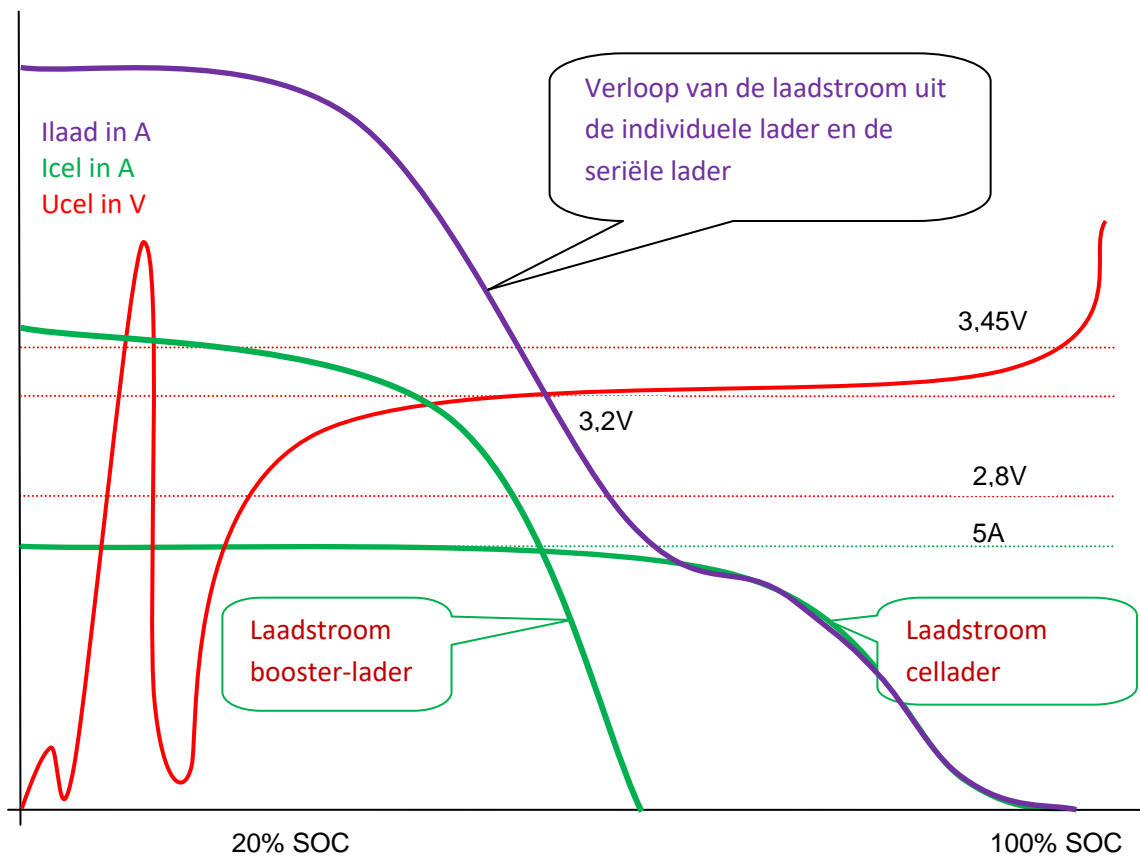


Peper



Alles wat je weten wilt over Lithium
Ferrofosfaat accu's en niet durft te
vragen V2.0

Deel 1: Grau ist alle Theorie

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 uit zeewater. De voorraad is miljarden tonnen en van een tekort Lithium is voorlopig geen sprake. 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 (keukenzout) is 58% en de rest is 14% aan afval zoals klei, andere zouten waaronder Lithium chloride en Lithium carbonaat. Het keukenzout en het 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 Nederland. In 2023 is de hoeveelheid Lithiumverbindingen die zijn opgelost in Rijnwater zo hoog geworden, dat het een probleem gaat worden. (onderzoek

Düsseldorf ligt aan de rivier de Düssel en die stroomt door het Neanderthal... De mensen uit Düsseldorf zijn dus allemaal Neanderthalers.

