een nieuwe 100Ah loodzwavelzuur accu ca 80Ah worden gebruikt en dan geldt de accu als leeg. Het op- en ontladrendement is daarmee 80%. Het is overigens niet verstandig een loodaccu met meer dan 50% van de nominale capaciteit te ontladen, omdat er dan veel loodsulfaat op de platen komt en dat kan soms niet helemaal worden verwijderd. Na 5 jaar gebruik kan het op- ontladrendement (door sulfatering) van een loodzwavelzuur accu zijn terug gelopen tot 50% en komt er van de geladen 100Ah nog 50Ah terug als bruikbare lading.

Bij het toevoeren van 100Ah aan lading aan een nieuwe LFP accu kan 95Ah worden gebruikt en dan geldt de accu als leeg. Het op- en ontladrendement is daarmee 95%. Het is niet verstandig een LFP accu met meer dan 80% van de nominale capaciteit te ontladen omdat de cel dan kan overgaan naar de eerste laadfase.

Bij 100 cycli per jaar is na 5 jaar het op- ontladrendement van een LFP accu terug gelopen naar 93% en na 20 jaar of 2000 cycli is het op ontlad rendement nog 80%, net zo hoog als bij een nieuwe loodzwavelzuur accu. **Deze waarden zijn gemeten in een tijd dat de eindlaadspanning van een LFP cel op 3,7V werd gesteld.**

Inmiddels worden bij een goed BMS en een eindlaadspanning van 3,45V 6000 cycli en meer gehaald. Bij gebruik als 'huisaccu' in een camper, caravan of op een boot met 100 cycli per jaar betekent dit een levensduur van 60 jaar. Inmiddels wordt de levensduur voor een LFP cel op 10.000 cycli gesteld. Dat is 100 jaar bij 100 cycli per jaar. Deze verlenging van de levensduur gebaseerd op het aantal cycli komt voor rekening van de nieuwe inzichten in de eindlaadspanning. De levensduur van een LFP cel overschrijdt nu de doorsnee levensduur van de mens. (bij 100 cycli per jaar)

De grote verschillen in rendement worden veroorzaakt in de verschillen in de inwendige weerstand van de betrokken technologieën. In deze weerstand wordt bij laden en ontladen warmte ontwikkeld. De ontwikkelde warmte (energie) is gelijk aan I^2Rt ofwel het kwadraat van de stroom maal de

inwendige weerstand maal de tijd dat die stroom door de weerstand loopt. Door de lage inwendige weerstand van de LFP cellen ten opzichte van loodzwavelzuur cellen is er alleen warmte ontwikkeling bij een extreem hoge stroom zoals bij kortsluiting van de accu. Een loodzwavelzuur accu produceert al warmte bij een laadstroom van 0,1c (laadstroom van 0,1 maal de accucapaciteit in Ah).

Voor het bepalen van het verlies aan capaciteit in gebruik is voor loodaccu's de Peukert factor van toepassing.

Een BMS dat van je vraagt een Peukert-factor in te voeren, is een BMS dat is ontworpen voor loodzwavelzuur accu's. Wil je het toch gebruiken voor Li-ion LFP accu's, dan geef je een Peukert-factor van één (1 ofwel 'de ideale accu') op. Dit betekent een op/ontlaad rendement van 100%.

Monitoren en weergeven van de laadtoestand

Dit is verwarrend en deze verwarring is het gevolg van het hanteren van twee aanduidingen voor de ladingstoestand van cellen.

SoC (State of Charge) in % waarbij een SoC van 0% betekent dat de cel in de eerste laadfase is terecht gekomen (open klemspanning < 1,5V en dalend, de cel houdt geen lading vast!).

DoD (Depth of Discharge) in % waarbij een DoD van 100% betekent dat de cel geheel is ontladen (SoC ~ 0%) en in de eerste laadfase is gekomen en een DoD van 0% betekent dat de cel maximaal is geladen (SoC = 100%).

De doorsnee accubezitter gaat hierdoor 'geheel de teil in', omdat 100% SoC gelijk is aan 0% DoD maar 100% DoD voor LFP cellen gelijk is aan het percentage SoC bij de overgang van de eerste naar de tweede laadfase. Het is veilig om 100% DoD te stellen bij 2V per cel ('open klemspanning' of onbelaste celspanning). Om dit te doen moet je van elke cel in de accubank de spanning monitoren en moet het ontladen van de accu worden gestopt bij een celspanning van 2V. Let wel, één cel bepaalt dan of de accu 'leeg is'.

Een LiFePO₄ cel waar op staat dat deze een capaciteit van 160Ah heeft, zal een lading van 160 x 3600 Coulomb hebben als de cel 'vol' zit en dan bedraagt de lading van de cel: 576.000 Coulomb. Als de cel vol zit staat er een spanning van 3,45V op de cel. De condensatorcapaciteit van de cel is dan 576000 Coulomb / 3,45V = 166.956,5217391304 of afgerond 166.956.217.391 µF. Een condensator van die capaciteit past niet in een 'tiny house'! Als de cel tot 2V is ontladen, zit er nog een lading in van 2V / 166.956,5217391304F = 83.478,26086956522 Coulomb. Of 83.478,26086956522 / 3600 = 23,18840579710145Ah. Die overgebleven 23Ah kun je beter niet gebruiken voor ontlading, maar reserveren om de cel in de 2^e laadfase te houden. Er blijft dan een beperkt cluster lithium ferrosfosfaat op de (+)plaat bestaan en het herladen zal dan zonder opnieuw initieel laden kunnen verlopen.

Verder betekent 4x2V een accuspanning van 8V en dat is vaak te weinig om gloeilampen van 12V te laten werken. LED-verlichting heeft vaak een ingebouwde spanningstabiliserende booster-converter en het is mogelijk dat deze nog wel een tijdje werken.

De capaciteit in Ah van een cel kan worden omgerekend naar Farad, maar de capaciteit van een cel is geen elektrostatisch fenomeen zoals bij een condensator. Het elektrolyt tussen de platen van de cel laat ionisatie toe en daarmee verandert de condensator-capaciteit met de lading en de celspanning. Bij een 160Ah cel zal er ca 24Ah capaciteit niet worden gebruikt. Dit is een verbruik van ca 85% van de cellading zonder de cel in de eerste laadfase te brengen. Op dit punt is de SoC nog 15%. Dit is te beschouwen als het gebruik van de cel als een 'deep cycle' accu.

De meeste fabrikanten geven 2,5V als laagste celspanning op. Dat zou 10V voor een 4-cellen accubank betekenen. Zo eenvoudig is het niet... Bij 3 cellen van 3V (= 9V aan accuspanning) en 1 cel

van 1V heb je nog 10V aan accuspanning, maar ben je wel bezig één cel door onbalans in de eerste laadfase te brengen. **Een BMS dat de accubank bewaakt, moet bewaken per cel en niet de hele (in serie geschakelde) accubank.**

De SoC curve begint vanaf 2,8V via 3,0V naar 3,45V per cel vlak te lopen. Wil je niet in de problemen komen dan schakel je alle verbruikers van je 12V LFP accubank af bij 11,6V. Moet je dan echt nog de marifoon gebruiken, dan gebruik je een 'override' voor alleen de marifoon. Hozen met de bilge pomp kan dan niet meer en moet je dat nu met de hand gaan doen.

A frightened man and a bucket outclasses a bilge pump

De minimale spanning voor een cel wordt door de fabrikant vaak wel aangegeven, maar zal per merk kunnen verschillen. Een cel van 100Ah bereikt het 100% DoD punt als er 100Ah is afgegeven. Je hoopt dan dat er nog iets van 1,5V aan klemspanning is overgebleven, anders is de cel in de eerste laadfase terecht gekomen en is het niet waarschijnlijk dat je de cel aan boord nog initieel kunt laden! Je moet dan opnieuw de initiële laadprocedure doorlopen en dat vraagt meestal een netaansluiting met 230VAC en een transformator met een gelijkrichter.

Ladingmeting en monitoring door een coulombcounter

Met een elektronische 'seconden teller' gekoppeld aan een elektronische 'Ampère teller' kan de stroom van en naar de cel of accu worden geteld. Voor ijking op het 0-punt moet hiervoor de cel of accu geheel worden ontladen. Is de cel of accu ontladen dan wordt het elektronische telwerk gestart en wordt de lading (als State of Charge) van de accu of cel door de coulombcounter bij gehouden. Het helemaal ontladen van een accu of cel is af te raden omdat dit versnelde veroudering in de hand werkt (is geldig voor alle herlaadbare galvanische cellen).

Een andere mogelijkheid is het ijken van de teller op 100% SoC bij een geheel geladen accu of cel. Hierbij geldt de nominale capaciteit van de cel of accu als de lading van de cel of accu bij 100% SoC. Dit systeem is niet geheel nauwkeurig omdat bij LFP cellen door lithium plating de capaciteit van de cel of accu terugloopt en lager wordt dan de opgegeven nominale capaciteit.

Bij gebruik van een Coulombcounter moet het laden wel stoppen indien de celspanning aan de 3,45V is gekomen! Een 'volle' cel zal bij een laadspanning boven de 3,45V wel stroom doorlaten, maar die stroom brengt geen lading meer in de cel (er is geen Ferrofosfaat meer om Lithium aan te koppelen) terwijl de 'Ampère teller' van de coulombcounter nog steeds ziet dat er stroom door de cel of cellen loopt. Dit maakt de coulombcounter onnauwkeurig in de 'Coulomb boekhouding' en minder geschikt voor monitoring.

Ladingmeting en monitoring door spanningmeting

Een LFP cel kun je beter niet ontladen tot een spanning onder de 2,5V. Als je daarvan uitgaat, is 2,5V het 100% DoD punt. Deze waarden zijn relatief en daarom onafhankelijk van de nominale capaciteit van de cel. De som van de standaardpotentialen voor Lithium en IJzer is 3,45V. Een geheel geladen LFP cel heeft een onbelaste celspanning

Monitoren in Ah of Coulomb is mogelijk, maar wat is dan de waarde waarbij je moet stoppen met belasten en wat is de waarde waarbij je moet stoppen met laden?

Bij monitoren door spanning moet je stoppen met belasten bij 2,5V en stoppen met laden bij 3,45V. Dit is ongeacht de celcapaciteit en werkt dus bij alle celcapaciteiten. Dit geeft 'spanningsmonitoring' bij LFP cellen het voordeel.

(klemspanning) van 3,45V. Dat is dan het 100% SoC punt en het 0% DoD punt. In de tabel is de geschatte lading van de cel weergegeven bij de reeks van celspanningen tussen 2,5V en 3,45V, aan

de hand van de nominale capaciteit van de cel. Er wordt gekozen voor cellen uit de capaciteitsreeks van: 70, 100, 160, 200, 300, 400Ah. In Coulomb hebben de cellen:

70Ah = 252.000 Coulomb aan capaciteit.

100Ah = 360.000 Coulomb aan capaciteit.

160Ah = 576.000 Coulomb aan capaciteit.

200Ah = 720.000 Coulomb aan capaciteit.

300Ah = 1.080.000 Coulomb aan capaciteit.

400Ah = 1.440.000 Coulomb aan capaciteit.

In tegenstelling tot het 100% SoC punt bij loodzwezelzuur cellen, is het 100% SoC punt bij LFP cellen nauwkeurig te bepalen: 3,45V klemspanning bij 100% SoC. Bij het iJken van een Coulombcounter kan hiervan gebruik worden gemaakt.

