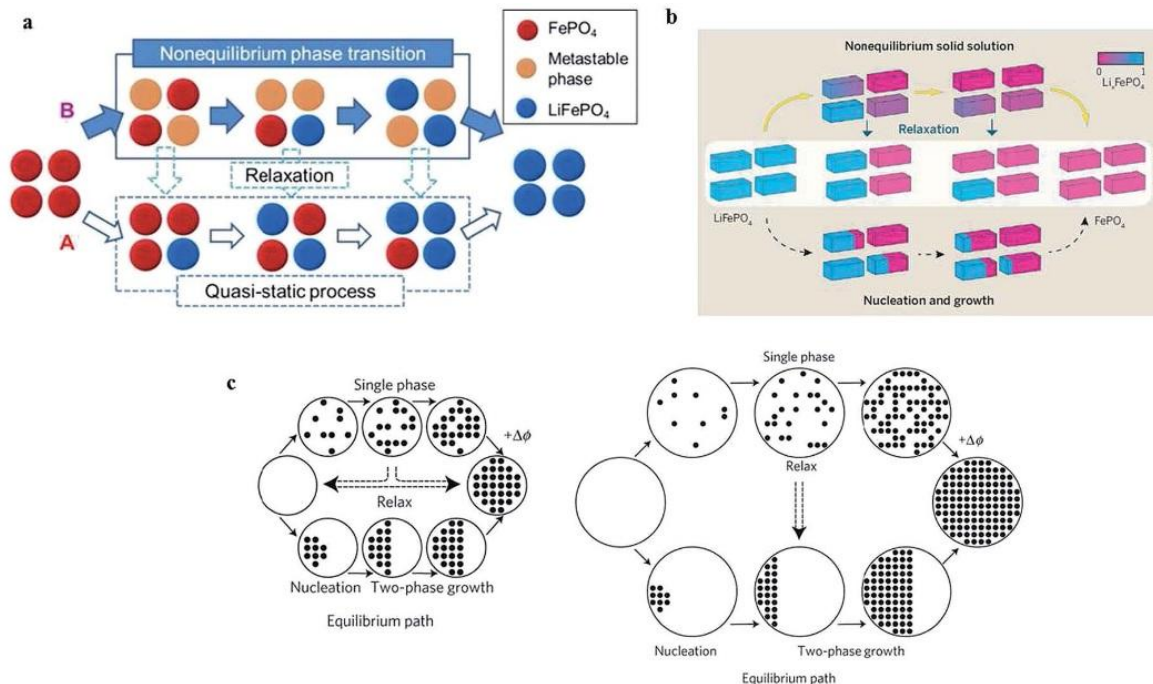


Hoe werkt een LFP accu?

Heel goed, maar nu even serieus...



Een geladen LFP accu heeft op de plus-plaat of anode LiFePO₄ moleculen. Is de accu ontladen, dan zijn er op de anode alleen FePO₄ ionen te vinden. De Lithium ionen zijn dan los van de FePO₄ ionen van de anode.

Bij het laden vindt er een fysieke verschuiving van de Li-ionen plaats met een koppeling aan het ijzerfosfaat. Voor deze koppeling is elektrische energie nodig en het laden brengt deze elektrische energie in de vorm van vrije elektronen in de cel.

Bij het ontladen worden de koppelingen tussen de Li-ionen en de ijzerfosfaatgroepen verbroken waarbij er elektronen vrijkomen en deze vormen de ontladstroom.

Laden

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

In de eerste laadfase gaat het laden 'diffuus' over de anode. Het aankoppelen van de Ferrofosfaat groep aan Lithium ionen lijkt een willekeurig patroon te volgen, waarbij er kennelijk op de anode 'voorkeur gebieden' zijn. Dit wordt de eerste laadfase genoemd.

Overgang van eerste naar tweede laadfase.

De overgang naar de tweede laadfase met de clustering van de LiFePO₄ groepen vraagt een hogere laadspanning en een hoge stroom. De laadspanning moet even boven de 4,2V uitkomen, anders zal de clustering niet beginnen en wordt de cel niet geladen. Dit wordt aangeduid met 'initieel laden' en als de lader onvoldoende stroom levert en/of niet aan de 4,2V kan komen, 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 LiFePO₄ cel zal in de eerste laadfase geen lading vasthouden en weer geheel ontladen raken.