Universiteit van Wageningen, WUR) Er is dus meer dan genoeg van en eigenlijk teveel van in het water van de Rijn. In hoge concentraties zijn Lithium zouten toxisch, 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 voor tandwielen en lagers met een hoge belasting.

De toepassing 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 astronomisch. De kern van de Aarde is van vloeibaar ijzer en gedraagt zich als een magneet. Er wordt veronderstelt dat het element ijzer wordt uitgestoten uit 'stervende sterren' bij het ontstaan van een Nova.

IJzer is nauwelijks giftig, je moet enorme hoeveelheden ijzer innemen voordat het toxisch wordt. Als je het samen met EPO inneemt kan je bloed te stroperig worden door het hoge aantal en het ijzergehalte van je rode bloedlichaampjes.

Fosfor

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

Fosfor wordt gewonnen uit guano (vogelpoep), beendermeel, urine en mest. De kunstmest industrie is de grootste fosfor gebruiker. Daarnaast wordt het veel in de oorlogsindustrie gebruikt voor brandbommen. 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. Hoge concentraties zijn giftig 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 strijdgasen. 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', 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. Om de samenhang van lading en massa van het element te behouden ontstaat er clustering van de fosforatomen in de stof.

Zuurstof

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

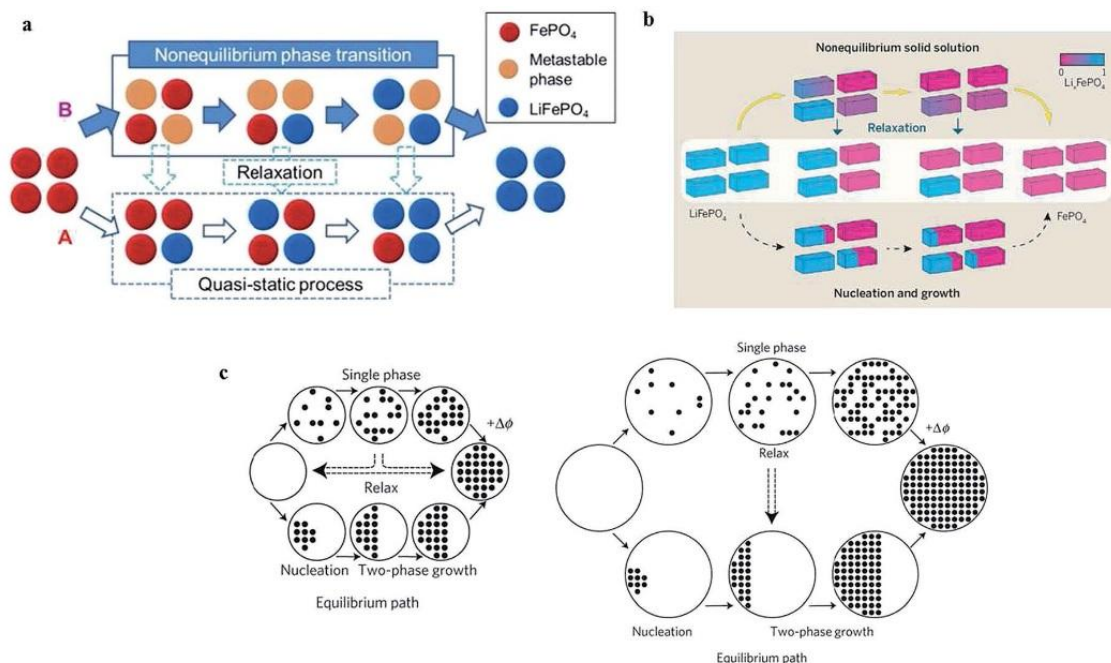
Komt voor in de lucht en in oxiden. Binnen de LFP cel is zuurstof een onderdeel van het fosfaat. De beschikbare hoeveelheid zuurstof in het universum is zeer groot. Het kan makkelijk worden gebonden aan waterstof tot water. Zuurstof wordt onder UV licht omgevormd naar Ozon en waterstofperoxide en is dan in lage concentraties giftig en veroorzaken luchtweg ontstekingen.

