

Veroudering en levenscyclus van lithium-ijzerfosfaatbatterijen

Noshin Omar

Joris de Hoog

Jean-Marc Timmermans

Peter van den Bossche

Thierry Coosemans

Joeri van Mierlo

Vrije Universiteit Brussel, onderzoeksgroep MOBI

Dit artikel bespreekt de verouderingsparameters van lithium-ijzerfosfaat batterijen, en onderzoekt de invloed van laad- en ontladstroom, omgevingstemperatuur en ontlaaddiepte op de performanties van dit type batterij. Uit deze analyse komt ondermeer voort dat de performantie van de batterij bij verhoogde temperatuur (40°C en meer) lager is dan bij kamertemperatuur (c.a. 25°C). Bovendien kunnen de optredende verschijnselen niet beschreven worden door de gekende wet van Arrhenius toe te passen om de levensduur van dit type batterij te bepalen bij een bepaalde temperatuur, vertrekkende vanaf gekende gegevens voor een andere temperatuur.

Vervolgens werden een aantal levenscyclustesten uitgevoerd om de langetermijnperformanties van de batterijcellen te onderzoeken bij verschillende constante ontladstromen. De bekomen resultaten laten de negatieve impact zien van hoge ontladstromen op de karakteristieken van de batterij.

Verder laten levenscyclustesten bij verschillende ontlaaddiepte zien dat de onderzochte batterij in staat is om 3221 cycli te ondergaan (bij een ontladingsdiepte van 80%), vergeleken met 34957 cycli bij een ontladingsdiepte van 20%. Om het effect op de levensduur van lithium-ijzerfosfaat batterijen bij snelle laadcurves te onderzoeken, werden levenscyclustesten uitgevoerd bij verschillende waarden van constante laadstroom. Deze experimentele analyse toont aan dat de levensduur van de onderzochte batterij afneemt naarmate de grootte van de laadstroom toeneemt. Hieruit kan men concluderen dat het onderzochte type batterij, met een samenstelling op basis van lithium-ijzerfosfaat, niet geschikt is voor het opladen met zeer hoge laadstromen. Dit

moet in ogenschouw worden genomen voor het gebruik van dit type batterij in combinatie met ultrasnelle oplaadsystemen.

De resultaten uit deze studie laten toe een geoptimaliseerde controlestrategie op te stellen voor het batterijsysteem om de levensduur van de batterij te verlengen, hetgeen minder materialen vereist en het milieu ten goede komt.

Trefwoorden: BEV, HEV, levensduur, lithium-ion, lithium-ijzerfosfaatbatterijen, performanties

1. Inleiding

Sinds het begin van het automobieltijdperk (begin 20^{ste} eeuw) wordt de verbrandingsmotor gebruikt als aandrijving voor voertuigen. Deze verbrandingsmotor levert echter een belangrijke bijdrage tot de luchtverontreiniging, alsook tot de uitstoot van broeikasgassen, en dus tot de globale klimaatsverandering (Van den Burgwak, 2003; Van Mierlo, 2003). De stijgende petroleumrijzen en de groeiende bezorgdheid voor het leefmilieu leiden tot intens onderzoekswerk naar het alternatieve milieuvriendelijke transportmiddelen, ondermeer hybride elektrische voertuigen (HEV's), batterij-elektrische voertuigen (BEV's) en plug-in hybride elektrische voertuigen (PHEV's) (Van Mierlo, 2004; Matheys, 2007; Maggetto, 2007; Maggetto, 2003; Burke, 2009; Omar, 2010; Chau, 1999; Chau, 2001; Van Mierlo, 2006; Silva, 2009; Emadi, 2006; Emadi, 2005; Lukic, 2008). Het energieopslagsysteem, dat moet zorgen voor een aanvaardbaar rijbereik (actieradius) met behoorlijke prestaties qua acceleratie en regeneratieve remming (voor extra efficiëntie), en bovendien een goede levensduur moet bezitten, blijft het meest kritieke onderdeel voor elk elektrisch aangedreven voertuig (Lukic, 2008; Omar, 2010; Omar, 2011; Omar, 2011; Omar, 2009; Omar, 2010; Van Mierlo, 2007; Mulder, 2011; OMAR, 2012; Burke, 2007; Kötz, 2000; Daowd, 2011; Axsen, 2008; Van den Bossche, 2006; Patel, 2010; Mulder, 2012; Lukic, 2006; Baisden, 2004; Einhorn, 2012; Agarwal, 2010; Rogger, 2011).