Voor monitoring van de ladingtoestand van een LFP accu is het beter om de celspanning te monitoren omdat te vermijden situaties juist voor celspanningen zijn gedefinieerd. Zo moet je zien te voorkomen dat de celspanning onder de 2V komt en zien te voorkomen dat de celspanning boven de 3,45V komt. Deze kritische punten zijn onafhankelijk van de capaciteit van de aangesloten cellen en houden hun monitorende waarde bij veroudering van de cellen en teruglopen van de capaciteit.

Spanning	2,5V	3,0V	3,1V	3,2V	3,3V	3,4V	3,45V	3,5V	3,6V
%SoC/ %DoD	15%/ 100%	50%/ 50%	60%/ 40%	70%/ 30%	80%/ 20%	>90%/ <10%	100%/ 0%	100%/ 0%	100%/ 0%
70 Ah 252kC	15%= 11Ah	50%= 35 Ah	60%= 42Ah	70%= 49Ah	80%= 56Ah	>90%= >63Ah	70 Ah	Toename van celspanning, geen toename van lading. Toename Lithium plating, afname capaciteit. Toename opgenomen vermogen, toename van celtemperatuur, toename van celdruk.	
100 Ah 360kC	15%= 15Ah	50%= 50Ah	60%= 60Ah	70%= 70Ah	80%= 80Ah	>90%= >90Ah	100 Ah		
160 Ah 567kC	15%= 24Ah	50%= 80Ah	60%= 96Ah	70%= 112Ah	80%= 128Ah	>90%= >144Ah	160 Ah		
200 Ah 720kC	15%= 30Ah	50%= 100Ah	60%= 120Ah	70%= 140Ah	80%= 160Ah	>90%= >180Ah	200 Ah		
300 Ah 1080kC	15%= 45Ah	50%= 150Ah	60%= 180Ah	70%= 210Ah	80%= 240Ah	>90%= >270Ah	300 Ah		
400 Ah 1440kC	15%= 60Ah	50%= 200Ah	60%= 240Ah	70%= 280Ah	80%= 320Ah	>90%= >360Ah	400 Ah		

Fouten discussie

Bij een laadstroom zal de klemspanning op een cel hoger zijn dan de inwendige celspanning. Dit wordt veroorzaakt door de spanningsval over de inwendige weerstand plus de spanningsval over de overgangsweerstand naar de meetpennen.

Bij een belastingstroom zal de klemspanning op een cel lager zijn dan de inwendige celspanning, vanwege de spanningsval over de inwendige weerstand plus de spanningsval over de overgangsweerstand naar de meetpennen.

De waarde voor de DoD in Ah is afhankelijk van de conditie van de cel en kunnen als relatieve waarde worden afgeleid uit de actuele celspanning.

De waardes voor de SoC zijn afgeleid uit de actuele celspanning, maar niet berekend met in acht name van spanningsval of spanningstoename door de invloed van de inwendige weerstand van de cel. Dit wil zeggen dat de geringe stroomafname door het meetsysteem (ca 1mA bij analoge meters en ca 20mA bij digitale meters) invloed heeft op de gemeten waarde. Die invloed wordt kleiner naarmate de nominale capaciteit van de cel toeneemt en de inwendige weerstand van de cel

afneemt.

De waardes zijn op 10% nauwkeurig binnen het spanningsbereik van 3,0V tot 3,45V. In dit bereik loopt de spanningscurve van een cel redelijk vlak en wordt de lading van de cel gerepresenteerd door de spanning. Dit blijft het geval bij capaciteitsvermindering door Lithium plating.

Boven de 3,45V aan celspanning neemt de lading van de cel niet meer toe ook al loopt er een laadstroom. De spanning is hier niet meer representatief voor de lading.

Onder de 3V bestaat er geen betrouwbare spanning - lading relatie meer. Dit wordt veroorzaakt doordat er Lithium ionen uit het Lithium Ferrofosfaat cluster op de (+)plaat naar de (-)plaat gaan en het cluster kleiner wordt. Door deze 'ontclustering' zijn er grote spanningsvariaties mogelijk en is er geen spanning - lading relatie. Wordt de ontlading van de cel gestopt, dan gaan de 'subclusters' zich 'herschikken' tot één cluster waardoor de celspanning hoger wordt. Door de spanningstijging lijkt het of de lading toeneemt en of de cel zich van de belasting 'hersteld'.

Slijtage Lithium Ferrofosfaat accu's

Strikt genomen kan ik alleen wat zeggen over slijtage van LFP accu's en het is mij niet bekend of dit voor andere soorten Li-ion accu's (LiCoMn, LiTiO of Li-polymer) ook opgaat!

De slijtage grenzen voor li-ion accu's worden bepaald door de capaciteit in Ah te meten en een Li-ion accu die minder capaciteit heeft dan 20% van de nominale waarde, wordt als 'versleten' beschouwd. Je zult dan merken dat de accu eerder leeg is dan 'vroeger' en het kan dat je 'onbalans' constateert. Waar loodzwavelzuur accu's van slijten is wel bekend: de boosdoener is sulfatering van de platen. Dit kan niet worden voorkomen omdat de omzetting van loodoxide in loodsulfaat (op de (+)plaat) en de omzetting van lood in loodsulfaat (op de (-)plaat) nodig is om de opgeslagen lading van de accu te gebruiken.

Waar LFP accu's van slijten is minder duidelijk bekend.

Dendrieten:

In het verleden is aangetoond dat er van de (+)plaat 'dendrieten' van lithium door de separator heen 'groeiden' naar de (-)plaat en dan kortsluiting veroorzaakten. Er is niet aangegeven bij welke soort Li-ion cellen dit gebeurde en het kan zijn dat dit alleen is gebeurd bij Lithium Cobalt Manganat cellen. Zou dat zo zijn, dan komt deze slijtage kennelijk niet voor bij Lithium Ferrofosfaat cellen. Het is ook mogelijk dat de introductie van de keramische separator de groei van dendrieten tegengaat zodat deze vorm van slijtage niet meer bestaat.

Temperatuur toename:

Er is gewezen op temperatuurverhoging door hoge laad- en ontladstromen, dit zou slecht zijn omdat de cel daarvan opwarmt, maar hoe het werkt is niet duidelijk. Het laden van reeds vol geladen LFP cellen zou ook slecht zijn, dit is de oorzaak van wat men 'sudden cell death' noemt. Inmiddels is bekend geworden dat 'Lithium plating' de oorzaak van 'sudden cell death' is. Verder is bekend dat als je de LFP cellen 'doorlaadt' zoals met loodzwavelzuur cellen wel gebruikelijk is of ze aan een 'float charger' of druppellader zet, dat de LFP cellen sterk in temperatuur toenemen. Een laadstroom bij een spanning net boven de spanning van 3,45V per cel is al voldoende om die laadstroom om te zetten in warmte in plaats van lading.

Lage temperatuur:

LFP accu's kunnen beter niet 'onder nul' geladen worden. Waarom niet? Omdat de lage temperatuur ook betekent dat de aan de temperatuur gerelateerde klemspanning mee omlaag gaat. Een LFP cel

die bij 20°C 3,4V aan klemspanning heeft, heeft bij 0°C 3,3V aan klemspanning. Dan geldt voor de lader dat er laadstroom nodig is om de cel weer op 3,4V te brengen, maar dat zou bij compensatie van de spanning voor de lage temperatuur betekenen dat de cel op dat moment wordt overladen. Voor dit mechanisme is wel een beetje compensatie in de vorm van warmte ontwikkeling door de 'overladingsstroom' die de cel dan weer opwarmt en waardoor de celspanning dan weer omhoog gaat en de lader verder laden stopt (in Constant Voltage modus). In Constant Current modus wordt de cel veel warmer omdat de laadstroom niet afhankelijk is van de celspanning.

Lithium plating:

In de Li-ion accuwereld is het buzz word: 'Lithium plating' of in het Nederlands: 'verlithiumen'. Lithium plating is de vorming van een laag van metallisch Lithium op de platen die de Lithium Ferrofosfaat laag en de koolstof laag bedekt. Dit maakt ionen/elektronen uitwisseling onmogelijk. Dat maakt tevens laden en ontladen op delen van de platen onmogelijk en het resultaat is dat de capaciteit van de cel afneemt. Is dit '*de slijtage*' van LFP cellen?

Bij te warm geworden cellen (door overladen?) vindt men Lithium plating.

Bij cellen die zijn overladen (door overladen!) vindt men Lithium plating.

Bij cellen met 'sudden cell death' (door overladen!) vindt men Lithium plating.

Bij cellen met meer dan 300 gebruikscycli (door 300 keer kort overladen?) vindt men Lithium plating.

Bij cellen die 'koud' zijn geladen (temperatuur onder 0°C) vindt men Lithium plating.

Het heeft er alles van dat Lithium galvanisering of Lithium plating '*de slijtage*' vormt van LFP cellen.

Lithium plating, hoe werkt dat?

- Lithium heeft een standaard elektrode potentiaal (spanning t.o.v. Waterstof) van -3,04V bij een temperatuur van 25°C.
- IJzer heeft een standaard elektrode potentiaal (spanning t.o.v. Waterstof) van + 0,41V bij een temperatuur van 25°C.

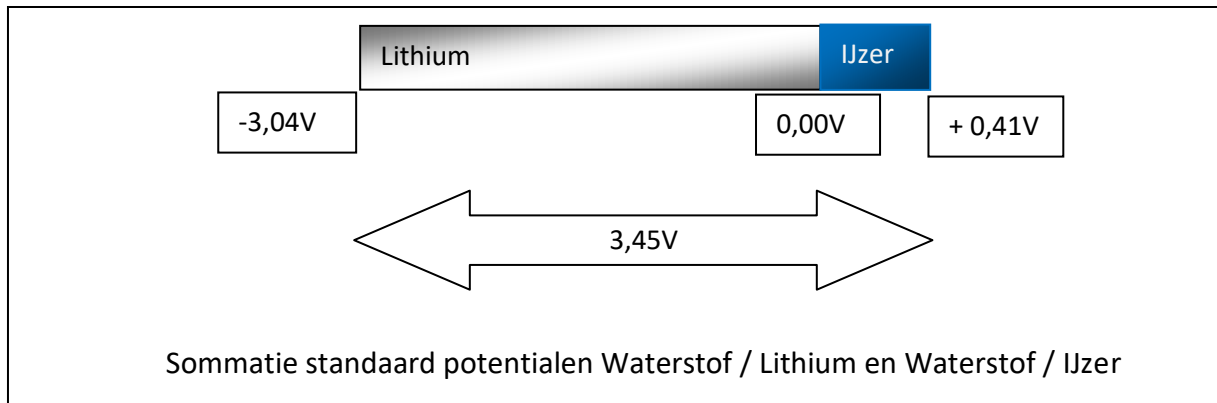
Potentiaal waarden uit Wikipedia:

https://nl.wikipedia.org/wiki/Tabel_van_standaardelektrodepotentiaalen

Tel deze waarden bij elkaar op, dan is er een potentiaal verschil van 3,45V tussen Lithium en IJzer bij een temperatuur van 25°C.

Een geheel / 100% SoC geladen LFP cel heeft een verschilspanning van 3,45V bij een *kerntemperatuur* (in de cel gemeten temperatuur) van 25°C. Kun je de temperatuur niet in de cel meten... dan kun je geen nauwkeurige metingen doen en moet je de klemspanning als meetwaarde nemen.

De elementen Fosfor en Zuurstof zijn geen metalen en nemen geen deel aan de vorming van elektrodepotentiaalen.



