

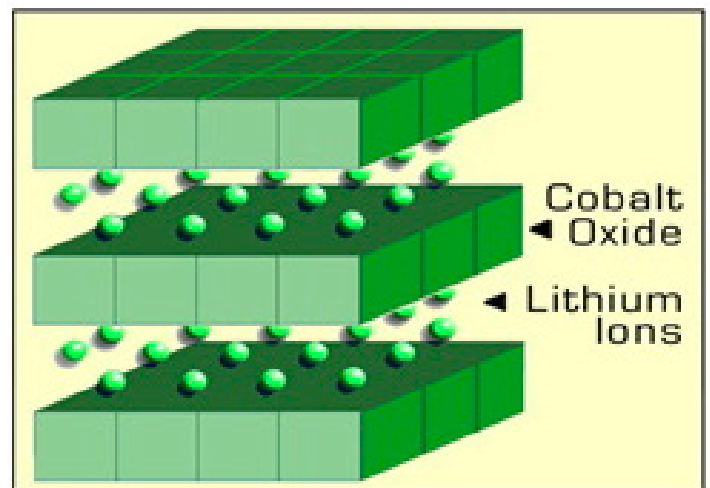
Opmerking: Dit artikel is **gearchiveerd**.

Lees ons nieuwe artikel "Soorten Lithium-ion" voor een bijgewerkte versie.

De krachtige lithium-ion

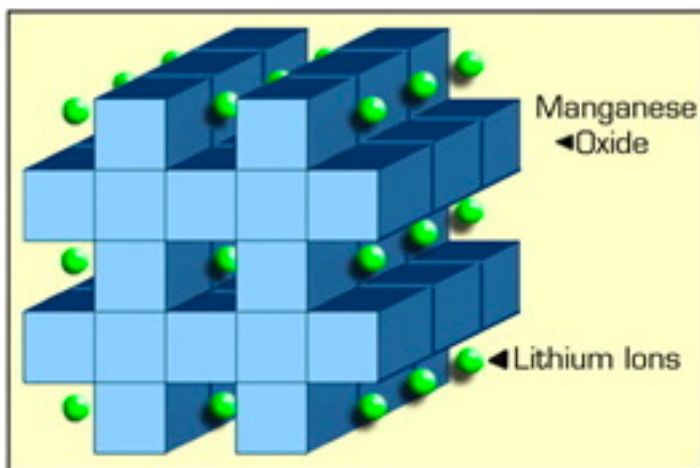
De meeste lithium-ionbatterijen voor draagbare toepassingen zijn op kobaltbasis. Het systeem bestaat uit een positieve kobaltoxide elektrode (kathode) en een grafietkoolstof in de negatieve elektrode (anode). Een van de belangrijkste voordelen van een batterij op basis van kobalt is de hoge energiedichtheid. De lange looptijd maakt deze chemie aantrekkelijk voor mobiele telefoons, laptops en camera's.

Er zitten nadelen aan het veelgebruikte lithium-ion op kobaltbasis; het biedt een relatief lage ontladestroom. Een hoge belasting zou het pack oververhitten en de veiligheid in gevaar brengen. Het beveiligingscircuit van de op kobalt gebaseerde batterij is meestal beperkt tot een laad- en ontladsnelheid van ongeveer 1C. Dit betekent dat een 18650-cel van 2400 mAh alleen kan worden opgeladen en ontladen met een maximale stroom van 2,4A. Een ander nadeel is de toename van de interne weerstand die optreedt bij cyclisch gebruik en veroudering. Na 2-3 jaar gebruik wordt het pack vaak onbruikbaar door een grote spanningsdaling onder belasting die wordt veroorzaakt door de hoge interne weerstand. Figuur 1 toont de kristallijne structuur van kobaltoxide.



Figuur 1: Kathodekristallijn van lithiumkobaltoxide heeft een 'gelaagde' structuur. De lithiumionen zijn gebonden aan het kobaltoxide. Tijdens het ontladen bewegen de lithiumionen van de kathode naar de anode. De stroom keert om bij ontlading.

