

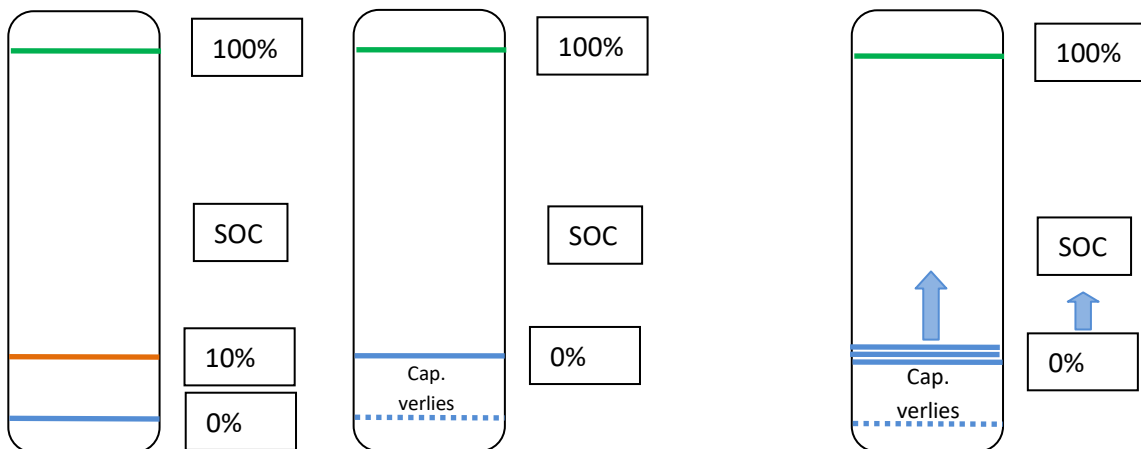
Geheugen effect accumulator cellen

Het geheugen effect werd het eerst geconstateerd bij Ni Cad cellen. Bij deze cellen werd een terugloop van capaciteit geconstateerd indien zij bij gebruik niet geheel werden ontladen om vervolgens weer te worden opgeladen. Hierbij verloor de cel dan een deel van de capaciteit, te weten dat deel dat niet bij de belasting werd gebruikt. In het 'all cad colloquium' in het augustusnummer 1968 van het tijdschrift Radio Bulletin werd aangegeven dat de cellen het best cyclisch konden worden gebruikt. In dit artikel wordt ook gewag gemaakt van het gebruik van Nikkel en Cadmium van 'mindere kwaliteit' waarbij dit geheugen effect nog meer op de voorgrond zou treden.

Bij repeterend laden voordat de cel geheel de gehele lading heeft gebruikt, kan de cel uiteindelijk geheel kapot gaan en geen enkele lading meer opslaan. Om dit tegen te gaan werd voor Ni Cad cellen de 'accu jogger' uitgevonden. Met deze 'accu jogger' werd de cel eerst diep ontladen voordat de laadcyclus weer opnieuw begon. Dit voorkwam het fenomeen van 'rest lading' die aan het geheugen effect ten grondslag ligt. Heel erg diep ontladen (de cel kortsluiten) leverde problemen op in de vorm van ompoling van de cel (plus wordt min en min wordt plus).

Wordt een geladen Ni Cad cel tot 10% van de nominale capaciteit ontladen en dan weer opgeladen, dan zal er bij opnieuw laden 90% van de nominale capaciteit geladen worden. De ladingsdragers die de 'nieuwe lading' vertegenwoordigen zullen zich niet 'naadloos' op de elektroden hechten, maar er zal een scheiding of grenslaag worden gevormd over de elektroden met de 10% restlading. De scheidingslaag is niet elektrisch dicht, maar heeft een hogere weerstand. Hierdoor zal de restlading niet of heel slecht worden aangesproken en dit aandeel van de nominale capaciteit van de cel gaat daardoor verloren. Het lijkt erop dat de cel heeft onthouden dat het herladen bij 10% van de nominale capaciteit is begonnen en daar nu het punt van 0% capaciteit heeft gelegd. Dit ontstaat door de vorming van scheidingslaag op de elektroden.