Bij het laden van een LFP-cel worden de Lithium ionen aan het Ferrofosfaat gekoppeld tot LiFePO_4 . Zijn alle Li-ionen aan het Ferrofosfaat gekoppeld tot Lithium Ferrofosfaat, dan is de cel geheel geladen (100% SoC of 0% DoD) en is de spanning van de cel 3,45V. Dit is het punt waarbij de cel geen lading meer zal opnemen omdat...

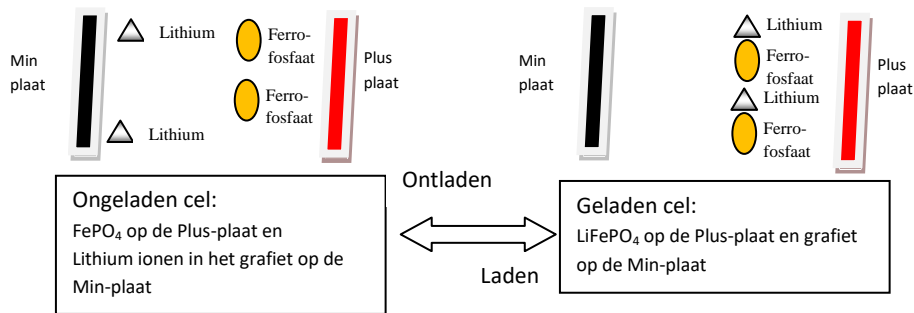
alle Lithium is gekoppeld aan het Ferrofosfaat en er is geen Lithium meer over om te koppelen of

alle Ferrofosfaat bezet is met Lithium ionen en er zijn geen koppelingsplaatsen meer vrij in het Ferrofosfaat.

Zou je bij 100% SoC de laadspanning verhogen boven de 3,45V (per cel) dan worden de Lithium ionen losgemaakt uit het LiFePO_4 want je overschrijdt de elektrodepotentiaal. De hoeveelheid Lithium ionen die worden losgemaakt is evenredig aan de spanning op de cel. Omdat je nu boven de spanning van 3,45V bij 25°C komt er stroom zal lopen, ben je aan het overladen en veroorzaak je 'Lithium Plating'.

Door een laadspanning boven de 3,45V zul je de Lithium ionen uit het Lithium Ferrofosfaat 'losmaken'. Door de verhoogde spanning zijn de van der Waals krachten niet meer in staat het Lithium ion aan het Ferrofosfaat te binden en zullen er door de laadstroom elektronen beschikbaar komen om het 'gat' in de buitenste schil van het Lithium ion te vullen en zo 'metallisch' Lithium te vormen.

Het ontstane metallisch Lithium gaat over naar een kristalstructuur zoals bij metalen gebruikelijk is. Het Lithium (atoomnummer 3) heeft in de kern van het atoom 3 protonen (naar het atoommodel van Bohr) en wordt door 3 elektronen ladingneutraal gemaakt (3 positief geladen protonen in de kern t.o.v. 3 negatief geladen elektronen in de schil). Doordat de Lithium ionen nu 'ongeladen' atomen zijn geworden, worden zij niet meer door elektrische velden aangetrokken en vormen zij een Lithium 'laagje' over de elektroden in de cel. Dit werkt als een 'atomaire kooi van Faraday'. Hierdoor is geen ionen wisseling tussen de (+)plaat en de (-)plaat meer mogelijk en is de cel door 'lithium plating' kapot gemaakt. In publicaties spreekt men ook wel over 'dood Lithium' voor het Lithium dat is neergeslagen door Lithium plating.



Wie aan 'trickle charging' of 'float charging' doet (een –al dan niet geringe– laadstroom aanleggen bij een cel of accu met 100% SoC) is dus zelf schuld aan verkorting van de levensduur van zijn Li-ion accu's.

'Is dat nou echt zo belangrijk om op de millivolt nauwkeurig te laden?' Einstein zei ooit: "God dobbelt niet" toen iemand opmerkte dat er wel eens een uitzondering zou kunnen zijn op zijn relativiteitstheorie... Dus ja, het is belangrijk dat je de eindlaadspanning goed bewaakt en begrenst en ook de kerntemperatuur van de cel een factor laat zijn in de beschouwing van de meetwaarden. Een 'volle cel' heeft één groot cluster van LiFePO₄ groepen op de (+)plaat en dit cluster blijft bestaan tot het punt dat er zo weinig Ferrofosfaat -zonder koppeling aan Lithium- op de 'plus' (+)elektrode aanwezig is dat er geen sprake meer is van een cluster van Lithium ferrofosfaat. Zodra er geen sprake meer is van een cluster, is de cel in de eerste laadfase gekomen en niet meer in staat lading vast te houden. Bij meting van de celspanning zie je dat deze terugloopt naar een spanning van minder dan 1V. De celspanning is op dit punt gedaald onder de 1,5V bij 25°C kerntemperatuur. De ontladestroom heeft - voor dit punt wordt bereikt - de cel warmer gemaakt en dit is van invloed op de gemeten spanning. Een BMS zal geen gebruik kunnen maken van de kerntemperatuur van de cel of cellen en zal van de omgevingstemperatuur gebruik maken. Dit geeft een onnauwkeurigheid in het bepalen van het punt van overgang naar de eerste laadfase. Dit zorgt ervoor dat er bij de bepaling van de minimale spanning van een LFP cel een veiligheidsmarge wordt aangenomen van 0,5V tot 1,0V. De meeste fabrikanten houden een spanning van 2V tot 2,5V als minimum waarde voor de celspanning aan bij een omgevingstemperatuur van 20°C. Die omgevingstemperatuur kan door het BMS worden bepaald en bij het bereiken van het 'tripping point' kan het BMS de belasting van de cellen afschakelen zodat de cel (cellen) niet tot de overgang naar de eerste laadfase wordt (worden) ontladen.

De gevolgen van Lithium plating

Het bedekken van de platen met metallisch Lithium gaat zowel het losmaken van Li-ionen uit het Lithium Ferrofosfaat als het opnemen van Li-ionen door het ferrofosfaat tegen. De opslagcapaciteit van de accu neemt af en bij ontladen wordt de nominale celcapaciteit uitgedrukt in Ah niet meer gehaald. De cel zal geen lading meer afgeven of opslaan. Dit zal niet meteen gebeuren. Het is afhankelijk van de stroomsterkte die wordt gebruikt na het punt dat de cel 100% SoC heeft bereikt. Is die stroom laag, dan zal het lang duren voordat de gehele oppervlak van de platen met metallisch Lithium is bedekt. Vaak is het dan mogelijk de cel nog te gebruiken omdat er gaten in de metallische Lithium laag zijn waar de ionenwisseling nog plaatsvindt. De laag ziet er dan uit als een 'plak Leerdammer kaas', waarbij er nog ionenwisseling plaatsvindt door de gaten in die plak kaas.

Is de stroom hoog, dan kan in één keer de totale oppervlakte van de platen in een cel worden bedekt en is de cel kapot. De laag ziet er dan uit als een 'plak Goudse kaas' met misschien een paar gaatjes.



De kaasplak metafoor op de kaasplank:

links: Leerdammer kaas met veel en grote gaten, er is transport van ionen 'door de gaten' mogelijk.
rechts: Goudse kaas zonder gaatjes, er is geen transport van ionen mogelijk, want geen gaten.

Een cel met Lithium plating is snel aan de 100% SoC en ook weer snel aan de 0% SoC. De capaciteit is sterk teruggelopen en wordt bepaald door de afmeting van 'de gaten in de kaasplak', in die gaten is nog ionen uitwisseling mogelijk. Bij het laden van de cellen in een serieschakeling zal er door het verschil in capaciteit onbalans ontstaan doordat de cellen met lithium plating minder capaciteit hebben en eerder 'volgeladen' zijn maar ook eerder 'leeggelopen' zijn. De eerste reactie zal zijn om de cel langer aan de lader te zetten... Dat zal de cel snel geheel kapot maken omdat het langdurig laden met een lader die meer dan 3,45V als laadspanning gebruikt, de gaten in de Lithium laag snel vol maakt en uiteindelijk de platen van de cel geheel bedekt zijn met metallisch Lithium. De cel is dan definitief kapot.

Er zijn publicaties over 'Lithium stripping' om het metallisch Lithium van de platen af te halen en het weer terug te voeren in de laag met Lithium Ferrofosfaat. Geen van de publicaties maakt melding van een duidelijk succes zoals een percentage toename van de capaciteit na het 'strippen'.

Lithium plating wordt vaak gezien als onoverkomelijke slijtage door het gebruik van de cellen. Dit is niet terecht. Lithium plating is geen slijtage, maar onkunde in de behandeling van LFP cellen bij het gebruik.

Andere vormen van slijtage

Welke slijtage van Li-ion cellen is er mogelijk?

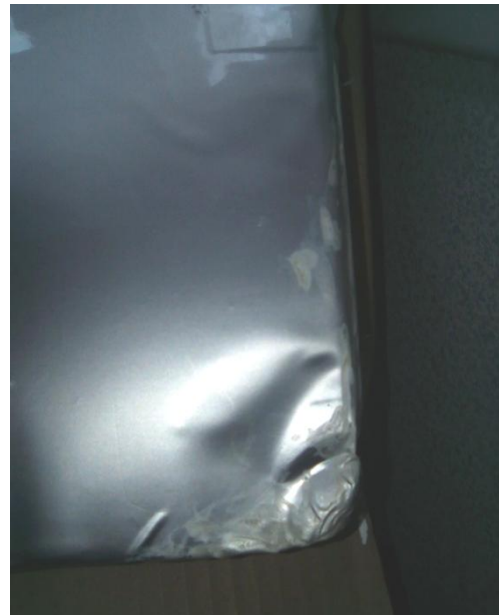
Mechanische slijtage

Er zijn geen meldingen van andere vormen van mechanische slijtage aan LiFePO_4 cellen dan waarbij de cellen door de inwerking van mechanische krachten worden vernield (spijkers in de cel slaan). In het bijzonder wordt vermeld dat de celpolen door het uitzetten van de cel door gasdruk, uit het kunststof worden getrokken. Dit heeft geleid tot het lostrekken van de 'lippen' van de 'pouches' van een cel uit de busbar (bij cellen met meer dan één pouch). Meet je de celspanning van een cel en verandert deze als je tegen de polen van de cel duwt, dan heb je een cel waarvan één of meer 'pouches' van de 'bus' is losgeraakt.

De cel is bij de productie gasdicht en het elektrolyt zal niet verdampen en uit de cel verdwijnen tenzij de gasdichte wand wordt geperforeerd. Gebeurt dit, dan zal het elektrolyt langzaam uit de cel verdampen en het Lithium in de cel als eerste oxideren. Hierdoor neemt het volume van de inhoud

van de cel toe en de cel bolt op. De cel kan geen lading meer opnemen en is definitief kapot.

De Chinese posterijen zijn niet erg zachtvaardig voor de pakketten. Door 'gooi en smijtwerk' door de Chinese posterijen kreeg ik 4 LFP pouch cellen van 90Ah in een totaal gekneusde verpakking. De cellen waren door materiaal moeheid van het aluminium lek geraakt. In minder dan een maand was alle elektrolyt verdampt en oxideerde de celinhoud aan de buitenlucht. De cel wordt 'dik' en de inhoud wordt dik en hard door oxidatie aan de lucht en er is geen spanning over de cel meetbaar. De cel is kapot door mechanische slijtage.