Yttrium

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

Yttrium is een 'zeldzame aarde' 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. De nominale spanning van de cel is 3,2V, maar de cel kan tot 4V worden geladen.

Hoe werkt een LFP cel?



Een geladen LFP accu heeft op de plus-plaat LiFePO₄ moleculen. Is de accu ontladen, dan zijn er op de

plus-plaat alleen FePO_4 ionen te vinden. De Lithium ionen zijn dan los van de FePO_4 ionen van de plus-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.

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 - elektrode gaan en er elektronen vrijkomen. Deze vormen de ontladestroom.

Laden

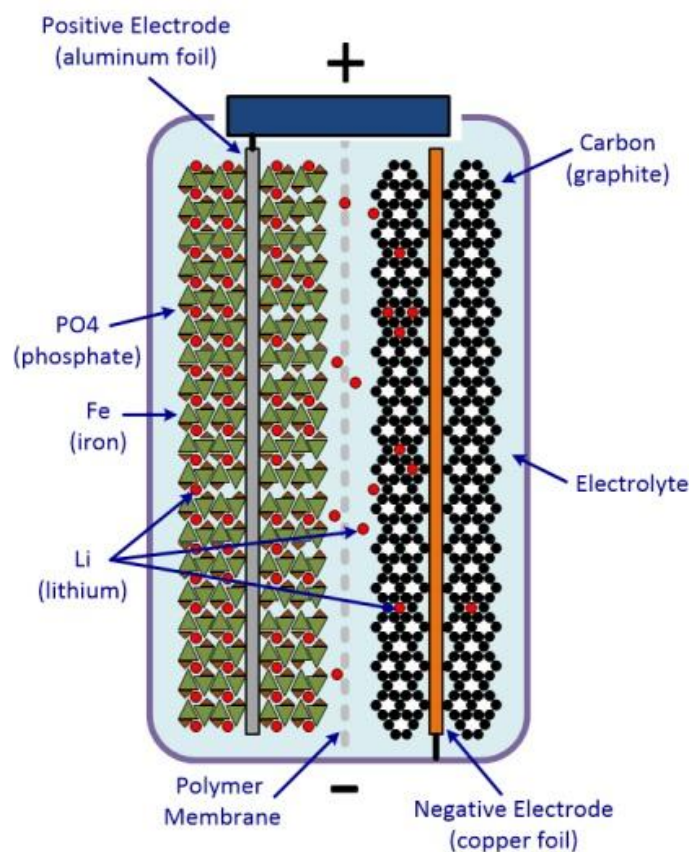
Er zijn 3 laadfases te onderscheiden bij LFP-accu's.

Eerste laadfase

In de eerste laadfase van een nieuwe cel gaat het laden 'diffuus' over de + plaat. Het aankoppelen van de Ferrofosfaat groep aan Lithium ionen lijkt een willekeurig patroon te volgen, waarbij er op de + plaat 'voorkeur gebieden' zijn. Lading wordt pas opgeslagen in de tweede laadfase als de Lithiumferrofosfaat groepen naast elkaar liggen, zonder dat er nog Ferrofosfaat groepen (zonder aangekoppeld Lithium) tussen de Lithiumferrofosfaat aanwezig is.

Overgang van eerste naar tweede laadfase

De overgang naar de tweede laadfase met de 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 in de voorkeursgebieden 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 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.