Wordt de cel telkens ontladen tot hetzelfde punt, dan wordt er scheidingslaag op scheidingslaag gestapeld en gaat de cel uiteindelijk kapot. Dit komt naar voren in de vorm van het 'uitgesleten ladingspad' dat bij oude accu's als fenomeen wordt genoemd.



Bij de inzet van een 'accu jogger' voorafgaand aan het laden, wordt de cel eerst met een belastingsweerstand ontladen en pas daarna weer geladen. De cel mag niet worden kortgesloten, omdat dit tot omkering van de celpolariteit kan leiden. Zou je na omkering van de polariteit weer

proberen te laden, dan zit de cel 'verkeerd om' in de lader en wordt dan heel snel warm. Dit heeft tot het uit elkaar spatten van Ni Cad accu's geleid. Een Ni Cad cellader met ingebouwde 'accu jogger' ontladde de cel tot ca 0,3V en start daarna met laden. Hierbij zal de polariteit van de cel niet omkeren, zodat de cel niet in het opvolgende laadproces wordt vernield.

In mijn werk werden op operatiekamers veelal pneumatische aandrijvingen gebruikt voor boren en zagen omdat daardoor geen gevaarlijke potentiaal verschillen mogelijk zijn. Een boortol op 230VAC zou bij een defect tot 16A foutstroom door de patiënt kunnen laten lopen. Bij gebruik van een aardfoutschakelaar (of gestelsluitingschakelaar) is er 30mA aan foutstroom mogelijk. Een stroom van 1mA door het hart kan een hartstilstand veroorzaken, afhankelijk van de tijd die de stroom door het hart loopt.

De aandrijving met perslucht en de daarbij behorende slangen is lomp en onhandig (en lawaaig) doordat je naast de beheersing van de aandrijfmachine ook nog te maken krijgt met een 'kwispelende slang'. Elektrische aandrijving met accu's heeft dit niet en de Ni Cad accu's waren bij operateurs erg in trek mede door hun grote capaciteit voor opslag van lading. Echter de lading in de cellen werd zelden tot nooit geheel verbruikt en de Ni Cad accu moest wel voor de volgende keer weer helemaal vol zijn. Veel Ni Cad accu's voor boormachines en oscillerende zagen zijn in de jaren '80 gesneuveld door het geheugen effect.

In de jaren '90 worden de laadinstallaties veelal voorzien van een 'accu jogger'. De cellen worden dan eerst tot 0,3V ontladen en vervolgens weer opgeladen tot 1,35V en bij het bereiken van die laadspanning wordt deze weer teruggebracht tot 1,25V als 'bewaarspanning' zodat de zelfontlading van cellen wordt gecompenseerd en een 'verse accu' weer voldoende 'foem' heeft.

Voor telefoons en fototoestellen wordt geadviseerd om de Ni Cad en de Ni MH accu's eerst te ontladen door de 'ring tone' te gebruiken tot je de ring tone niet meer hoort (en je bijna knettergek bent geworden) om daarna de accu pas te laden.

De Nikkel Metaal Hydride cellen zijn een verbetering voor wat betreft zelfontlading en het geheugen effect, maar blijven langer functioneren indien ze voor het laden eerst worden ontladen.

Sony is de eerste die aangeeft dat hun Lithium Cobalt accu's in foto en film apparatuur ook 'bijgeladen' mogen worden indien ze nog 'halfvol' zijn. Zij geven wel aan dat het voor de gebruiksduur van de nominale capaciteit van de accu wel beter is om de accu via de 'dia voorstelling' in het toestel zo ver mogelijk te ontladen tot dat er niets meer zichtbaar is op het monitor scherm om vervolgens de accu weer te laden. Deze truc van Sony om de 'accu jogger' overbodig te maken is inmiddels door andere fabrikanten van telefoon en foto toestellen overgenomen.

- Marifoon met Ni CAD of Ni MH accu... eerst zover mogelijk ontladen voordat je opnieuw de accu laadt.
- Marifoon met LiCo accu... ditto.

De marifoon kan zijn voorzien van een ingebouwde lader die speciaal voor de gebruikte accu's is ingericht. Wissel je van accu's, zorg er dan voor dat je precies dezelfde accu's gebruikt. Ni Cad accu's heb ik uit elkaar zien spatten omdat er 'een' lader voor werd gebruikt. Door mijn eigen Penlite Ni Cad accu's met een weerstand van 0 Ohm te belasten (= kortsluiting) tot ze 'leeg' waren, kon ik ze weggooien vanwege ompoling (+ en - waren omgewisseld) en ik heb ze niet kunnen herstellen.