Gekneusde 90Ah LFP Pouch cel

Chemische slijtage

Er is melding van het ontstaan van zuren in de cel, waardoor de cellen kapot zijn gegaan. Is de cel goed gesloten, dan is het ontstaan van een zuur in de cel niet mogelijk door het aanwezige elektrolyt. Is de cel open door beschadiging van de behuizing, dan is zuurvorming mogelijk. De primaire oorzaak is dan mechanische slijtage.

Cellen inklemmen

Indien pouches heel ruim in hun behuizing zitten, kan het elektrolyt 'naar onder' in de pouch zakken. Het 'uitzakkende' volume wordt groter naarmate de ruimte in de behuizing groter wordt. Zolang de ruimte in de behuizing niet groter wordt door uitzetting is er niets aan de hand.

Leg je een cel op het (grote) zijvlak, dan is het mogelijk dat de platen aan de bovenzijde geheel of gedeeltelijk 'droog' komt te staan en niet meer kan deelnemen aan de opslag van lading. Zet je de cel op één van de zijvlakken of het ondervlak, dan moet er veel elektrolyt naar 'onderen zakken' voordat er een aanmerkelijk deel van het plaatoppervlak aan de bovenzijde 'droog komt te staan'. Het is niet waarschijnlijk dat je een cel 'op de kop' zult zetten, want dan kun je de polen van de cel niet aansluiten. Zou je een truckje weten om dat toch te doen, dan zit de 'pop-off' van de cel meestal ook onderin en bij het openen onder druk spuit dan meteen het elektrolyt uit de cel en is deze kapot. Cilindrische cellen zijn hier in het voordeel. In de eerste plaats kan een wand van een cilinder meer druk verdragen dan de wand van een kubus (zonder te vervormen) en in de tweede plaats is er maar één zijvlak (zonder oriëntatie). De 'pop-off' van een cilindrische cel zit naast de (+)pool. De pop-off ziet er uit als een gaatje en kan van buitenaf door een folie zijn afgedekt. Je kunt de cel 'staand' op de minpool monteren en ook liggend. Het maakt bij liggende montage niet veel uit of de pop-off aan de bovenzijde of de onderzijde zit.

Het inklemmen van cellen met een voorgeschreven druk is heel moeilijk bij cilindrische cellen en tevens overbodig. De bouw in de vorm van een cilinder maakt de cel druk bestendig en de pop-off zal eerder openen dan dat de cel bol zal gaan staan.

Het inklemmen van blokvormige cellen wordt wel gedaan om het opbollen van de behuizing tegen te gaan. Het uiteindelijke resultaat is dan dat je niet kunt zien dat de cel bol is gaan staan en dat de pop-off eerder door de druk wordt geopend. De cel is dan wel kapot al staat deze niet bol.

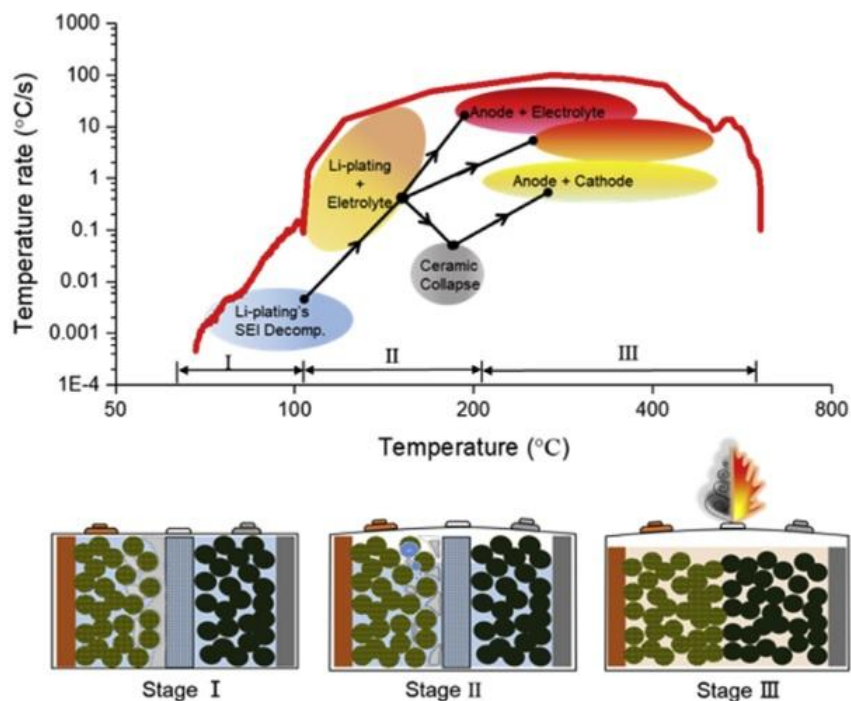
Cellen openen de pop-off door drukverhoging en dat heeft verhoging van de temperatuur als oorzaak. Geef je de cellen wat speelruimte, dan is het verstandig dit te doen door het aanbrengen van siliconenvellen van ongeveer een millimeter dikte. Van kunststoffen is siliconenrubber een hele

goede warmte geleider zonder een elektrische geleider te zijn. Op deze wijze wordt de in de cel ontwikkelde warmte makkelijker naar buiten afgevoerd of over de accubank verdeeld.

Thermal runaway

Bij het laden boven het punt van 100% SoC kan laadstroom geen lading meer in de cel opslaan. In eerste instantie ontstaat er Lithium plating. In tweede instantie wordt het toegevoerde laadvermogen niet meer omgezet in lading, maar in warmte en door de cel gedissipeerd. De temperatuur in de cel neemt toe en het elektrolyt vergast waardoor de druk in de cel toeneemt. Heeft de cel een 'pop-off', dan zal deze openen en de druk afblazen. Bestaat het elektrolyt uit een brandbaar ether, dan ontstaat er nu een felle brand met mogelijk een explosie.

Bestaat het elektrolyt uit een onbrandbaar gemaakt ether dan zal er niet waarschijnlijk brand ontstaan en de cel zal 'ontgassen'. Blijft de laadstroom aanwezig, dan zal de temperatuur in de cel verder toenemen waardoor de stoffen in de cel zullen oxideren. Door dit oxideren neemt de temperatuur verder toe tot uiteindelijk ook het keramiek in de cel kapot gaat.



Het omhulsel van de cel barst / smelt open. Nu kan er zuurstof uit de buitenlucht bij de stoffen in de cel komen en neemt oxidatie nog verder toe en de temperatuur eveneens. Dit noemt men de 'thermal runaway'. De eerste bekende thermal runaway is de Nokia telefoon geweest die was uitgerust met LiCoMnO cellen en die in de lader ontplofte.

Constructie

Elektrodes of platen

Bij de fabricage van LFP-cellen werden er in eerste instantie vlakke / gladde metalen platen gebruikt. Een koperen plaat voor de 'min' en een aluminium plaat voor de 'plus'. Bij metingen ontdekte men dat ook de aluminium ionen deel kunnen nemen aan de ionenwisseling en er een Aluminium ionenaccu ontstaat. Om dit tegen te gaan werd er metallisch Lithium met het aluminium gelegeerd. De 'plus' elektrode (of (+)plaat) bevat al het actieve materiaal van de cel.

De koperen 'min'-plaat 'vangt' de Lithium ionen op en is de bron van de elektronenstroom die van de 'min'-plaat via de belasting naar de 'plus'-plaat gaat.

Het oppervlak van de platen is bepalend voor de kwantiteit van opslag van een cel. In eerste instantie werd het oppervlak van de platen door 'opruwen' vergroot en kregen de cellen meer opslagcapaciteit dan bij 'gladde platen'. Dit opruwen was geen verbetering van de mechanische stevigheid. De methode werd vervangen door gebruik van de 'prismatische'-platen. Deze zien eruit als een wafelblad en zijn daardoor mechanisch sterker terwijl ze een groter oppervlak hebben. Na 2010 werd de koperen 'min'-plaat bedekt met een laagje grafiet (koolstof). Dit was beter in staat elektronen uit het Lithium op te nemen (t.o.v. koper) en verlaagde daardoor de al lage inwendige weerstand van de LFP cellen nog verder. Het oplaad / ontlad rendement van de LFP accu wordt nu alleen overtroffen door de Lithium Titanaat cellen en de 'supercap' condensatoren, die een nog lagere inwendige weerstand kennen.

Separator

Bij de eerste LFP cellen werd de separator gevormd door een membraan van een elektrisch isolerend polymeer. Tussen de plus en de min plaat zit tegenwoordig een keramische separator. Deze separator laat elektrolyt door en via dit elektrolyt kunnen de Lithium ionen bij het ontladen naar de (-)plaat waar ze worden opgenomen in de koolstoflaag. Bij het laden zullen deze Lithium ionen weer naar de plus plaat gaan waar ze weer worden opgenomen door het ferrofosfaat.

Door de separator van keramiek te maken is deze zeer goed bestand tegen hoge temperaturen. Mechanisch sterk is de keramische separator niet en bij het uitzetten van de cel door warmte kan de separator in stukken breken en is het mogelijke resultaat een kortsluiting tussen de min en plus plaat. Door deze kortsluiting wordt de cel snel warmer en kan de 'thermal runaway' ontstaan.

Elektrolyt

Bij de introductie van de moderne Li-ion cellen zoals de Lithium polymeer cellen en de Lithium Cobalt Manganaat cellen, werd aangegeven dat het elektrolyt een 'organische vloeistof' bevatte. Bij het 'optrekken van het rookgordijn' (vanwege de patentstrijd tussen de uitvinders van de LiCoMnO cellen en de LiFePO cellen) bleek deze organische vloeistof een 'Ether' te zijn. Ether is een zeer vluchtige vloeistof die explosief - brandbaar is. Hierdoor werd het gebruik van LCM cellen in de luchtvaart verboden en ook het luchttransport van de cellen werd aan strenge regels onderworpen. LFP cellen hebben ook een elektrolyt waarin ether zit, maar dit is 'gehalogeneerd' (een deel van de waterstof ionen is vervangen door een Fluor, Chloor en / of Broom ion). Dit is een truckje dat bekend is uit de wereld van de vetoplossers waar TriChloorEtheen (kortweg Tri) en TetraChloor koolstof (kortweg Tetra of 'vlekkenwater') onbrandbare vetoplossers zijn.

De eigenschap die de gehalogeneerde ethers en de 'gewone' ethers gemeen hebben is de vluchtigheid. Een kleine temperatuurverhoging doet de ethers overgaan van vloeistof naar gas.

Bouw

Het gebruik van keramiek voor de mechanische constructie van de cel maakt dat de cel ook goed tegen hogere temperaturen kan. De moderne LFP cellen verdragen temperaturen tot 70°C. De temperatuurgrens van een cel wordt niet zozeer bepaald door het gebruik van het keramiek, maar door de druk die het vergassende elektrolyt bij een hoge temperatuur op de celwand brengt. Dit doet de cel opbollen en dit valt het minste op bij een cilindrische cel. Een rechthoekige cel kan zich minder goed tegen 'opbollen' verzetten en zal 'dikker' worden en zich in de 'accubak' vastklemmen. Een steeds warmer wordende cel zal zijn 'geraamte' uiteindelijk door uitzetting kapot maken en

openbarsten. Nu kan de cel eindigen in een 'thermal runaway' waarbij de temperatuur in de cel tot boven de 500°C kan oplopen. Het blussen met water kan het water splitsen in zuurstof en waterstof en daardoor contraproductief zijn zoals bij een 'aluminiumbrand'. Het 'groots afkoelen' met water is wel een mogelijkheid en dat zal bij een boot uiteindelijk automatisch gebeuren als deze in het water ligt. Je krijgt dan wel een hoop rotzooi op de bodem van het water.