In 1996 slaagden wetenschappers erin lithium-mangaanoxide te gebruiken als kathodemateriaal. Deze stof vormt een driedimensionale spinelstructuur die de ionenstroom tussen de elektroden verbetert. Een hoge ionenstroom verlaagt de interne weerstand en verhoogt de laadcapaciteit. De weerstand blijft laag tijdens het cyclisch gebruik, maar de batterij verouderd wel en de algehele levensduur is vergelijkbaar met die van kobalt. Spinel heeft een inherent hoge thermische stabiliteit en heeft minder beveiligingscircuits nodig dan een kobaltsysteem. Een lage interne celweerstand is de sleutel tot een hoog laadvermogen. Deze eigenschap is gunstig voor snel opladen en ontladen met hoge stroomsterkten. Een lithium-ion op basis van spinel in een 18650-cel kan worden ontladen bij 20-30 A met marginale warmteontwikkeling. Korte laadpulsen van één seconde van tweemaal de gespecificeerde stroomsterkte zijn toegestaan. Enige warmteontwikkeling kan niet worden voorkomen en de celtemperatuur mag niet hoger zijn dan 80°C.



Figuur 2: De kristallijne kathode van lithiummangaanoxide heeft een 'driedimensionale raamwerkstructuur'. Deze spinelstructuur, die meestal bestaat uit diamantvormen die met elkaar verbonden zijn tot een rooster, verschijnt na initiële vorming. Dit systeem biedt een hoge geleidbaarheid maar een lagere energiedichtheid.

De spinelbatterij heeft ook zwakke punten. Een van de belangrijkste nadelen is de lagere capaciteit in vergelijking met het systeem op kobaltbasis. Spinel levert ruwweg 1200 mAh in een 18650-pakket, ongeveer de helft van het kobaltequivalent. Desondanks biedt spinel nog steeds een energiedichtheid die ongeveer 50% hoger is dan die van een equivalent op nikkelbasis.



Figuur 3: Formaat van een 18650-cel. De afmetingen van deze veelgebruikte cel zijn: 18 mm in diameter en 65 mm in lengte.

Soorten lithium-ionbatterijen

Lithium-ion is nog niet volledig uitontwikkeld en de technologie wordt voortdurend verbeterd. De anode in de huidige cellen bestaat uit een grafietmengsel en de kathode is een combinatie van lithium en andere hoogwaardige metalen. Opgemerkt moet worden dat alle materialen in een batterij een theoretische energiedichtheid hebben. Bij lithium-ion is de anode goed geoptimaliseerd en zijn er weinig verbeteringen mogelijk op het gebied van ontwerpwijzigingen. De kathode is echter veelbelovend voor verdere verbeteringen. Het batterijonderzoek richt zich daarom op het kathodemateriaal. Een ander onderdeel met potentieel is de elektrolyt. De elektrolyt dient als reactiemedium tussen de anode en de kathode.

De batterij-industrie boekt stijgende capaciteitswinsten van 8-10% per jaar. Deze trend zal zich naar verwachting voortzetten. Dit staat echter ver af van de Wet van Moore die elke 18 tot 24 maanden een verdubbeling van het aantal transistors op een chip voorschrijft. Als we deze toename vertalen naar een batterij, zou dat elke twee jaar een verdubbeling van de capaciteit betekenen. In plaats van twee jaar heeft lithium-ion zijn energiec capaciteit in 10 jaar verdubbeld.

Lithium-ion is er tegenwoordig in vele “smaken” en de verschillen in samenstelling hebben vooral te maken met het kathodemateriaal. Tabel 1 hieronder geeft een overzicht van de meest gebruikte lithium-ionen op de huidige markt. Om het eenvoudig te houden, verdelen we de chemische stoffen onder in vier groepen, namelijk Kobalt, Mangaan, NCM en Fosfaat.

Chemische naam	Materiaal	Afkorting	Korte vorm	Opmerkingen
Lithium-kobaltoxide¹ Ook lithium-kobalaat of lithium-ion-kobalt)	LiCoO_2 (60% Co)	LCO	Li-kobalt	Hoge capaciteit; voor mobiele telefoon, laptop, camera
Lithium-mangaan-oxide¹ Ook lithium-manganaat of lithium-ion-mangaan	LiMn_2O_4	LMO	Li-mangaan of spinel	Meest veilig; lagere capaciteit dan Li-kobalt maar hoog specifiek vermogen en lange levensduur.
Lithium-ijzerfosfaat¹	LiFePO_4	LFP	Li-fosfaat	Elektrisch gereedschap, e-bikes, EV, medisch, hobbyisten.
Lithiumnikkel-mangaan-kobaltoxide¹ , ook lithium-mangaan-kobaltoxide	LiNiMnCoO_2 (10–20% Co)	NMC	NMC	
Lithium-nikkel-kobalt-aluminiumoxide¹	LiNiCoAlO_2 9% Co)	NCA	NCA	Steeds belangrijker in elektrische aandrijflijnen en energieopslag
Lithiumtitaanaat²	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	LTO	Li-titaanaat	