Geheugen effect bij LFP cellen

Link:

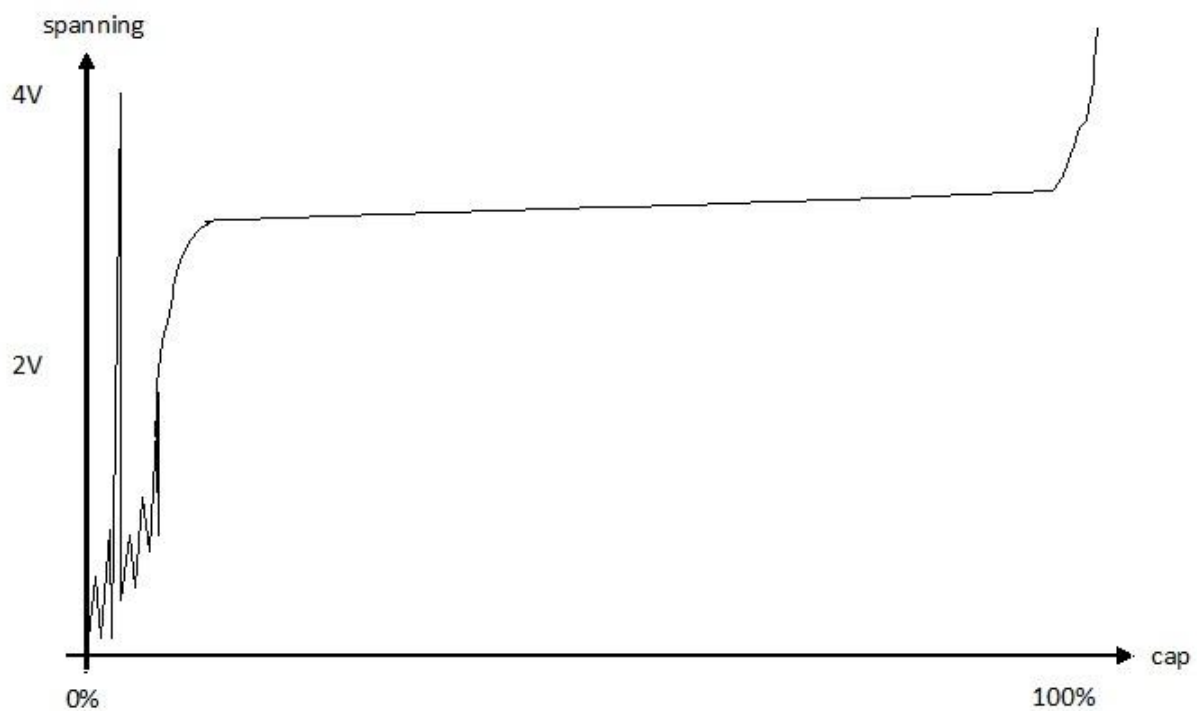
<https://www.cei.washington.edu/education/science-of-solar/battery-technology>

Quote:

Li-ion batteries have no memory effect, a detrimental process where repeated partial discharge/charge cycles can cause a battery to 'remember' a lower capacity

"I rest my case" zou ik willen zeggen. Het klassieke memory effect komt bij Li-ion accu's kennelijk niet voor.

Zo flauw zal ik niet zijn, want er zijn wel meldingen geweest van het geheugen effect bij Li-ion accu's met 2 laadfases. Een tweede laadfase komt voor bij LiCoMnO cellen, bij Li-polymeer cellen, bij Li(Y)FePO cellen en bij LiTiO cellen. Bij deze cellen is het klassieke memory effect niet te bestrijden door ontladen van de cel, omdat de cel daarmee in de eerste laadfase terecht komt en niet makkelijk weer kan worden geladen tot de tweede laadfase. Cellen met twee laadfases moeten initieel worden geladen met een stroombron die bij de overgang van de eerste laadfase naar de tweede laadfase tenminste 4V gebruikt om de laadstroom door de cel te laten stromen.