Initieel laden

Is de cel gebouwd, dan moet deze worden geladen voordat er lading in de cel kan worden opgeslagen. In ongeladen toestand is het Lithium niet aan het Ferrofosfaat gebonden en dit gebeurt pas nadat er lading in de cel is gebracht.

De lading wordt pas vastgehouden als er bij het initieel laden minimaal één cluster is gevormd.

'Float charge', 'naladen' en 'druppelladen'

Dit zijn begrippen uit de wereld van de loodzwavelzuur accu's. Vind je deze woorden terug in handleidingen van accu's of acculaders, dan moet je achterdochtig worden. Deze begrippen worden gebruikt om aan te geven dat er bij het bereiken van de eindlaadspanning een kleine laadstroom aanwezig blijft om achtergebleven loodsulfaat te splitsen naar zwavelzuur en zuiver lood (op de 'min'-plaat) en naar zwavelzuur en loodoxide (op de 'plus'-plaat).

Er is geen zwavelzuur of lood in een LFP cel aanwezig en het aanhouden van een laadstroom door een 'volle' cel zal er toe leiden dat een LFP cel kapot zal gaan aan 'Lithium Plating'. Hoe snel dit plaatsvindt is afhankelijk van de stroom die er loopt bij een spanning boven de 3,45V. Hoe hoger de spanning, hoe meer Lithium ionen worden losgemaakt uit het Lithium Ferrofosfaat. Hoe hoger de stroom hoe meer Lithium ionen aan een elektron worden gekoppeld en deel uit gaan maken van de lithiumlaag op de platen.

Je bepaalt zelf of de cellen goed houdt. Aan de wal kun je wel nieuwe kopen, maar op het water halverwege de Antillen is een Li-ion accu winkel erg zeldzaam.

Weetjes

Bij de eerste keer laden

is er een lader nodig die bij 4V voldoende laadstroom kan leveren om de clustering op de platen te laten beginnen. Daarna heb je een dergelijke lader alleen nodig als alle cellen zover zijn ontladen dat de celspanning onder de 1V is gekomen en de cel in de eerste laadfase is gekomen. Een cel in de eerste laadfase kan geen lading vasthouden en de klemspanning zal dalen naar een waarde onder de 0,5V.

Heeft de eerste clustering plaatsgevonden, dan is de cel in de tweede laadfase gekomen. In de tweede laadfase zal de spanning over de cel dalen naar ongeveer 1V (bij gebruik van een stroombron). Wordt de lader afgekoppeld, dan blijft er ongeveer 1V aan spanning op de cel aanwezig. De cel is dan in de tweede laadfase aangekomen en kan met een constante spanning van 3,45V verder worden geladen.

Als de cel geheel is geladen en de 3,45V celspanning is bereikt, stopt de laadstroom want er is onvoldoende spanningsverschil tussen lader en cel om nog laadstroom te laten lopen. De cel kan aangesloten blijven op de lader en er zal geen Lithium plating ontstaan omdat er geen stroom loopt die de Lithium ionen in de cel zal verplaatsen om in de vorm van metallisch Lithium neer te slaan.

Bijladen

Een cel in de tweede laadfase kan altijd worden bijgeladen uit een stroombron met een maximale spanning van 3,45V. Het cluster op de platen groeit dan aan tot het punt dat het cluster de plaat geheel bedekt. Dit gebeurt bij het bereiken van een celspanning van 3,45V en bij een lader met een laadspanning van 3,45V stopt het laden dan omdat er tussen de lader en de cel onvoldoende spanningsverschil is om nog stroom te laten lopen. Wordt de cel op dat moment belast dan wordt een deel of de totale laadstroom door de belasting opgenomen, eventueel aangevuld door stroom uit de cel. Na het belasten zal het laden weer worden voortgezet tot de celspanning weer gelijk is aan de laadspanning van 3,45V en de laadstroom '0' is.

Balancing

Balancing of balanceren is ook een begrip uit de loodzwavelzuur technologie. Bij grote accubanken bestaande uit veel cellen in serie ontstond op den duur een spanningverschil tussen de cellen omdat er bij het laden in verschillende mate loodsulfaat op de celplaten achterbleef. Door de cellen te overladen en zo alle loodsulfaat te regenereren tot zuiver lood (op de (-)plaat) en loodoxide (op de (+)plaat) werd de celspanning van alle cellen en de celcapaciteit weer identiek. Dit werd in eerste instantie ook op de LFP cellen toegepast. Dit betekende een snel einde voor de eerste LFP cellen door Lithium plating.

Het 'balanceren' van de cellen in een loodzwavelzuur accubank is als terminologie nu ook in gebruik bij LFP accu's. Het werkt iets anders, maar het resultaat is het zelfde. Door elke cel individueel met een constante laadspanning van 3,45V te laden vindt in het hele traject 'balancing' plaats.

Uiteindelijk komen alle cellen uit op een spanning van 3,45V, ongeacht de actuele capaciteit van de cel. Het is niet nodig de 'balancing' bij individuele cellading te bewaken, immers de celspanning zal niet boven de eindlaadspanning komen en bij een celspanning onder de 3,45V zal een grotere laadstroom lopen om ze op 3,45V te brengen en zo te balanceren.

Temperatuurcoëfficiënt

Energie in elektriciteitopslagsystemen is gebaseerd op de beweging van de atomen of de deeltjes in de kern van de atomen (kernspin, orbitaal snelheid van de elektronen en atoom verplaatsingsnelheid). Bij het absolute nulpunt (-273°C) is er geen beweging meer en daarmee ook geen opgeslagen energie meer. Er is dan ook geen klemspanning meer (geldt voor alle batterijen, opslagcondensatoren en accu's). De opgeslagen energie is dan uit de cel verdwenen en opgenomen door de 'koeler'.

Dit geeft een temperatuurcoëfficiënt van 3,45V over een traject van 298°C of 0,01193 Volt (ca 12mV) per graad Celsius (per cel). Bij een 4 cellen 12V accu is dat ca 48mV per graad Celsius.

Er wordt gesuggereerd dat de temperatuurcoëfficiënt van Li-ion cellen in de tractieaccu van elektrische voertuigen veel hoger is en dat de actieradius in de winter kleiner is. Dit is niet correct, bij een EV wordt het interieur direct 'uit de accu verwarmd' en wordt niet de 'afvalwarmte' van de verbrandingsmotor gebruikt. De verlichting is in de winter ook langer in gebruik, de ventilator staat ook vaker aan en de achterraut verwarming en eventueel de verwarming van de buitenspiegels wordt indirect gevoed uit de tractieaccu. Dit maakt het verbruik van elektrische energie in de winter hoger ten opzichte van in de zomer en verkleint de actieradius.

Diep ontlading

Om te voorkomen dat een cel te diep wordt ontladen mag deze niet in de eerste laadfase terechtkomen. Alle belasting van de cel moet worden afgeschakeld indien de celspanning onder de

2V (bij 25°C) komt. Is het mogelijk dat de omgevingstemperatuur lager dan 0°C bereikt (boot met een metalen romp op de kant), dan is het raadzaam om de cel bij een hogere onderspanning (bv 2,5V of zelfs 2,8V) al af te schakelen.

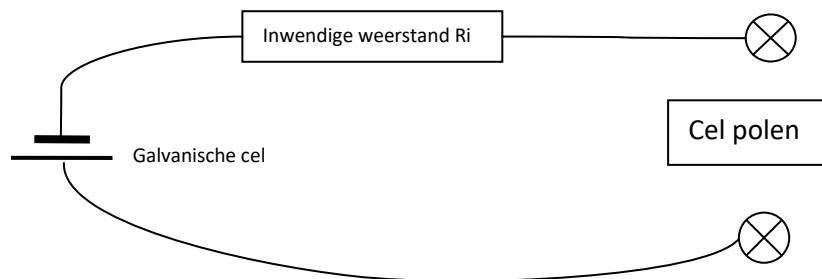
Zelfontlading

Zelfontlading van LFP cellen is zeer gering. Dit op voorwaarde dat de cellen niet worden aangesloten op een lader met een bewaking / meetsysteem. Bij een set van 4 200Ah cellen, die tot 3,36V werden geladen, was de spanning bij één cel na een jaar identiek (3,36V) en bij de andere cellen werd na een jaar 3,34V gemeten. De meting na het laden en de meting na een jaar werden niet met dezelfde meter verricht en hebben daarom wel een mogelijke meetfout.

Blijven cellen aangesloten op een meetsysteem (ook meetsystemen die zijn ingebouwd in een lader of BMS) ter bewaking van de SoC, dan kunnen de cellen zich wel ontladen met de kleine stroom die het meetsysteem vraagt en zal een cel van 70Ah na 5 jaar zijn ontladen tot onder de grens tussen de tweede en eerste laadfase. De berekende meetstroom van de aangesloten lader is <5mA. Om deze vorm van ladingafname (het is geen zelfontlading, maar een kleine belasting) te compenseren raadt een fabrikant aan de cel elk halfjaar te laden.

Temperatuurdaling doet lading in een cel afnemen, maar temperatuurstijging voegt geen lading aan de cel toe. (Je kunt de cel niet boven de barbecue opladen.) Temperatuurschommelingen kunnen de verklaring vormen voor het afnemen van de lading bij LFP cellen die zijn afgekoppeld en buiten gebruik zijn gesteld.

Galvanische cel



Een geladen galvanische cel bevat lading en heeft ten gevolge van die lading een spanning. Die spanning en de polariteit van die spanning is te meten op de celpolen. Omdat de meetstroom heel laag is, zal de spanningsval over de inwendige weerstand ook zeer laag zijn.

De lading wordt uitgedrukt in Coulomb en 1 Coulomb = 1A.s (Ampère maal seconde). Voor accu's en batterijen wordt de lading meestal uitgedrukt in Ampère maal uur of Ah en dat is gelijk aan 1 Ampère maal 3600 seconden of 3600 Coulomb.

Staat de condensator of galvanische cel lading af aan de belastingweerstand, dan neemt de spanning af. Op deze wijze vertegenwoordigt de spanning (in combinatie met de temperatuur) de lading van de cel.

Inwendige weerstand

Alle galvanische cellen hebben een inwendige weerstand. De inwendige weerstand van Li ion accu's is laag ten opzichte van loodaccu's en NiCad en NiMH cellen. Dit betekent dat het rendement van laden en ontladen bij Li ion cellen hoger is dan bij de andere accutechnologieën. Bij de LiCo (Lithium Cobalt) cellen is de weerstand het hoogst, daarna komt de LiCoMnO (Lithium Cobalt Mangaanaat) accu. De weerstand wordt nog lager bij de LiFePO₄ (Lithium Ferrofosfaat) accu en de laagste

inwendige weerstand wordt (voorlopig) gehaald door de LiTiO (Lithium Titanaat) accu. Hoe lager de inwendige weerstand, des te hoger de laadstroom/ontlaadstroom die kan worden toegestaan. De inwendige weerstand is fysiek aanwezig op de (+)plaat omdat daar het Lithium Ferrofosfaat zit.

Minimale laadstroom

Er bestaat niet zoiets als een minimale laadstroom om een LFP-cel te laden. Elke laadstroom, hoe laag dan ook, brengt lading in een cel. Pas als de stroom naar nul is gedaald, wordt de cel niet meer geladen.