Table 1: Referentienamen voor Li-ion-batterijen. We zullen de korte vorm gebruiken wanneer dit van toepassing is.

/ ¹ Kathodemateriaal

/ ² Anodemateriaal

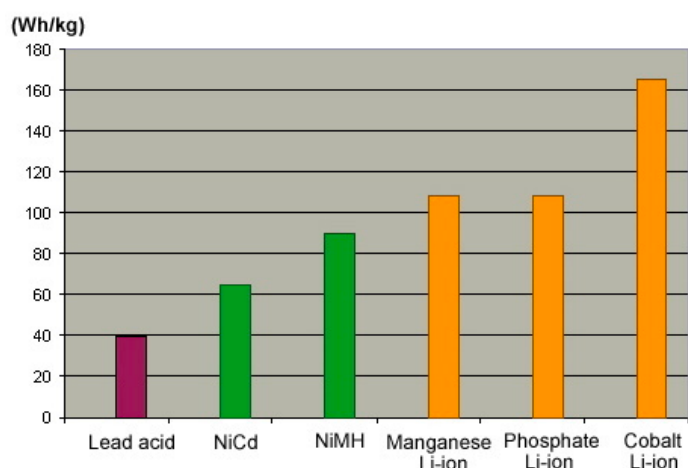
De lithium-ion op kobaltbasis verscheen voor het eerst in 1991, toen hij werd geïntroduceerd door Sony. Deze batterijchemie won snel aan populariteit vanwege de hoge energiedichtheid. Mogelijk vanwege de lagere energiedichtheid kwam lithium-ion op spinelbasis langzamer op gang. Bij de introductie in 1996 vroeg de wereld vooral om een langere looptijd. Door de behoefte aan een hoge stroomsnelheid op veel draagbare apparaten, is er momenteel veel vraag naar spinel. De eisen zijn zo hoog dat fabrikanten die deze batterijen produceren niet aan de vraag kunnen voldoen. Dit is een van de redenen waarom er zo weinig reclame wordt gemaakt voor dit product. E-One Moli Energy (Canada) is een toonaangevende fabrikant van spinel lithium-ion in cilindrische vorm. Ze zijn gespecialiseerd in de celformaten 18650 en 26700. Andere grote spelers op het gebied van lithium-ion op spinelbasis zijn Sanyo, Panasonic en Sony.

Sony richt zich op de nikkel-kobalt-mangaan (NCM) versie. De kathode bevat kobalt, nikkel en mangaan in de kristalstructuur die een multi-metaaloxidemateriaal vormt waaraan lithium wordt toegevoegd. De fabrikant biedt een reeks verschillende producten aan binnen deze batterijfamilie, voor gebruikers die ofwel een hoge energiedichtheid ofwel een

hoge belastbaarheid nodig hebben. Opgemerkt moet worden dat deze twee eigenschappen niet in één en hetzelfde pakket kunnen worden gecombineerd; er moet een compromis worden gesloten. Houd er rekening mee op dat NCM oplaadt tot 4,10 V/cel, 100 mV lager dan kobalt en spinel. Het opladen van deze batterijchemie tot 4,20 V/cel zou een hogere capaciteit opleveren, maar de levensduur zou korter zijn. In plaats van de gebruikelijke 800 cycli die in een laboratoriumomgeving worden bereikt, zou het aantal cycli tot ongeveer 300 worden teruggebracht.