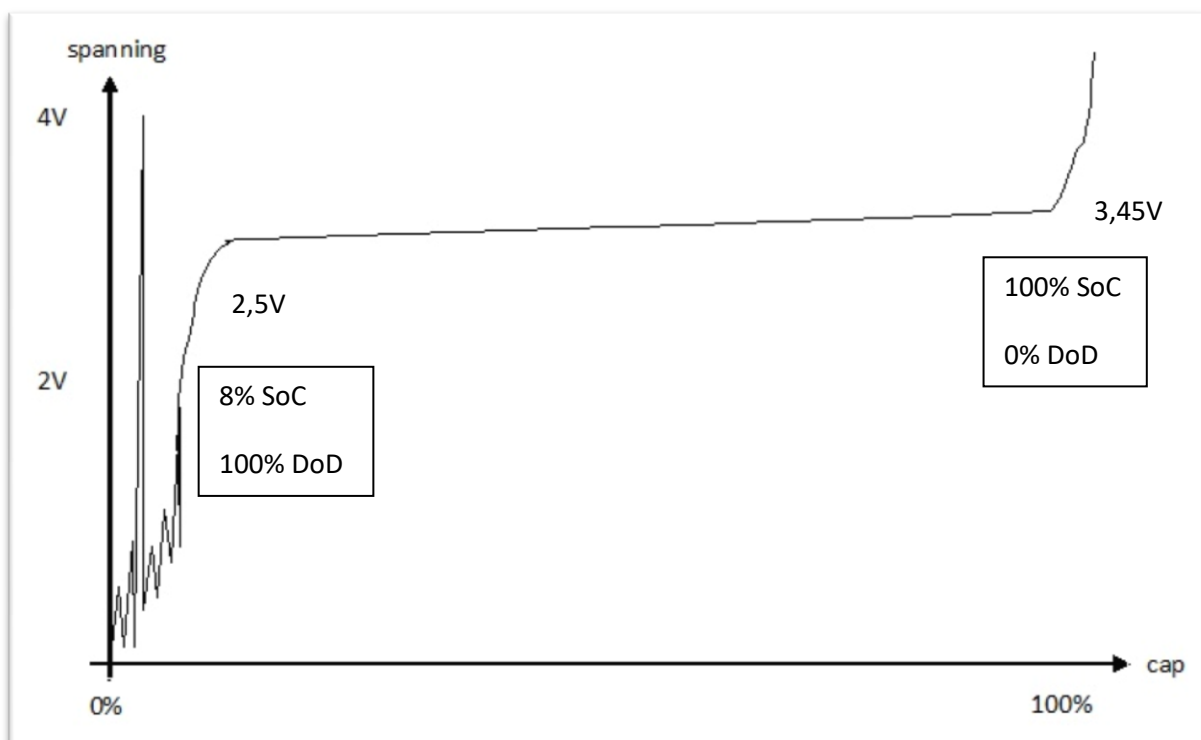
Link: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Tunneldiode>

Is de cel niet geheel ontladen geweest (celspanning is niet onder de 2V gekomen), dan is er nog een cluster van LiFePO_4 groepen aanwezig en zal toename van lading meteen vergroting van het cluster in de cel geven.

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 'Lithium plating' en zo kun je een LFP cel kapot maken.

Waarom initieel laden met 4V?



In het gebied tussen 2,5V en 3,45V wordt 92% van de lading van de cel opgeslagen. Boven de 3,45V wordt geen lading opgeslagen, maar al het vermogen van de lader wordt in de cel omgezet naar warmte. De spanningscurve in dit gebied tussen de 2,8V en de 3,45V is opvallend vlak ten opzichte van spanningscurven van NiMH of lood zwavelzuur accu's. Dit is de reden dat LiFePO_4 accu's kunnen worden bewaakt (of 'gemonitord') door de spanning van de accu te meten in gebruik.

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 3,45V. De cel zou dan niet worden overladen omdat de stroom uit de stroombron snel naar 0A zou dalen bij het bereiken van de 3,44V.