Maximale laadstroom

De laadstroom warmt de cel op. De stroom door de inwendige weerstand is daarvan de oorzaak. Het vermogen dat in warmte wordt omgezet is gelijk aan $I^2 R_i$. De inwendige weerstand R_i is bij LFP cellen laag en dat betekent dat er veel laadstroom kan lopen waarbij er maar weinig warmte wordt opgewekt. Voor LFP cellen kan er zonder oververhitting worden geladen met een stroom van $3c$ (= drie maal de waarde van de stroom in de capaciteitsaanduiding in Ah van de cel), zolang de laadspanning niet boven de 3,45V komt.

Opwarmen van LFP-cellen

De ontlaadstroom loopt door de R_i van de cel en verwarmt de cel door vermogensverlies in de inwendige weerstand. Dit vermogensverlies kan worden berekend uit het kwadraat van de ontlaadstroom maal de inwendige weerstand van de cel ($I^2 \times R_i$). Bij een ontlaadstroom van 2A en een inwendige weerstand van $6m\Omega$ wordt dat $2^2 \times 0,006 = 0,024W$. Dit is een gering vermogen en dat komt door de invloed van de lage inwendige weerstand.

In geval van een laadstroom van 2A geldt hetzelfde want de weerstand blijft gelijk.

De laadstroom wordt veroorzaakt door het verschil tussen de klemspanning van de cel en de laadspanning van de lader. Voorbeeld: klemspanning van de cel: 3,00V laadspanning: 3,45V, verschil is 0,45V. Dit spanningsverschil zorgt voor een laadstroom van $(U/R=I) 0,45V / 0,006\Omega = 75$ Ampère (als de lader en de draden dat aan kunnen!). Het laadvermogen dat de lader op dat moment wil leveren is: $U \times I (0,45V \times 75A)$ of 33,75W. Dan komt er elke seconde 33,75 Watt.seconde aan energie of 75 Ampère.seconde of Coulomb aan lading in de cel. Ter illustratie: 40 Watt.seconde of Joule aan energie zet je hart stil als de stroom door het hart langer dan 10 seconden duurt.

Is de cel geladen dan is de klemspanning 3,45V en de laadspanning 3,45V, Het verschil is 0,00V en dan loopt er een laadstroom van $0,00V / 0,006\Omega = 0,00A$. Er is dan geen laadstroom en daarmee ook geen opwarming van de cel.

Je hebt een lader die aangeeft de cel tot 3,65V te laden. De lader geeft trots aan dat deze een laadvermogen kan geven van maar liefst 100W. Bij een laadspanning van 3,65V is dat een laadstroom van $100W / 3,65V$ ofwel 27,4A. Nou, da's wel effe lekker: bijna 30A. Dan laad je dus de cel elke seconde met 27,4 A.s of 27,4 Coulomb op.

Er is een maar... Een LFP cel is bij het bereiken van 3,45V klemspanning 100% geladen en heeft geen mogelijkheid van opslag meer want 'vol is vol'! Het hele laadvermogen dat de lader afgeeft (100W) wordt dan door de cel omgezet in warmte, de temperatuur van de cel stijgt snel door deze 100W, de druk in de cel neemt toe en de cel gaat 'bol staan' of 'blaast' het gasvormig geworden elektrolyt af. Omdat er geen lading meer in de cel kan worden opgenomen, wordt de laadstroom gebruikt voor Lithium plating. Daar gaat je goeie geld.

Ondertussen wordt de cel warmer en warmer totdat het elektrolyt wordt afgeblazen en er brand ontstaat omdat de Vaseline op de polen van de cel in de fik vliegt. De celtemperatuur komt nu boven

de 100°C en de cel is op weg naar een 'thermal runaway'.

Wil je een 'root cause analysis'? Dit alles kan alleen maar gebeuren als je een laadspanning van meer dan 3,45V toestaat. Kom je niet boven die spanning, dan kan de lader niet voldoende energie leveren om de cel op te warmen.

Oh ja: gebruik nooit het brandbare vaseline of 'petroleum jelly' in elektrische installaties. Je gaat toch ook niet met een brandend kaarsje naar een gaslek zoeken?

Thermometrie van LFP cellen

Wil je de kerntemperatuur van LFP cellen meten, dan is dat een lastige zaak. De kerntemperatuur is gedefinieerd als de temperatuur van de elektroden of 'platen' in de cel. Wil je dat meten, dan moet je een gat boren in de cel om daar een thermometer in te steken. Het elektrolyt zal dan vergassen, het Lithium in de cel zal aan de buitenlucht oxideren en de cel is kapot.

Fabrikanten van Li-ion cellen kunnen de cellen speciaal uitrusten met een temperatuur sonde en dan kun je de kerntemperatuur met deze sonde uitlezen.

Bij een aluminium celbehuizing zal de temperatuur van de buitenkant de kerntemperatuur dicht benaderen, bij een kunststof celbehuizing zal er een groot verschil zijn tussen de temperatuur van de buitenkant van de cel en de temperatuur in de cel.

De celpolen zijn van metaal en dat is een goede warmtegeleider. Doordat er stroom door moet lopen is de doorsnede van de celpolen groot en dit bevordert ook de warmtegeleiding. De 'plusplaat' van de cel bevat het actieve materiaal en de inwendige weerstand de een cel en zal in gebruik de meeste warmte ontwikkelen. De pluspool van de cel staat daardoor in direct thermisch contact met de 'inwendige warmtebron' van de cel.



10KΩ NTC weerstand voor temperatuurmeting, vastklemmen onder de poolbout of poolmoer van de (+)pool. Dit geeft de beste thermische verbinding met de warmtebron in de cel (de (+)plaat met de inwendige weerstand). De gevonden temperatuur bij laden of bij belasting is altijd lager dan de kerntemperatuur van de cel.

De lader of het laadsysteem

Uitdrukking uit de Achterhoek:

"Twee eien laojen mien bèter op as unne gelijkrichter"

'Deze lader is geschikt voor loodaccu's en Li-ion accu's'.

Nou, dat geloof ik alleen als ik kan zien dat de celspanning per cel wordt aangegeven en de celspanning bij laden niet boven de 3,45V per cel kan komen in de stand: 'LFP-accu'. In alle andere gevallen moet je naast de accu zitten tijdens het laden en alle celspanningen bewaken en de stekker er uittrekken als een cel boven de 3,45V komt.

'Deze lader heeft een IU karakteristiek met absorptie laden'.

Da's mooi, maar dat zegt helemaal niets, behalve dat dit een lader is die met een toverspreuk is geschikt gemaakt voor het laden LFP accu's. Ik geloof niet aan toveren.

'Bij instellen van de accucapaciteit van de aan te sluiten accu, gaat onze lader over naar FLOAT met

een float current van 0,01c als de accu is geladen.'

Dat is mooi voor een loodzwavelzuur accu maar het is 'de moord' voor een Lithium Ferrofosfaat accu. Float-laden met een stroom van 0,01c boven 100% SoC betekent het bewust opwekken van Lithium plating bij LFP accu's. Het betekent ook dat je zelf moet monitoren of de LFP cellen op 3,45V zijn gekomen om daarna de cellen van de lader af te koppelen.

'Bij onze li-ion lader kun je de BULK, ABSORPTION en FLOAT-spanning zelf instellen!'

Er zijn wel 7 soorten Li-ion cellen... Welke bedoel je? LFP cellen! Dat is mooi als je de spanning op 3,45V per cel kunt instellen. Kan dat niet... dan is die lader ongeschikt voor LFP Li-ion cellen.

'Wij hebben een snellader voor Li-ion cellen!'

Er zijn wel 7 soorten Li-ion cellen... Welke bedoel je? LFP cellen! Dat is heel mooi, maar het is waarschijnlijk dat je de cellen heel snel laadt en ook heel snel kapot laadt, omdat dat snelladen meestal een hogere laadspanning dan 3,45V per cel hanteert.

Goede eigenschappen voor een LFP lader:

De laadspanning komt nooit boven de 3,45V per cel. Je kunt de cel dan 24/7 aan de lader laten! De cel kan niet worden overladen omdat daar een spanning hoger dan 3,45V per cel voor nodig is.

De lader heeft een thermische beveiliging voor de temperatuur van de lader.

De lader heeft een beveiliging die de laadstroom onderbreekt bij een omgevingstemperatuur lager dan 0°C.

De lader heeft een stroombegrenzer die de laadstroom begrenst als de lader een te hoge stroom levert en de lader te warm dreigt te worden.

Serieel of individueel laden

Er zijn niet veel elektrische installaties die met 3V tot 3,5V werken en er zullen een aantal cellen in serie moeten worden gezet om een voldoende hoge spanning voor het werken van elektrische apparaten te krijgen.

Aanvankelijk waren de gebruikte voedingsspanningen veelvoud van 1,5V vanwege de spanning van de Zink-Kool (Leclanché) batterijen. Bij de opkomst van de loodzwavelzuur accu heeft men systemen opgezet met veelvoud van 2,1V zoals 6,3V, 12,6V en 25,2V. Om het systeemdenken te handhaven, zijn batterijbanken voor LFP cellen aan de spanning van Loodzwavelzuur batterijbanken aangepast en zijn er voor een nominale spanning van 3,2V per cel accubanken mogelijk van 6,4V (2 LFP cellen in serie), 12,8V (4 cellen in serie), 25,6V (8 cellen in serie), 38,4V (12 cellen in serie) en 51,2V (16 cellen in serie). Door de fluctuatie van de spanning bij loodaccu banken heeft de gebruikte apparatuur een tamelijk grote tolerantie voor de voedingsspanning een zullen ze ook werken op LFP accubanken.

Een loodaccu van 12,6V (6 cellen) gaat bij een laadspanning van 13,8V het water van de zwavelzuur oplossing van het elektrolyt splitsen in waterstofgas en zuurstofgas. Bij auto's is de laadspanning 14,2 tot 14,5V en dit geeft een afname van het volume van het elektrolyt door het zogenaamde 'koken' van de accu. Het 'verkookte' volume kan worden aangevuld met gedestilleerd water als de accu daarvoor de mogelijkheid heeft. Voor stadsauto's die korte afstanden rijden en daardoor vaker moeten starten werd de laadspanning verhoogd tot 15V, zodat er meer laadstroom loopt en de accu



LFP accubank van 16 100Ah cellen (51,2V nominaal, maximale laadspanning 55,2V bij 3,45V per cel)

sneller geladen is. Bij lange ritten zal de loodaccu dan vaker met gedestilleerd water moeten worden opgevuld. De hogere inwendige weerstand van de loodaccu speelt hierbij ook een rol, hierdoor wordt de laadspanning lager als er meer laadstroom loopt en zal de spanning niet ver boven de 13,8V komen.

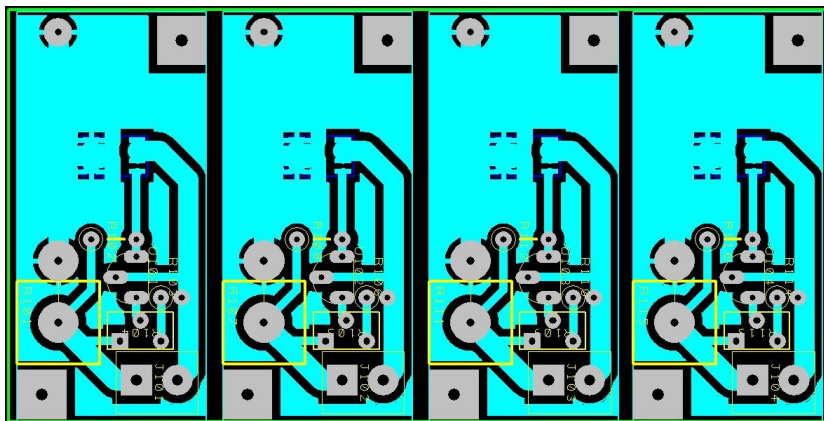
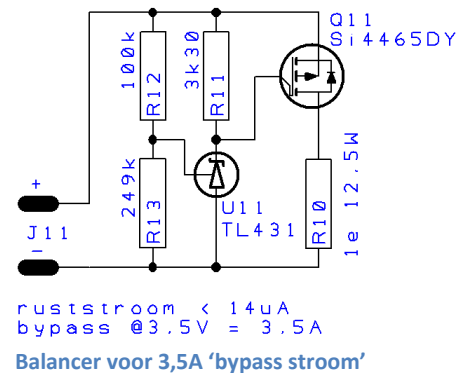
Vier maal 3,45V is ook gelijk aan 13,8V en zou de alternator van een auto zich hier strikt aan houden, dan zou elke 12,6V loodaccu één op één vervangen kunnen worden door een 12,8V LFP accu.