Bij de eerste clustering ontstaat een negatieve weerstand en de celspanning daalt. De laadstroom zal

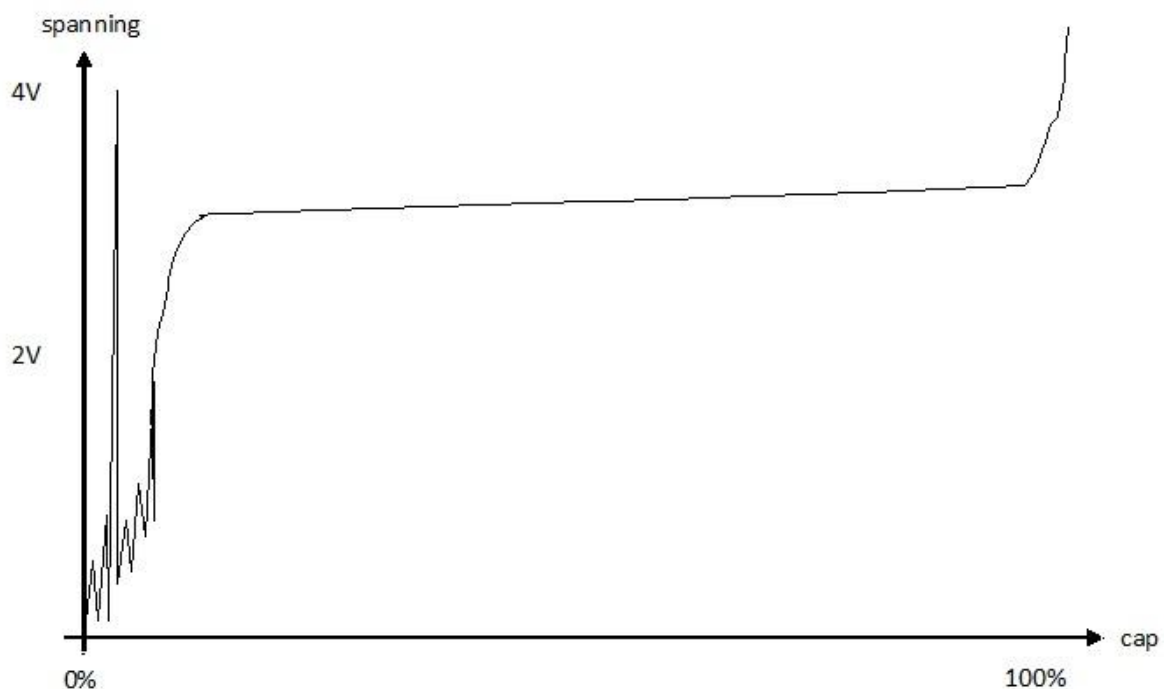
daardoor toenemen en er ontstaat oscillatie zoals dat ontstaat bij een tunneldiode. Er zijn er die dan spreken van 'de hartslag' van een LFP cel.

Tweede laadfase: Zijn de voorkeursgebieden eenmaal geladen, dan tredt er 'relaxatie' op en ontstaat er clustering van LiFePO_4 in kernen op de anode. Dit is de tweede laadfase. Is de cel niet geheel ontladen, dan is er al clustering en zal er meteen vergroting van de clusters ontstaan.

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 elektronen 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 weer stroom lopen bij die hogere spanning, maar de toegevoerde energie wordt niet in lading en clustervergroting omgezet, maar wordt omgezet in warmte en zo kun je een LFP cel kapot maken.

Waarom initieel laden met 4V?



De curve wordt 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 vol te laden.

Het zou veilig zijn om de cel te laden met een constante stroom uit een stroombron met een maximale spanning van 3,5V. De cel zou dan niet worden overladen omdat de stroom uit de stroombron snel naar 0 zou dalen bij het bereiken van de 3,5V.

Dit werkte niet omdat bij het bereiken van ca 1V er een hele 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 3,5V zou 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 anodemateriaal wordt toegevoegd.

Ontladen

Bij ontladen ontstaat er 'ontclustering' die begint in dezelfde voorkeursgebieden. De ontlading gaat door totdat er geen sprake meer is van clusters en de resterende ladingsdragers in de vorm van de LiFePO_4 groepen zich diffuus over de anode hebben verdeeld. Wordt het ontladen van de accu nu gestopt, dan zullen de LiFePO_4 groepen 'naar elkaar toe kruipen' om weer clusters te vormen. 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 anode bevinden en die spanning dan te verbinden met de 'optimale bewaarspanning', de spanning waarbij er nog clusters ladingsdragers bevinden. 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 die nodig is om de cel in de fase van het 'clusteren' te brengen. Zolang de cel niet wordt ontladen tot een spanning lager dan 1V, blijven er clusters op de anode aanwezig en kan de cel weer worden geladen zonder dat er kortdurend een spanningspiek nodig is om de clustervorming te starten. Bij meerdere malen diep ontladen, komt naar voren dat de cel(len) zichzelf herstellen. Na het afkoppelen van de belasting loopt de spanning weer op. Hier moet een elektrofysisch proces aan ten grondslag liggen. Het past 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 capaciteit loopt de spanning pas weer op bij het toevoegen van lading en bij een inductie schiet de spanning enorm omhoog bij het onderbreken van de stroom om snel weer te dalen naar de waarde ervoor. Het langzaam oplopen van de spanning van een cel na het afkoppelen van de belasting kan alleen worden verklaard indien er een herverdeling van de ladingsdragers op de anode plaatsvindt.