Dit werkte niet omdat bij het bereiken van ca 1V over een geheel ontladen cel, 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 3,45V 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 plus-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 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 Lithiumferrofosfaat. Er is nu nog alleen ferrofosfaat op de + plaat aanwezig. De cel kan nu geen lading meer vasthouden. Wordt het ontladen van de cel gestopt voordat alle Lithiumferrofosfaat is gesplitst in Lithium en ferrofosfaat, dan zullen de LiFePO_4 groepen bij het laden direct weer aan het 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 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 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, 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 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 elektrolytisch 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 naar één cluster op de anode plaatsvindt.

Nominale spanning

De hoogste spanning voor een 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. Bij 2,5V en lager fluctueert de spanning heel sterk, maar er blijft nog energie uit de cel komen. Onder de 1,5V bestaat er geen cluster van LiFePO_4 groepen meer en kan de cel 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 (eerste knik in de spanningscurve) en 3,45V (spanning van een geheelgeladen 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 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 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 cel op 3,7V werd gesteld. Inmiddels worden bij een goed BMS en een eindlaadspanning van 3,45V 6000 cycli gehaald. Bij gebruik als 'huisaccu' in een camper, caravan of op een boot betekent dit een levensduur van 60 jaar.

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 lood zwavelzuur 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 lood-

zwavelzuur 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%.

Slijtage Li-Ferfosfaat accu's

Strikt genomen is er alleen wat te zeggen over slijtage van LFP accu's en het is mij niet bekend of dit voor alle 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 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 opgeslagen lading in de accu te gebruiken.

Waar LFP 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. Inmiddels is bekend geworden dat 'Lithium plating' de achterliggende 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 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 maar 3,2V 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. 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.

In de Li-ion accuwereeld 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 + plaat die de Lithium Ferfosfaat laag bedekt en ionen/elektronen uitwisseling onmogelijk maakt. Dat maakt tevens laden en ontladen op delen van de +plaat 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 galvanisering.

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

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

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

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

(staan ook in BINAS als je Wikipedia niet vertrouwd)

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 Lithium-IJzer ionen of 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, Zuurstof en eventueel Yttrium nemen geen deel aan de vorming van de elektrodepotentialen in LFP cellen.

Bij laden:

Bij het laden van een LFP-cel worden de Lithium ionen aan het IJzer van het Ferfosfaat gekoppeld tot LiFePO_4 . Zijn alle Li-ionen aan het Ferfosfaat gekoppeld tot Lithium Ferfosfaat, 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 Ferfosfaat en er is geen Lithium meer over om te koppelen of

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

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 ionen die worden losgemaakt is evenredig aan de stroom die door de cel loopt. Omdat je nu boven de spanning van 3,45V bij 25°C komt en er stroom loopt, ben je aan het overladen.

Door een laadspanning boven de 3,45V zul je de lithium ionen uit het Ferfosfaat 'trekken' en zullen er elektronen beschikbaar komen om het 'gat' in de buitenste schil van het Lithium ion te vullen en zo 'metallisch' Lithium te vormen. Eventueel kan het Lithium ion in totaal 8 elektronen in de buitenste schil opnemen om een stabiele 'edelgas configuratie' (die van Neon) 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 lading-neutraal 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'.

Wie aan 'trickle charging' of 'float charging' doet (een – al dan niet geringe – laadstroom aanleggen bij een cel met 100% SoC) is dus zelf schuld aan verkorting van de levensduur van zijn Li-ion accu's. (Het werkt op precies dezelfde manier bij LiCoMnO cellen en bij LiTiO cellen, zei het dat de spanningen anders zijn).

'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.

Bij ontladen:

Bij het ontladen van de cel worden de Lithium ionen van het Lithium-Ferfosfaat los gemaakt en verplaatsen zij zich naar de 'min'-elektrode waar zij een negatief geladen elektron afgeven die een elektronenstroom veroorzaakt. Het Ferfosfaat blijft op de 'plus'-elektrode.