Serieel laden

Staan de cellen van een accubank in serie dan zal de laadspanning zich verdelen over de cellen in de serieschakeling. Is de accubank ooit geladen geweest, dan heeft de nog aanwezige celspanning invloed op de verdeling van de laadspanning over de cellen. De laadstroom is voor de cellen in serieschakeling gelijk, maar bij een variërende celspanning is het laadvermogen dan per cel ook variërend. Dit zal leiden tot spanningsverschil tussen de cellen ofwel 'onbalans'.

Dit is tegen te gaan door over elke cel een 'balancer' te plaatsen die bij een in te stellen waarde voor de spanning een groot deel van de laadstroom om de cel heen te leiden.

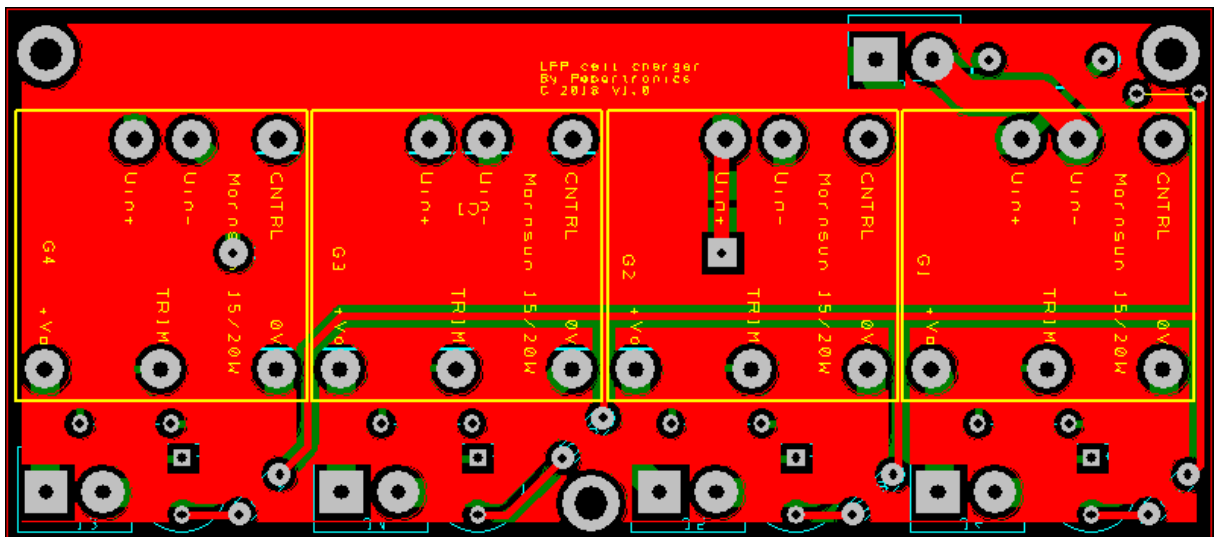
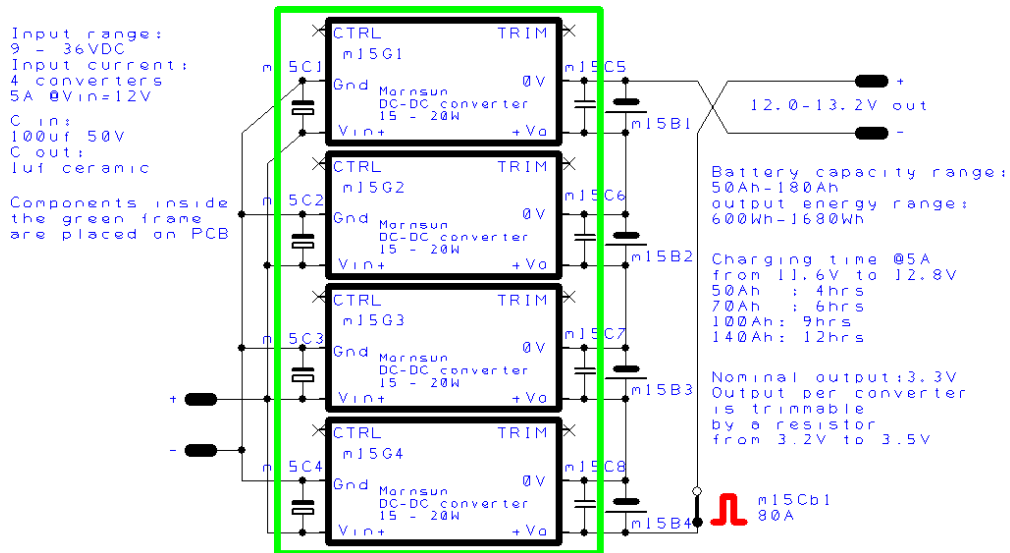
Door de laadstroom om de cel heen te leiden zal er minder lading in de cel komen en de spanning over de cel lager blijven. Naarmate de spanning over de cel daalt, zal de stroom door de MOSfet en de weerstand afnemen. De maximale stroom door de schakeling is 3,5A bij 3,5V celspanning. Bij gebruik worden de balancers warm, met name de 12,5 Watt weerstand. Balancers per cel werken ook goed bij sterk wisselende energietoevoer zoals bij de inzet van windturbines voor het laden van een accubank uit windenergie. Bij een EV waar de motor ook teruglevert bij 'recuperatief remmen' Houden balancers per cel de celspanning nauwkeurig onder de waarden voor Lithium plating.



Op de bovenstaande gedrukte schakeling wordt gebruik gemaakt van een 'multiturn' instelbare weerstand, zodat de spanning, waarbij de stroom wordt omgeleid, instelbaar is. Dit maakt de balancer ook toepasbaar voor Lithium Cobalt Manganat cellen met een hogere eindlaadspanning.

Individueel laden

Een andere mogelijkheid is voor elke cel een lader te maken die de laadstroom voor de cel laat afhangen van de celspanning.



PCB voor 4 20W LFP single celladers

De 4 laders zullen de 4 cellen niet verder laden dan 3,3V. Is dat te laag naar je zin, dan kan een trimweerstand worden geplaatst waarmee de uitgangspanning naar wens kan worden aangepast. Dit systeem zal bij het laden automatisch de cellen van de accu balanceren.

Voodoo...

'ABSORPTION'

is een term uit de loodaccu technologie en wordt gebruikt om de cel (lood zwavelzuur cel) zo te laden (met een beperkte stroom en spanning) dat er zo min mogelijk water wordt 'geëlektrolyseerd' tot waterstof en zuurstof. Een LiFePO₄ cel bevat geen water (het Lithium zou meteen oxideren). Wat er mee wordt bedoeld in LFP accu's is een raadsel.

Je moet de cellen altijd eerst helemaal ontladen voordat je gaat laden anders loopt de laadcapaciteit van de cellen terug...

Dit werd gedaan om het memory effect van Nikkel Cadmium cellen te voorkomen. Nikkel Metaal Hydride cellen hebben dit veel minder. Dit effect is bij de Ni-Cad technologie cellen irreversibel. Het

treedt ook op bij de Lithium Cobalt cellen zoals in mobiele telefoons en in 'notebook' computers werden gebruikt. Bij deze cellen is het effect reversibel door de cellen op gezette tijden geheel te ontladen en dan weer te laden. LiFePO₄ cellen kun je beter niet geheel ontladen omdat je dan weer in de eerste laadfase komt en het opnieuw laden moeizaam gaat.

Het memory effect is wel bij LFP cellen beschreven, maar er is niet beschreven waarom het optreedt. Het werd beschreven bij nieuwe cellen terwijl het memory effect alleen kan optreden bij cellen die meermaals zijn geladen. Het effect is daarmee onverklaarbaar en daarom niet waarschijnlijk het oorspronkelijke memory effect. In de beschrijving werd aangegeven dat bij het opnieuw laden de cel geheel herstelde, iets wat bij Ni-Cad en Ni-MH cellen niet gebeurt, die zijn bij het optreden van het memory effect kapot.

Je moet de cellen altijd in één keer helemaal volladen anders loopt de laadcapaciteit van de cellen terug...

Dit komt uit de NiCad en NiMH technologie om het memory-effect tegen te gaan. Er is niemand die kan verklaren hoe dat zou werken bij Li-ion cellen en voor LFP cellen is het onjuist.

Je moet de cellen gepulst laden zodat je aan 100% SoC komt zonder dat de cellen warm worden...

De cellen worden nauwelijks warm als je de 'eind laadspanning' van 3,45V per cel aanhoudt. 'Pulsen' met een top – top spanning van 3,45V zorgt er alleen maar voor dat het laden langer duurt. Gebruik je gepulst laden met een hogere spanning dan 3,45V-t, dan ontstaat er Lithium plating zodra de celspanning boven de 3,45V komt.

Door pulsend te laden voorkom je lithium plating...

Door pulsend te laden kun je het loodsulfaat van de platen van een loodaccu verwijderen... Dit is niet op LFP accu's van toepassing en daarmee onjuist.

'Conditioning'

Wordt gebruikt bij loodzwavelzuur accu's om met pulsen van meer dan de maximale laadspanning openingen in de loodsulfaat laag te maken. Hierdoor wordt de loodsulfaat laag makkelijker omgezet in lood en loodoxide. Dit kan zover gaan dat het loodsulfaat van de platen losraakt en onder in de accubak valt. Bij AGM accu's blijft het loodsulfaat achter in de 'glasmat' van de separator. In een LFP accu is geen loodsulfaat en 'Conditioning' zal er alleen toe leiden dat de accu kapot gaat door Lithium plating.

'BULK'

Bulk laden wordt gebruikt om loodzwavelzuur cellen binnen een bepaald celspanning traject van een hogere laadstroom te voorzien om de accu snel te laden. Door de hogere inwendige weerstand van een loodaccu wordt de loodaccu sneller warm en zal het 'accuwater' uit de cellen verdampen. Het bulkladen moet worden begrenst om de loodaccu niet 'droog' te laden.

Een LFP accu heeft een zeer lage inwendige weerstand en heeft geen bulktraject nodig om snel te worden geladen. Het enige dat 'bulk laden' met een hogere laadspanning en –stroom veroorzaakt is Lithium Plating op het moment dat de accu de eind laadspanning bereikt.

'IU laad algoritme'

De 'I' staat voor stroom en de 'U' staat voor spanning. Door bij een loodaccu met een relatief hoge inwendige weerstand de regeling te baseren op de stroomsterkte kan er in het begin van het laadtraject –als de accu nog weinig lading heeft en de temperatuur van de accu nog laag is– een

hogere laadstroom worden toegestaan dan 0,1 c. Pas als de lading in de accu is toegenomen gaat de lader over op laden aan de hand van een 'eind laadspanning' om de accu niet te overladen. Het resultaat is dat de accu snel geladen is en de vorming van loodsulfaat wordt tegen gegaan.