De batterij als energieopslagsysteem in een HEV, BEV of PHEV, lijdt sterk onder verschillende stressfactoren, waaronder hoge laad en/of ontladstromen, diepe ontladcycli (cycli waarbij de batterij voor meer dan 80% is ontladen) en extreme werkingstemperaturen. De werkingstemperatuur in het bijzonder heeft een belangrijke impact op het gedrag van de batterij tijdens de acceleratie en het regeneratief remmen (Omar, 2012).

Om een aanvaardbare levensduur van de batterij te kunnen garanderen is het nodig om de verouderingsfenomenen van de batterij bij verschillende werkingsomstandigheden grondig te bestuderen.

In de literatuur (Burke, 2009; Omar, 2010; Omar, 2010; Omar, 2011; Omar, 2009) worden batterijen met verschillende chemische samenstellingen onderzocht op vlak van hun prestaties. Deze analyses zijn echter enkel nuttig om de performantieparameters zoals energie, vermogen, capaciteit en interne weerstand te onderzoeken. Dergelijke informatie wordt gebruikt voor het testen van nieuwe batterijen, en is dus niet geschikt voor levensduurtests.

Patel (2010) onderzocht en analyseerde de invloed van snelle laadcurves op de levensduur van de batterij. De auteurs voerden drie vergelijkende testen uit bij verschillende werkingstemperaturen (0°C, 25°C en 40°C), met als conclusie dat de efficiëntie verslechtert naarmate de omgevingstemperatuur daalt. De impact van een combinatie van temperatuur en stroomsterkte op de prestatie van een batterij werd echter nog niet besproken in de literatuur.

Verder worden in (Amine, 2011; Vetter, 2005; Broussely, 2006; Stamps, 2005; Wright, 2003) de belangrijkste verouderingsparameters, zoals de verhoging van de interne weerstand en de verminderde capaciteit voor lithium-ion halve cellen, onderzocht en besproken.

Vertrekkende vanuit een elektrische benadering (zoals vermogen, energie, interne weerstand) wordt in (Wright, 2003) een analyse uitgevoerd bij twee verschillende werkingstemperaturen om het verlies aan vermogen van de batterij tijdens haar levensduur te onderzoeken. Hierbij wordt een link gemaakt met de gezondheidstoestand van de batterij. De auteurs ondervonden dat het vermogensverlies van de batterij bij 25°C minder uitgesproken is dan bij 45°C. Het ging hier om batterijen samengesteld uit

lithium-nikkel-mangaan-kobalt-oxide (NMC) en lithium-nikkel-kobalt-aluminium (NCA). Deze batterijen worden eveneens vaak gebruikt in elektrische voertuigen zoals TESLA, Nissan Leaf en Volco C30.

(Wright, 2003) leidde af dat de relatie tussen de verhoging van de interne weerstand en de opslag voor een bepaalde tijd kwadratisch is.

Bloom (2001) en Ning (2003) onderzochten de laad- en ontladweerstanden van lithium-nikkel-kobalt-oxide batterijcellen bij verschillende werkingstemperaturen (40°C; 50°C; 60°C en 70°C). De auteurs voerden de vaak toegepaste 'Hybrid Pulse Power Characterization' (HPPC) test uit bij respectievelijk 60% en 80% laadtoestand (state of charge - SoC) gedurende de levensduur van de batterij. Uit dit onderzoek werd een levensduurmodel opgesteld. De uitgevoerde testen overschreed echter deze maximaal aanbevolen werkingstemperaturen (40°C tijdens het laden en 55°C tijdens het ontladen) en kwam aldus niet overeen met een normaal gebruik.