Een 'volle cel' heeft één groot cluster van LiFePO_4 groepen en dit cluster blijft bestaan tot het punt dat er zo weinig Ferfosfaat - zonder koppeling aan Lithium - op de 'plus' - elektrode aanwezig is dat er geen sprake meer is van een cluster van Lithium ferfosfaat. 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.

Aangeven 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).

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

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 20% SoC, of 2V per cel ('open klemspanning' of onbelaste celspanning). Vraag eens aan de leverancier van het BMS van je accubank onder welke celspanning van een cel 'de stekker van de hele string eruit wordt getrokken'. Om dit te doen moet je van elke cel in de accubank de spanning monitoren en moet het ontladen van de accu worden gestopt. Let wel één cel bepaalt of de accu 'leeg is'.

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 1 cel in de eerste laadfase te brengen. **Een BMS dat de accubank bewaakt, moet bewaken per cel en niet de hele accubank.**

De SoC curve begint vanaf 2,8V naar 3,45V per cel vlak te lopen. Wil je niet in de problemen komen dan schakel je alle verbruikers van je 12V 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 dan echt met de hand gaan doen.

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.

De gevolgen van Lithium plating

Het bedekken van de platen met metallisch Lithium gaat het losmaken van Li-ionen uit het Lithium 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 of Emmenthaler 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 bedekt worden en is de cel kapot. De laag ziet er dan uit als een 'plak Edammer of Goudse kaas' met misschien een paar kleine gaatjes.

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 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 succes of 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 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. Hierbij wordt in het bijzonder 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. 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 wel, 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.

Cellen onder druk zetten

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 plaat 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 '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 meestal naast de + pool. De pop-off ziet er meestal 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.

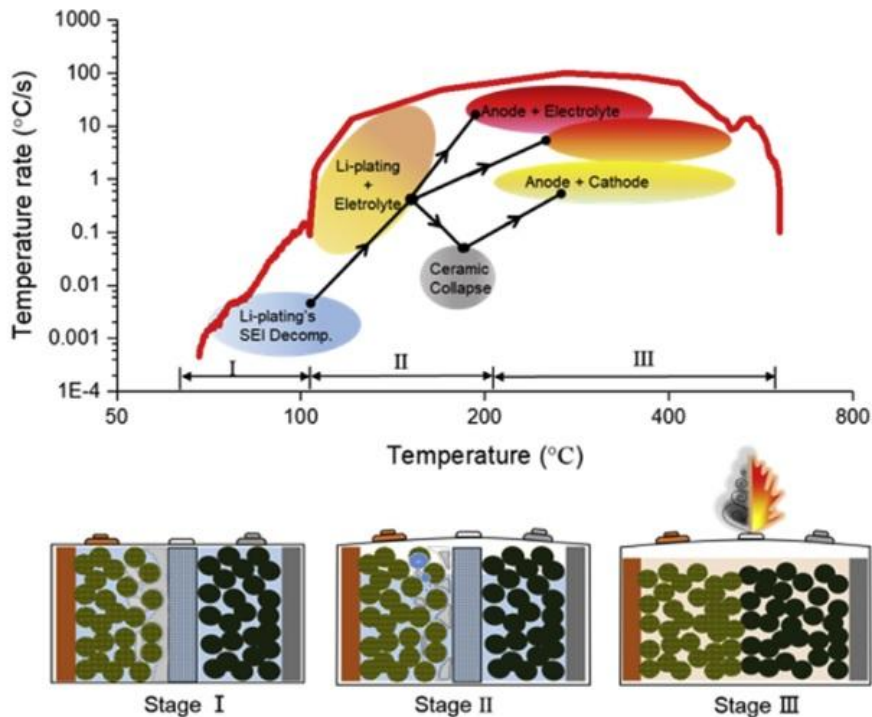
Het inklemmen van balk-vormige cellen wordt wel gedaan om het opbollen van de behuizing tegen te gaan. Het uiteindelijke resultaat is dan dat je niet kunt zien dat de cel is bol gaan staan en dat de pop-off eerder door de druk wordt geopend. De cel is dan wel kapot al staat deze niet bol.