Bij een initiële lading moet de laadspanning bij de overgang van de eerste naar de tweede laadfase tot meer dan 4V worden verhoogd om voldoende laadstroom te laten lopen en nog lading in de cel te brengen. Bij 4V begint het clusteren van de ladingsdragers dat kenmerkend is voor de overgang van de eerste naar de tweede laadfase. Bij het begin van de tweede laadfase ontstaat er een relaxatie oscillatie die ook wel 'de hartslag' van de cel wordt genoemd. Hiermee wordt dan symbolisch weergegeven dat de cel 'tot leven' is gekomen.



Dit is een accubank met 4 LiYFePO_4 cellen van 160Ah. De ruimtes naast de cellen in de bak zijn voor inbouw van het BMS.

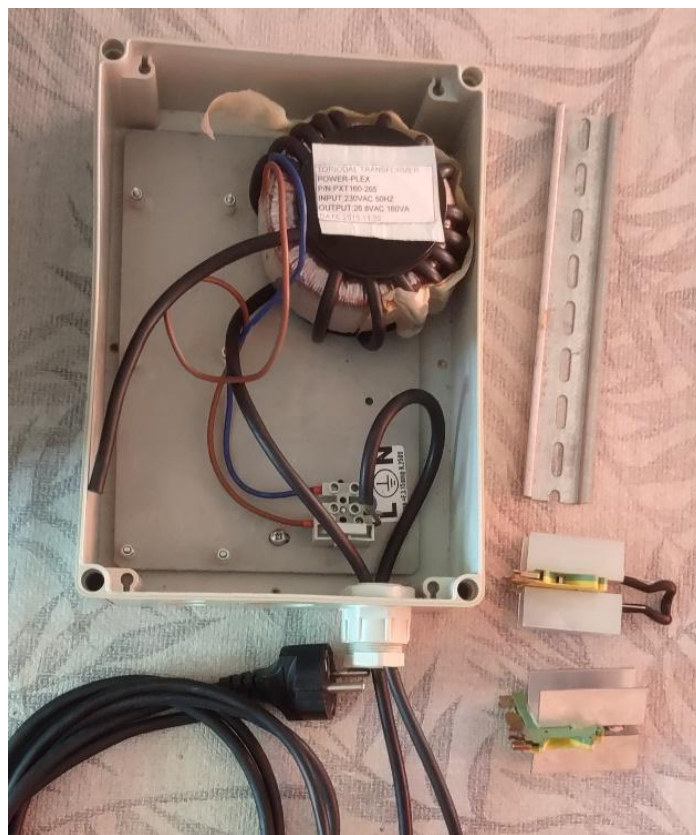
Bijzonder is dat de min pool van de cel een aluminium metaalkleur heeft. 'Normaal' is de min pool van koper (met de typische koperkleur). Dat heeft een reden, met deze metaalkleur van de min pool wordt aangegeven dat de kathode bedekt is met een laag koolstof of helemaal van koolstof is gemaakt. Bij sommige cellen wordt de min pool zwart gemaakt om dit aan te geven. De cel maakte deel uit van een 4 cellen accubank voor een huis (of service) accu in een campervan. Van de accubank zijn na een maand 2 cellen naar de leverancier geretourneerd omdat zij leeg waren

gelopen en niet meer konden worden geladen. Gevalletje garantie.

Er zijn 2 nieuwe cellen als vervanging geleverd. De geleverde cellen hebben een spanning van 3,22V bij aflevering. Voordat de cellen worden gemonteerd zijn deze met monitoring eerst tot 3,4V geladen door een schakelende voeding met een nominale uitgang instelling van 3,3V, die met de trimpotmeter op de voeding werd verhoogd tot een uitgangspanning van 3,40V. Zij worden in de accubank geplaatst en de hele accubank wordt met een 12V 55W H4 koplamp belast.

Na 2 dagen is één van de nieuwe cellen 'plat' en de celspanning is 0V. De andere cellen hebben een celspanning van 3V+. Er volgt een polemieek met de leverancier en dit resulteert in een nieuwe cel en de oude hoeft niet te worden geretourneerd. Die cel wordt mij voor onderzoek geschonken.

Bij de eerste meting heeft de cel 0,03V aan celspanning en de polariteit is zoals op de cel aangegeven. De cel is in de eerste laadfase en moet eerst initieel worden geladen tot de tweede laadfase is bereikt.