Ning (2003) heeft een analyse uitgevoerd van cyclustesten met verschillende stroomsterktes (1 I_t; 2 I_t en 3 I_t). Het verlies aan capaciteit na 300 cycli bedroeg hierbij ongeveer 9,5%, 13,2% en 16,9% voor respectievelijk, 1 I_t, 2 I_t en 3 I_t. Tenslotte wordt nog geconcludeerd dat de interne weerstand het hoogst is bij een stroomsterkte van 3 I_t.

Wang (2011) beschrijft versnelde levenscycli testen uitgevoerd bij verschillende omstandigheden zoals ontladdiepte en temperatuur. Op basis van de bekomen experimentele resultaten werd een testmatrix opgesteld, waaruit wiskundige relaties de levensduur van de batterij beschrijven. Deze analyse is echter uitgevoerd bij lage stroomsterktes, welk het gedrag van een batterij in elektrische voertuigen niet reflecteert. Daarenboven hebben de auteurs de wet van Arrhenius² gebruikt voor het inter- en extrapoleren van de levensduur naar andere waarden voor de omgevingstemperatuur.

Nog in het kader van het onderzoek van batterijen hebben onderzoekers van ISEA versnelde levensduurtesten uitgevoerd bij verschillende bedrijfstemperaturen en bij verschillende waarden van de laadtoestand teneinde een wiskundige relatie op te stellen tussen de veroudering van de batterij enerzijds en de opslagduur, temperatuur en spanning anderzijds (Ecker, 2012). Het ontwikkelde model lijkt interessant om de impact van deze parameters op de levensduur van de batterij te onderzoeken. De studie moet echter worden uitgebreid met testen bij meer verschillende werkomstandigheden. Het model dient eventueel hieraan nog aangepast te worden. Nikkel-mangaan-kobalt-oxide batterijen werden onderzocht, waardoor het model mogelijk niet bruikbaar is worden voor batterijen met andere chemische samenstellingen.

Kassem (2012) voerde in dit kader een gelijkaardige analyse op lithium-ijzerfosfaat batterijen, bij drie verschillende omgevingstemperaturen (30°C; 45°C en 60°C), en drie waarden van laadtoestand (30%; 65% en 100% SoC). Het verlies aan capaciteit was meer uitgesproken bij een verhoging van de omgevingstemperatuur vergeleken met de verhoging van de waarde van SoC. De auteurs vonden ook dat het verlies van lithium aan de basis ligt van het verlies aan capaciteit. Dit verlies vindt plaats aan de zijde van de anode. Het verlies aan de zijde van de kathode is minder uitgesproken.

Amine (2005) concludeerde dat het verlies aan capaciteit bij hoge werkingstemperaturen te wijten is aan de ontbinding tot ijzerionen van de LiFePO₄ electrode en de daaropvolgende afzetting van deze ionen op de koolstofelektrode, waar het afgezette metaal een vaste elektrolytlaag (SEI, solid-electrolyte interface) doet ontstaan. De vorming van de SEI is verantwoordelijk voor de absorptie van lithium-ionen en de stijging van de oppervlakteweerstand en het verminderen van de beschikbare capaciteit.

¹ I_t stelt de stroomsterkte voor. Voor elektrische voertuigen varieert deze waarde tussen 0 en 3 I_t.

² De vergelijking van Arrhenius voorspelt de mate van [chemische reactie](#), dat wil zeggen de [reactiesnelheid](#), bij een bepaalde [temperatuur](#), gezien de [activeringsenergie](#) en de kans van succesvolle botsing van [moleculen](#).

Deze resultaten werden bevestigd door Song (2012). Zij vonden dat de temperatuur een grote invloed heeft op de capaciteit na een zeker aantal cycli. Na 600 cycli bij een temperatuur van 25°C bedroeg de capaciteitsvermindering 5%, bij 55°C bedroeg dit 55%.