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 inhoud van 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.

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.

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 nu metallisch Lithium met het aluminium gelegeerd. De 'plus' elektrode (of 'plus'-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 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. Het oplaad / ontlad rendement van de LFP accu wordt nu alleen overtroffen door de Lithium Titanaat cellen en de 'supercap' oplaad condensatoren, die een nog lagere inwendige weerstand kennen.

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 ether snel 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.

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

Dit zijn begrippen uit de wereld van de lood-zwavelzuur 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 eind laadspanning 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 lithium ion cel aanwezig en het aanhouden van een laadstroom zal er toe leiden dat een Li-ion cel kapot zal gaan aan 'Lithium Plating'. Hoe snel dit plaats vind 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 Lithiumferrofosfaat. Hoe hoger de stroom hoe meer Lithium ionen aan een elektron worden gekoppeld en deel uit gaan maken van de lithiumpaag op de platen.

Einstein zei het al "God dobbelt niet", je bepaalt zelf of de cellen goed houdt. Aan de wal kun je wel nieuwe kopen, maar op het water halverwege st. Maarten 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 spanningsbron met een maximale spanning van 3,45V. Het cluster op de platen groeit dan aan tot het punt dat de cluster de plaat geheel bedekt. Dit gebeurt bij 3,45V en het laden stopt 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 spanningsverschil tussen de cellen omdat er loodsulfaat op de platen 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 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.

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 3,45V komen en bij cellen onder de 3,45V zal een grotere laadstroom lopen om ze op 3,45V te brengen en zo te balanceren.

Temperatuurcoëfficiënt

Energie in op elektriciteit gebaseerde opslag systemen 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 per graad Celsius (per cel).

Diep ontlading

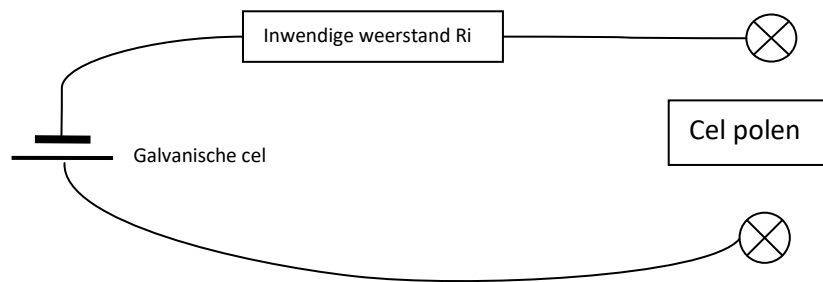
Om te voorkomen dat een cel te diep wordt ontladen mag deze niet in de eerste laadfase terechtkomen. Alle belasting van de cel moet worden afgeschakeld indien de celspanning onder de 2V (bij 25°C) komt. Is het mogelijk dat de omgevingstemperatuur lager dan 0°C bereikt, dan is het raadzaam om de cel bij een hogere onderspanning (bv 2,5V) 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 na een jaar 3,34V. 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) 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 $<5\text{mA}$, 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 li-ion cellen die zijn afgekoppeld en buiten gebruik zijn gesteld.

Theoretisch schema van een herlaadbare galvanische cel



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.

De lading wordt uitgedrukt in Coulomb en $1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$ (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.

Wil je de lading relateren aan de celspanning, dan is $1 \text{ Coulomb} = 1 \text{ F} \times 1 \text{ V}$ (of 1 Farad maal 1 Volt). Een condensator van 1 Farad heeft 1 Coulomb aan lading opgeslagen als er 1 Volt aan spanning op staat. 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 gehaald (voorlopig) 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 warm worden met een stroom van 3c (= drie maal de waarde van de stroom in de capaciteitsaanduiding in Ah van de cel) worden geladen 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 ontladstroom van 2A en een inwendige weerstand van $6\text{m}\Omega$ wordt dat $2^2 \times 0,006 = 0,024\text{W}$. De invloed van de lage inwendige weerstand is hier duidelijk zichtbaar.