Zelfbouw lader in een embryonaal stadium: 160VA transformator en 25A Shottky bruggelijkrichter.

Van de transformator is de secundaire wikkeling vervangen door een 6mm² litze. De laadspanning (onbelast) 5V. Laadstroom 32A (maximaal) Alleen gebruiken voor initieel laden! Alleen gebruiken met een DVM voor monitoring. Zodra de spanningspiek voorbij is en de celspanning op 1,5 tot 2V is gekomen zijn er voldoende ladingsdragers 'geclusterd' om lading in de cel vast te houden.

Nu kan het clusteren beginnen en kan de cel de toegevoerde lading vasthouden. Zou je nu de initiële lader losmaken, dan blijft de lading in de cel en zie je de spanning op ongeveer 1,5V blijven staan. Nu kan de lader voor de eerste laadfase er vanaf en de gestabiliseerde voeding als lader worden aangesloten. Bij 60A en een eind laadspanning van 3,4V heeft de cel dan snel weer 'ballen in zijn broek'.



SMPS voeding voor het laden van een LFP cel.

De SMPS voeding is gestabiliseerd en kan tot 60A bij 3,0V leveren. De voeding is kortsluitvast en thermisch beveiligd. De 'rush in current' is giga en je moet de SMPS niet inschakelen met een lege cel eraan! Dan hoor je 'plok' in de zekeringkast en gaat het licht uit.

Voor het laden in de tweede laadfase wordt de SMPS voeding eerst op 3,0V ingesteld zodat er geen enorme laadstroom gaat lopen vanwege de lage inwendige weerstand van de cel. Na een uur laden is de celspanning weer hoger geworden en kan de voeding op de iets hogere eind laadspanning van 3,4V worden ingesteld en dan is het 'charge and forget'. Doordat de laadspanning door deze gestabiliseerde voeding niet boven de 3,4V kan komen, kan de cel ook niet worden overladen.

Na het laden tot 3,4V wordt de cel met een 12V 55W H4 lamp belast (grootlicht gloeidraad). De belasting stroom gaat van 3A (bij koude gloeidraad) naar 1,9A bij een warme, rood oplichtende gloeidraad. Uitgaande van 2A belastingstroom zou de cel 80 uur 2A stroom moeten kunnen leveren bij een Peukert factor van 1. De verwachting is dat de cel in het begin $3,4V \times 1,9A = 6,46W$ zal afnemen en dat het einde van de test volgt bij $2,5V \times 1,5A = 3,75W$. De nominale in de cel opgeslagen energie is $160Ah \times 3,2V = 512Wh$. Uitgaande van een gemiddelde afgifte van 5W, gaat de test dan 100 uur of 4 dagen duren. De celspanning wordt gemonitord met een DVM en om het uur gelogd.

Na 26 uur is de gloeidraad in de lamp donker. De gemeten celspanning is $< 0,1V$. Het afkoppelen van de lamp geeft tijdelijk 80mV spanningsverhoging en de cel is geheel ontladen en in de eerste laadfase terecht gekomen. In het log daalt de celspanning onder belasting in 8 uur gelijkmatig van 3,3V naar 3,0V. Van tijdstip 8 naar tijdstip 10 daalt de spanning naar 2,5V en bij tijdstip 11 is de celspanning nog 1V. Zet je dit uit in een grafiek, dan zie je de typische curve die in de studies over het memory effect bij Li-ion accu's met twee laadfase's staan. Bij een nieuwe cel kan en is er geen sprake zijn van een ingesleten laadpad en kan er dus geen memory effect zijn. De cel heeft nog geen mogelijkheid gehad om een geheugen te ontwikkelen. Je kunt dit het memory effect noemen, maar het is met zekerheid niet het klassieke memory effect zoals dat optreedt bij cellen die niet tot 0 worden ontladen voordat zij weer worden geladen. Deze cel is nieuw en wordt pas voor de derde keer geladen en belast. De cel is voor het laden geheel ontladen en zelfs in de eerste laadfase terecht gekomen. 'Leger' dan dat kun je een LFP cel niet maken.