Inwendige weerstand

De inwendige weerstand van een LFP cel is evenredig met de capaciteit van de cel en dat is algemeen geldig voor alle accu's 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 tot 100mOhm.

Dit 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

Na het toevoeren van 100Ah aan lading kan bij een nieuwe 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. Na 5 jaar gebruik kan het op- ontladrendement 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.

Na 5 jaar is het op-ontlaadrendement terug gelopen naar 93% en na 20 jaar of 2000 cycli is het op-ontlaadrendement nog 80%, net zo hoog als bij een nieuwe loodzwavelzuur accu. Inmiddels worden bij een goed BMS 6000 cycli gehaald.

De grote verschillen in rendement worden veroorzaakt in de verschillen in de inwendige weerstand van de betrokken technologieën. In deze weerstand worden bij laden en ontladen warmte ontwikkeld. De ontwikkelde warmte is gelijk aan $I^2 R t$ 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 (zie aldaar).

Te verwachten levensduur

De splitsing van LiFePO_4 in Lithium ionen en Ferrofosfaat groepen verloopt niet via ionisatie in een elektrolyt. Hierdoor ontstaat ook geen slijtage van de anode of kathode in de vorm van chemische omzetting van het anode of kathode materiaal, waarbij de omzetting niet volledig reversibel is. De kathode speelt maar een hele beperkte rol in de LFP accu, het is niet meer dan een 'elektronen opvanger'. De afwezige chemische omzettingen in een LFP accu zorgen ervoor dat deze lang meegaat.

Voor een seizoen op een boot als huishoudaccu wordt met 100 cycli per jaar gerekend. Een loodzwavelzuur accu kan het op een boot 5 tot 10 jaar volhouden. Dit zou overeenkomen met 500 tot 1000 cycli. In vergelijking zou een LFP accu met 2000 cycli het dan minimaal 20 jaar moeten kunnen uithouden.

De fabrikanten van LFP cellen geven als minimum 2000 cycli aan bij gebruik tussen 100% en 20% SOC. Bij minder grote variaties in de lading wordt er 4000 tot 6000 cycli als levensduur genoemd. Die 4000 tot 6000 cycli zijn genoteerd in laboratorium situaties en de praktijk kan best minder vriendelijk zijn voor de levensduur.

Voor LFP accu's kan geen praktijk gebaseerde inschatting van de praktische levensduur worden gegeven. Zij zijn pas vanaf de eeuwwisseling beschikbaar vanwege een lange patentstrijd.

De proeven in het lab geven geen aanwijzing dat diepontlading – celspanning lager dan 2,5V – schadelijk is voor LFP cellen. Voor het omkeren van de bewering... (diepontlading is goed voor LFP cellen) er is wel over gepubliceerd, maar er is slechts één praktijkervaring weergegeven.

Slijtage Li-ion accu's

Strikt genomen is er alleen wat te zeggen over LFP accu's en het is mij niet bekend of dit voor alle andere soorten Li-ion accu's ook opgaat!

De slijtage grenzen voor li-ion accu's worden bepaald door de capaciteit in Ah te bepalen en een accu die minder capaciteit heeft dan 80% van de nominale waarde, wordt als 'versleten' beschouwd. Als je dit naar de letter zou doorvoeren heeft bijna iedereen een versleten loodzwavelzuur accu aan boord staan omdat in het algemeen een loodzwavelzuur accu wordt gebruikt tot er maar 50% van de nominale capaciteit 'in zit'.

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 lood oxide in loodsulfaat (op de + plaat) en de omzetting van lood in loodsulfaat (op de - plaat) nodig is om de lading uit de accu te gebruiken.

Waar Li-ion accu's van slijten is minder bekend. Er is gewezen op temperatuurverhoging door hoge laad en ontladstromen, dit zou slecht zijn, 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. Verder is bekend dat als je de LFP cellen 'doorlaadt' zoals met loodzwavelzuur cellen wel gebruikelijk is of ze aan een 'float loader' of druppellader zet, dat de LFP cellen sterk in temperatuur toenemen. Een lage stroom bij een spanning net boven de spanning van 3,45V per cel is al voldoende om die laadstroom om te zetten in warmte.

Inmiddels is ook duidelijk dat LFP accu's beter niet 'onder nul' geladen kunnen 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 wellicht maar 3,1V 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 en dat is niet goed voor de cel. 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 CV modus). In CC modus wordt de cel veel warmer omdat de laadstroom niet afhankelijk van de celspanning wordt verlaagd.

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

Bij te warm geworden cellen vindt men Lithium galvanisering.

Bij cellen die zijn overladen vindt men Lithium galvanisering.

Bij cellen met meer dan 300 gebruikscycli vindt men Lithium galvanisering.

Bij cellen die 'koud' zijn geladen vindt men Lithium galvanisering.

Het heeft er alles van dat Lithium galvanisering **'de slijtage'** vormt van Li-ion cellen. Of dat alle li-ion technologieën betreft is niet duidelijk.