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

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 ($U/R=I$) $0,45\text{V} / 0,006\Omega = 75$ Ampère (als de lader dat aan kan!). Het laadvermogen dat de lader op dat moment wil leveren is: $U \times I$ ($0,45\text{V} \times 75\text{A}$) of $33,75\text{W}$. 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 $3,45\text{V}$ en de laadspanning $3,45\text{V}$, het verschil is $0,00\text{V}$ en dan loopt er een laadstroom van $0,00\text{V} / 0,006\Omega = 0,00\text{A}$. Er is dan geen laadstroom en daarmee ook geen opwarming van de cel.

Je hebt een lader die aangeeft de cel tot $3,65\text{V}$ te laden. De lader geeft trots aan dat deze een laadvermogen kan geven van maar liefst 100W . Bij een laadspanning van $3,65\text{V}$ is dat een laadstroom van $100\text{W} / 3,65\text{V}$ ofwel $27,4\text{A}$. 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 $3,45\text{V}$ 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'.

Omdat er geen lading meer in de cel kan worden opgenomen, wordt de toegevoegde energie 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 $3,45\text{V}$ 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 contact met de 'inwendige warmtebron' 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's'. 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 Li-ion 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 lood - zwavelzuur accu maar het is 'de moord' voor een Lithium ion 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 thermische 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.

Voodoo...

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 Nikkel 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. LiFePO cellen en LiTiO 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 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.

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. Er is niemand die kan verklaren hoe dat zou werken bij Li-ion cellen en het is dus niet waar.

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 maximale spanning van 3,45V zorgt er alleen maar voor dat het laden langer duurt.

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', 'BULK', 'ABSORPTION', 'IU laad algoritme', 'FLOAT'

zijn allemaal trucjes om een loodzwavelzuur accu snel te laden en een LFP accu snel kapot te maken.

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

De cel is een LiFePO₄ 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 0,073Ω (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 in de eerste laadfase gebracht en geladen totdat de celspanning op 2V is gekomen. Daarna volgt een gecontroleerd laadtraject.

De cel wordt geladen door een 'Switching Mode PowerSupply' (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 (11mV/°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 som van de standaard elektrode potentialen van Lithium en Ferrum (ijzer).

De lader zal zijn volle vermogen leveren (60W) bij een R_i van 35mΩ 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.

U _{cel} V	ΔU V	Laadstroom $I_{in} = \Delta U / R_i$	Laadvermogen $P_{in} = I_{in} \times U_{laad}$	Verlies $P_v = I_{in}^2 \times R_i$	Opmerkingen $R_i = 0,073\Omega$ $U_{laad} = 3,45V$ ($U_{constant}$)
2,00	1,45	19,863A	68,527W	28,801W	De laadstroom blijft net onder het maximum van 20A. Bij een cel met hogere capaciteit en daarmee een lagere R_i tript de zekering. 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 krijgt de tijd om af te koelen. Een 12V boordnet met 4 cellen produceert ongeveer 120W en moet goed worden geventileerd. Is de 100% SoC bereikt, dan wordt het gedissipeerde vermogen in de cel 0W. Geen stroom betekent: geen Lithium plating en geen vermogen betekent geen temperatuurverhoging.
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 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 $P_{uit} = I_{uit} \times U_{cel}$	Verlies $P_v = I_{in}^2 \times R_i$	Opmerkingen $R_i = 0,073\Omega$ $R_{load} = 0,138\Omega$
3,45	25,000A	86,250W	45,625W	Bij 25A belastingstroom is de belastingweerstand 0,138 Ω . In de inwendige weerstand van de cel wordt dan 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.
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	

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