Memory effect? Je zou het ook 'het pindakaas effect' kunnen noemen want dat heeft er ook niets mee te maken. Of is dit een 'vrijdagmiddag na 17.00 uur' cel en is er sprake van een productiefout?

Is er een verklaring? Mogelijk. Wat ik zie is dat de celspanning kennelijk bij iets van 3V 'inkakt' naar ergens tussen de 1 en 0V. Kennelijk gaat deze cel bij een celspanning van minder dan 2,8V al over naar de eerste laadfase. De overgang van tweede laadfase naar de eerste laadfase kenmerkt zich

door het 'ontclusteren' van de LiYFePO_4 groepen waarbij het Li-ion wordt ontkoppeld van het Yttrium ijzer fosfaat en er geen spanningsverschil tussen + en - kan worden vastgehouden. De celspanning daalt naar nul. Zou je nu de cel weer willen opladen, dan moet je voor het clusteren van de LiYFePO_4 groepen eerst een laadspanning van tenminste 4V aanleggen om de op de - pool achter gebleven Li ionen naar de + pool te trekken (dat vraagt niet alleen om spanning maar ook om stroom!) om aan de (Yttrium) Ferrofosfaat groep te koppelen.

Wat gebeurt er dan op moleculair, atomair en subatomair niveau?

Dat weet ik niet, mijn ogen zijn niet zo goed meer en ook nooit zo goed geweest dat ik dat kan zien. Ik kan alleen maar uitgaan van wat er is gebeurd tussen 10 jaar geleden en nu. De 'piramide' cellen gaven een groter oppervlak van deplaten en daardoor een verbeterde wisseling van de ladingdragers in de cel. Het verschil is waarschijnlijk een paar Ah op een cel van 100Ah geweest. Niet echt wereldschokkend.

De verandering die dit zou kunnen veroorzaken bestaat uit het gebruik van koolstof als laag over de min pool. Dit verlaagde de inwendige weerstand bij de Li-ion cellen ten opzichte van het gebruik van een koperen plaat als min elektrode. Dat is gunstig want hoe lager de inwendige weerstand, hoe beter het op/ontlaad rendement van de cel en hoe geringer de warmte ontwikkeling in de cel. Er wordt van uitgegaan dat het punt van clusteren van de LiFePO_4 ergens bij 2V plaatsvindt en dat het ontclusteren ook bij deze spanning plaatsvindt. Dat was bij cellen met een Li-Al elektrode voor de plus en een Cu elektrode voor de min het geval. Nu bij moderne cellen de Cu elektrode is vervangen voor een grafiet (C6) elektrode of de Al elektrode is bedekt met grafiet kan de spanning voor het clusteren en ontclusteren omhoog zijn gegaan met als gevolg dat de cel aan de 'onderkant' van zijn capaciteit lading verliest. Is nu de spanning voor een geladen cel veranderd? Is nu de spanning waarbij de tweede laadfase begint veranderd? Hoe zou je daar achter kunnen komen?

Link: https://www.tytlabs.co.jp/en/review/issue/files/453_057sasaki.pdf

Opmerking: Zij geven een klassiek memory effect weer. Zij gaan er niet vanuit dat het memory effect ontstaat door een 'ingesleten laad pad' en gebruiken nieuwe accu's voor hun test. In dat geval kan er geen sprake zijn van een klassiek memory effect omdat dit ontstaat door opnieuw laden van een niet geheel ontladen accu. Interessant is dat zij geen memory effect vinden bij LiTiO cellen. Het memory effect dat zij bij LiFePO_4 cellen vinden is klein. TYTLABS werkt voor Toyota (grootste autofabrikant ter wereld). Zij verwachten dat in de elektrische automobiel industrie de LFP accu's de overhand zullen nemen (dus niet de LiTiO accu's)... Tesla is inmiddels overgeschakeld naar LFP.

Link: <https://batteryuniversity.com>

Opmerking: (te) veel informatie over alle soorten van accu's.

Ik vind het 'leeglopen' van een LiYFePO_4 cel bij een celspanning van 3V door de overgang naar de eerste laadfase geen 'klein Bier'. Een nieuwe cel heeft nog geen kans gehad om een geheugen effect te ontwikkelen. De afname van 50% van de nominale capaciteit van de cel is ook geen 'kattepis'. Dat is bepaald geen 'klein effect'.