De nieuwste toevoeging aan de lithium-ion familie is het A123 systeem waarbij nano-fosfaatmaterialen aan de kathode zijn toegevoegd. Er wordt beweerd dat dit systeem de hoogste vermogensdichtheid in W/kg heeft van een in de handel verkrijgbare lithium-ion batterij. De cel kan continu worden ontladen tot 100% ontladingsdiepte bij 35C en kan ontladpulsen tot 100C verdragen. Het systeem op fosfaatbasis heeft een nominale spanning van ongeveer 3,3V/cel en de pieklaadspanning is 3,60V. Dit is lager dan de lithium-ion op kobaltbasis en de batterij heeft een speciale lader nodig. Valance Technology was de eerste die de lithium-ion op fosfaatbasis op de markt bracht en hun cellen worden verkocht onder de naam Saphion.

In Figuur 4 vergelijken we de energiedichtheid (Wh/kg) van de drie lithium-ionsoorten en plaatsen we ze tegenover de traditionele loodzuur-, nikkel-cadmium- en nikkel-metaalhydride-technologieën. Je ziet de stapsgewijze verbetering van mangaan en fosfaat ten opzichte van oudere technologieën. Kobalt biedt de hoogste energiedichtheid, maar is thermisch minder stabiel en kan geen hoge belastingsstromen leveren.



Figuur 4: Energiedichtheid van gangbare chemische accu-soorten.

Definitie van energiedichtheid en vermogensdichtheid

Energiedichtheid (Wh/kg) is een maat voor de hoeveelheid energie die een batterij kan bevatten. Hoe hoger de energiedichtheid, hoe langer de gebruiksduur. Lithium-ion met kobaltkathodes biedt de hoogste energiedichtheid. Typische toepassingen zijn mobiele telefoons, laptops en digitale camera's.

Vermogensdichtheid (W/kg) geeft aan hoeveel vermogen een batterij op verzoek kan leveren. De nadruk ligt hierbij eerder op uitbarstingen van vermogen, zoals boren door zwaar staal, dan op de looptijd. Lithium-ion op mangaan- en fosfaatbasis en chemische stoffen op nikkelbasis behoren tot de best presterende soorten. Batterijen met een hoge energiedichtheid worden gebruikt voor elektrisch gereedschap, medische apparatuur en transportsystemen.

Een analogie tussen energie- en vermogensdichtheid kan worden gemaakt met een waterfles. De grootte van de fles is de energiedichtheid, terwijl de opening de vermogensdichtheid aangeeft. Een grote fles kan veel water dragen, terwijl een grote opening het water snel doorlaat. Een grote fles met een brede mond is de beste combinatie.

Verwarring met spanningen

De afgelopen 10 jaar stond de nominale spanning van lithium-ion bekend als 3,60V/cel. Dit was een handig getal omdat het drie in serie geschakelde nikkelbatterijen (1,2V/cel) compenseerde. Het gebruik van de hogere celspanningen voor lithium-ion leidt op papier tot betere watt/uurwaarden en levert een marketingvoordeel op, maar de fabrikant van de apparatuur zal blijven aannemen dat de cel 3,60V is.

De nominale spanning van een lithium-ionbatterij wordt berekend door een volledig opgeladen batterij van ongeveer 4,20V te nemen, deze volledig te ontladen tot ongeveer 3,00V met een snelheid van 0,5C en de gemiddelde spanning te meten.

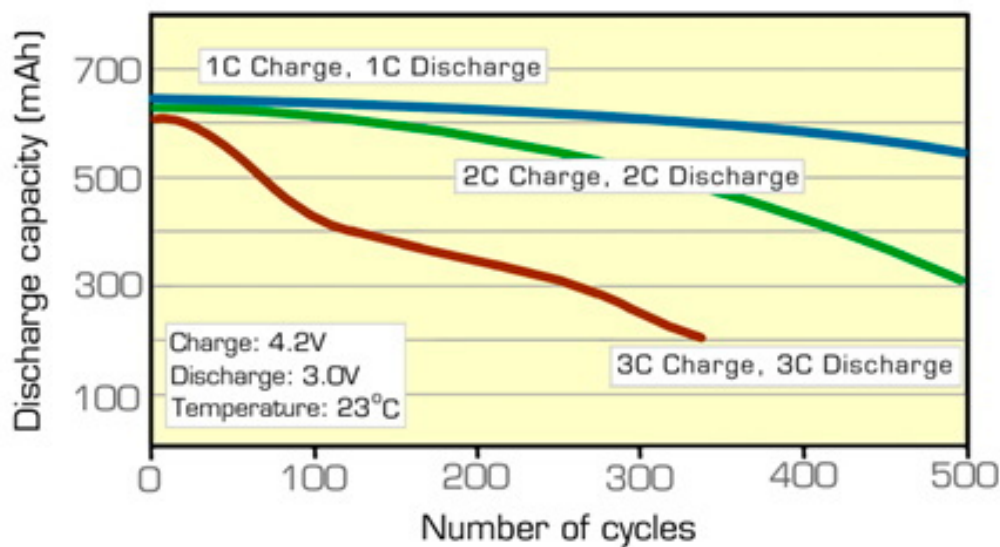
Vanwege de lagere interne weerstand zal de gemiddelde spanning van een spinelsysteem hoger zijn dan die van het equivalent op basis van kobalt. Zuiver spinel heeft de laagste interne weerstand en de nominale celspanning is 3,80V. Een uitzondering hierop is opnieuw het lithium-ion op fosfaatbasis. Dit systeem wijkt het meest af van het conventionele lithium-ionsysteem.