Dit algoritme zou ook voor LFP cellen kunnen worden gebruikt indien de waarden voor stroom en spanning worden aangepast. Kan dat niet, dan ga je met een 'loodaccu algoritme' een LFP accu laden. De kans dat dit goed blijft gaan is klein.

'FLOAT'

Bij het ontladen van een loodzwavelzuur accu wordt er loodsulfaat op de platen gevormd. Poreus loodsulfaat zal bij het laden van de accu weer worden omgezet naar lood en loodoxide. Blijft de accu lang ongeladen, dan wordt het loodsulfaat 'vaster' en minder poreus. Om deze reden worden loodaccu's zo snelmogelijk na het ontladen weer geladen. Wordt de accu niet gebruikt, dan neemt de capaciteit door zelf ontlading af. Ook dit 'zelf ontladen' zal loodsulfaat op de platen vormen.

Door de loodaccu doorlopend van een kleine laadstroom te voorzien, zal het gevormde loodsulfaat weer worden omgezet in lood en loodoxide en zo de capaciteit van de accu verbeteren. Bij LFP accu's neemt de Lithium plating door de aanwezig blijvende laadstroom toe tot de accu platen geheel zijn bedekt met metallisch Lithium.

Het verloop van de celspanning bij het laden van een LFP cel in een tabel

Dit is een LiYFePO_4 cel met een nominale capaciteit van 160Ah en een nominale spanning van 3,2V. De cel heeft een zwarte 'min' pool om aan te geven dat de koperen 'min' plaat met een laagje koolstof is bedekt om een nog lagere R_i te halen. De R_i van de cel is $0,073\Omega$ (opgave fabrikant). De cel is ontladen tot 0,00V. De omgevingtemperatuur is 18°C en de cel is in de eerste laadfase.

De cel wordt met een 4V lader geladen totdat de celspanning (onbelast) op 2V is gekomen. De cel is nu in de tweede laadfase en nu volgt een gecontroleerd laadtraject met 'Constant Voltage' spanningsbron van 3,45V.



De cel wordt geladen door een 'Switching Mode Power Supply' (SMPS) met een uitgangspanning van 3,3V die door een trimpotentiometer (meerslags) omhoog wordt geregeld tot 3,45V onbelast. De SMPS heeft een uitgangstroom van 20A en kan 60W uitgangsvermogen leveren. Bij een uitgangstroom > 20A treedt de stroombegrenzer in en beperkt de stroom tot 20A. Hierbij daalt de uitgangspanning van de SMPS en neemt de



uitgangstroom af.

De reeks meetwaarden van de celspanning loopt van 2,00V op in stappen van 100mV naar uiteindelijk 3,45V. De celweerstand blijft constant omdat de positieve temperatuurscoëfficiënt van aluminium-lithium elektrode wordt gecompenseerd door de negatieve temperatuurscoëfficiënt van de koolstoflaag op de koper elektrode. De temperatuurscoëfficiënten zijn niet gelijk maar gaan pas een meetbaar verschil geven boven de 50°C . Dit is een te vermijden temperatuur voor LFP cellen. Let wel: de waarden voor de laadstroom en het laadvermogen worden berekend uit de inwendige weerstand en het spanningverschil tussen de actuele celspanning en de constante laadspanning van

3,45V. De invloed van de temperatuurscoëfficiënt ($11\text{mV}/^\circ\text{C}$) op de actuele celspanning wordt hierbij verwaarloosd.

De cel bereikt het 100% SoC punt als de spanning op de cel de 3,45V heeft bereikt, zijnde de wiskundige som van de standaard elektrode potentialen van Lithium en Ferrum (ijzer).

De lader zal zijn volle vermogen leveren (60W) bij een R_i van $35\text{m}\Omega$ en een spanningsverschil van 1,45V. Daarbij zal de stroombegrenzer de stroom onder de 20A houden. Bij toename van de temperatuur van de lader zal de vermogensbeveiliging de stroom afschakelen en wachten tot de temperatuur lager is geworden en dan weer inschakelen. Dit kan een aantal malen plaatsvinden bij een 'lege' cel met een lage R_i en een lage klemspanning. Naarmate de klemspanning (en de SoC) hoger wordt, neemt de laadstroom af.

Tabel met spanningverloop bij laden met een gestabiliseerde spanningsbron

Schakelende voedingen of SMPS'-en (Switching Mode Power Supply) kunnen grote vermogens leveren om een cel te laden. De uitgangspanning wordt constant gehouden (onafhankelijk van de belasting) gehouden. Voor gebruik als enkele cellader is een 3,3V versie voldoende. Deze kan middels een trimweerstand op 3,45V worden afgesteld waardoor het overladen van een cel niet kan voorkomen.

U _{cel} V	ΔU V	Laadstroom $I_{in} = \Delta U / R_i$	Laadvermogen $P_{in} = I_{in} \times U_{laad}$	Verliesvermogen $P_v = I_{in}^2 \times R_i$	Opmerkingen Bij laden. $R_i = 0,073\Omega$ $U_{laad} = 3,45\text{V} (U_{constant})$
2,00	1,45	19,863A	68,527W	28,801W	
2,10	1,35	18,493A	63,800W	24,965W	
2,20	1,25	17,123A	59,074W	21,403W	
2,30	1,15	15,753A	54,347W	18,115W	
2,40	1,05	14,383A	49,621W	15,102W	
2,50	0,95	13,013A	44,894W	12,362W	
2,60	0,85	11,643A	40,168W	9,896W	
2,70	0,75	10,273A	35,441W	7,704W	
2,80	0,65	8,904A	30,718W	5,787W	
2,90	0,55	7,534A	25,992W	4,143W	
3,00	0,45	6,164A	21,265W	2,773W	
3,10	0,35	4,794A	16,539W	1,677W	
3,20	0,25	3,424A	11,812W	0,856W	
3,30	0,15	2,054A	7,086W	0,308W	
3,40	0,05	0,684A	2,359W	0,034W	
3,45	0,00	0A	0W	0W	

De laadstroom blijft net onder het maximum van 20A. Bij een cel met hogere capaciteit en een lagere R_i zal de laadstroom hoger dan 20A worden en werkt de stroombegrenzer.

De SMPS lader kan maximaal 60W leveren en zal bij een laadstroom van 19A warm worden en bij een te hoge temperatuur zal de thermische beveiliging 'inkomen'.

Bij een lege cel is het laadverlies in de cel het hoogst. Tegen het einde van het laadproces (vanaf een celspanning van 3,20V tot 3,45V) is de celstroom laag en het door de cel gedissipeerde vermogen kleiner dan 12W.

De cel warmt voelbaar op bij verliesvermogens van 10W of meer. Een 12V boordnet met 4 160Ah cellen produceert bij laden 120W aan verliesvermogen en moet goed worden gekoeld/geventileerd. Is de 100% SoC bereikt (celspanning 3,45V), dan wordt de stroom 0 en het gedissipeerde vermogen

0W. Geen stroom betekent: geen Lithium plating en geen vermogen betekent geen temperatuur verhoging.

De stroombegrenzer is geen 'stroomafkapper' er blijft stroom lopen. Er is - om laadverliezen te beperken - een mogelijkheid de laadstroom te regelen door PWM / pulsbreedte modulatie.

Stijgt de celspanning door de toename van de lading in de cel, dan daalt de celstroom.

Wordt de cel tijdens het laden belast, dan daalt de celspanning en neemt de ΔU toe, waardoor de laadstroom en het laadvermogen ook toenemen. Een deel van de laadstroom of zelfs de gehele laadstroom aangevuld met stroom uit de cel zal door de belasting lopen. Neemt de belasting af, dan kan er weer laadstroom door de cel lopen en wordt de cel weer opgeladen.

Tabel met het verloop van de celspanning bij het ontladen van een LFP cel

De ontladstroom blijft onder het maximum van 25A door de inzet van een 25A smeltpatroon.

U_{cel} V	Ontlaadstroom $I_{uit} = U_{cel} / R_{load}$	Ontlaadvermogen $P_{uit} = I_{uit} \times U_{cel}$	Verliesvermogen $P_v = I_{uit}^2 \times R_i$	Opmerkingen Bij ontladen. $R_i = 0,073\Omega$ $R_{load} = 0,138\Omega$
3,45	25,000A	86,250W	45,625W	
3,40	24,637A	83,765W	44,309W	
3,30	23,913A	78,912W	41,743W	
3,20	23,188A	74,201W	39,250W	
3,10	22,463A	69,635W	36,834W	
3,00	21,739A	65,217W	34,498W	
2,90	21,014A	60,940W	32,235W	
2,80	20,289A	56,809W	30,049W	
2,70	19,565A	52,825W	27,943W	
2,60	18,840A	48,984W	25,911W	
2,50	18,115A	45,287W	23,955W	

In de inwendige weerstand van de cel wordt bij 25A een verlies van 45,625W gedissipeerd. Dit zal met zekerheid de cel opwarmen.

Tegen het einde van het ontladproces (vanaf een celspanning van 3,00V tot 2,50V) is de celstroom laag en het door de cel gedissipeerde vermogen kleiner dan 35W. Het opwarmen neemt nu af.

Een 12V boordnet heeft 4 cellen en zal in vollast ca 200W aan warmte produceren en moet voldoende worden geventileerd / gekoeld.

Omdat dit rekenkundige exercities zijn, zijn hierbij geen mensen, dieren of cellen overladen, overbelast, oververhit of op andere wijze onaangenaam behandeld. Het invalideren van cellen door deze berekening is uitgesloten.

Data

Lithium Ferrofosfaat herlaadbare cellen

Actieve stof: Lithium Ferrofosfaat, LiFePO_4 of Lithium Yttrium Ferrofosfaat LiYFePO_4 .

Positieve pool:	Aluminium Lithium legering met LiFePO_4 (geladen toestand).
Mogelijke variant:	Aluminium Lithium legering met LiYFePO_4 (geladen toestand).
Oppervlakte positieve pool:	Geruwd of wafelblad patroon, gewalst ('piramide cel').
Negatieve pool:	Elektrolytisch zuiver koper, geruwd oppervlak.
Moderne variant:	Elektrolytisch zuiver koper met een laag grafiet.
Separator:	Polymeer (opslag en werktemperatuur max 50°C).
Moderne uitvoering:	Metaaloxide keramiek (opslagtemperatuur $< 100^\circ\text{C}$ werktemperatuur: $< 70^\circ\text{C}$).
Elektrolyt:	Organische stof (onbrandbaar, gehalogeneerd ether).
Laadmethode:	Spanningsbron met stroombegrenzer.
Laadstroom (U_i 3,45V cel):	0,3c - 1c (gedurende 3 minuten, bij keramische separator).
Laadspanning (per cel):	3,45V bij 25°C .
Belastingstroom:	Maximaal 3c (gedurende 3 minuten)
Kortsluitstroom:	U_{nom} / R_i
Spanningsbereik:	2,5V – 3,45V
Temperatuur coëfficiënt:	11mV per $^\circ\text{C}$, tussen 0 en 25°C .
Levensduur in laadcycli:	≥ 10.000 cycli (bij in acht name maximale laadspanning).
Zelfontlading:	Niet meetbaar na een jaar bij constante temperatuur (t_c 12°C).
Inwendige weerstand:	Onafhankelijk van de ladingstoestand, $< 0,1$ Ohm bij 100Ah cel