Langere levensduur van de batterij door matiging

Accu's gaan langer mee als ze voorzichtig worden behandeld. Hoge laadspanningen, te hoge laadsnelheden en extreme laadomstandigheden hebben een negatief effect op de levensduur van batterijen. De levensduur is vaak een direct gevolg van de toegepaste omgevingsbelasting. Door de volgende richtlijnen in acht te nemen, kan de levensduur van de batterij verlengd worden.

- / De tijd dat de batterij op 4,20/cel blijft moet zo kort mogelijk zijn. Langdurige hoge spanning bevordert corrosie, vooral bij hoge temperaturen. Spinel is minder gevoelig voor hoge spanning.
- / -3,92V/cel is de beste hoogste spanningsdrempel voor lithium-ion op basis van kobalt. Het is aangetoond dat het opladen van batterijen tot dit spanningsniveau de levensduur verdubbelt. Lithium-ionsystemen voor defensietoepassingen maken gebruik van de lagere spanningsdrempel. Een nadeel hiervan is de veel lagere capaciteit.
- / De laadstroom van Li-ion moet matig zijn (0,5C voor lithium-ion op basis van kobalt). De lagere laadstroom verkort de tijd dat de cel op 4,20V blijft. Een lading van 0,5C voegt maar weinig toe aan de laadtijd ten opzichte van 1C, omdat de toplading korter zal zijn. Een hoge laadstroom heeft de neiging om de spanning voortijdig naar de spanningslimiet te brengen.
- / Ontlaad lithium-ion niet te diep. Laad het in plaats daarvan regelmatig op. Lithium-ion heeft geen geheugenproblemen zoals nikkel-cadmium-batterijen. Voor conditionering zijn geen diepe ontladingen nodig.
- / Laad lithium-ion niet op bij of onder het vriespunt. Hoewel lithium-ion wordt opgeladen, zal er een onomkeerbare laag metallisch lithium ontstaan die de veiligheid van het pack in gevaar brengt.
- / Een lithium-ionbatterij gaat niet alleen langer mee als hij langzamer wordt opgeladen; gematigde ontladsnelheden helpen ook. Figuur 5 toont de levensduur als functie van de laad- en ontladsnelheid. Let op de verbeterde laboratoriumprestaties bij een laad- en ontladsnelheid van 1C ten opzichte van 2 en 3C.

Cycle performance at various charge/discharge rates



Figuur 5: Levensduur van lithium-ion als functie van de laad- en ontlaadsnelheid. Lithium-kobalt heeft de hoogste energiedichtheid. Mangaan- en fosfaatsystemen zijn uiteindelijk stabiel en leveren hogere laadstromen dan kobalt.

Batterijdeskundigen zijn het erover eens dat de levensduur van lithium-ion wordt verkort door andere factoren dan laad- en ontlaadsnelheden. Hoewel bij zorgvuldig gebruik geleidelijke verbeteringen kunnen worden bereikt, zijn onze omgeving en de vereiste diensten niet altijd bevorderlijk voor een optimale levensduur van de batterij. In dit opzicht gedraagt de batterij zich net als wij mensen - we kunnen niet altijd een leven leiden dat is gericht op het bereiken van een maximale levensduur.