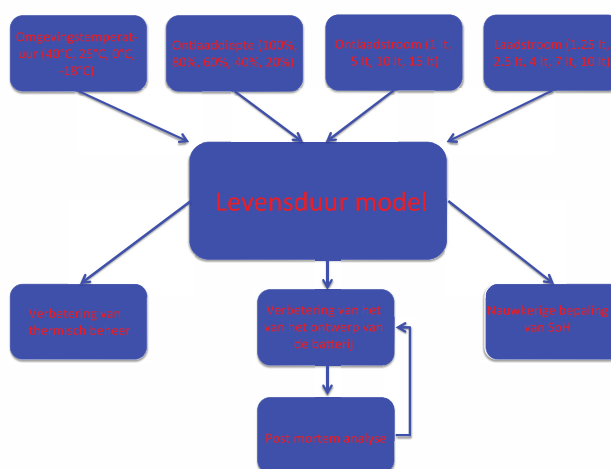
Thomas (2013) heeft een levensduurmodel ontwikkeld gebaseerd op een statische experimentele analyse (constante stromen en temperaturen) bij verschillende waarden van laadtoestand van de batterij en bij verschillende temperaturen. Het levensduurmodel voor lithium-ijzerfosfaat batterijen vertoont goede resultaten vergeleken met de experimentele data, maar het model is onvoldoende accuraat bij lage waarden van de laadtoestand. Het model in dit werk is meer geschikt voor stationaire toepassingen. Voor HEV's en BEV's is het echter belangrijk om meer dynamische analyses uit te voeren, welke meer representatief zijn voor het gedrag van de batterijen wanneer deze worden aangewend in voertuigen.

Tenslotte Omar (2012) heeft aangegeven dat de meest relevante gebruiksparementers voor batterijen in BEV's de opslagtemperatuur, ontladddiepte, stroomsterkte en snelle oplading zijn.

Bovenvermeld onderzoek toont aan dat er behoefte is aan een meer complete analyse van de elektrische verouderingsparameters van lithium-ion en in het bijzonder lithium-ijzerfosfaat batterijen, bij voorkeur bij niet-versnelde condities (temperaturen, stromen en ontladddiepten die van toepassing zijn voor elektrische voertuigen), zoals bijvoorbeeld (Wang, 2011; Ecker, 2012). Hierbij moet de batterij getest worden met een realistisch belastingsprofiel dat typisch is voor een BEV-toepassing, in plaats van met een constante stroom. Verder zal deze analyse de batterijontwerper een duidelijk beeld bieden van de evolutie van de belangrijkste parameters van dit type batterij. Bovendien kan de analyse ook gelinkt worden aan het inschatten van de gezondheidstoestand van de batterij en kan men uit deze analyse de nodige empirische relaties afleiden welke nodig zijn voor het ontwikkelen van een kwalitatief levensduurmodel van de batterij. Al deze aspecten worden in dit artikel onderzocht.

2. Testmethodologie

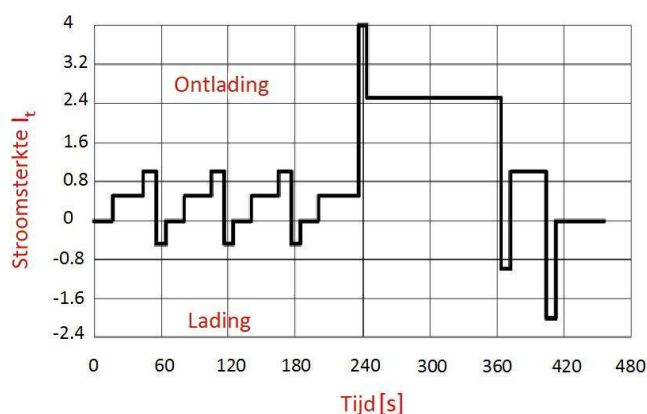
In dit artikel wordt een nieuwe methodologie voorgesteld voor de analyse van de belangrijkste verouderingsparameters voor lithium-ijzerfosfaat batterijen (LFP), zoals afgebeeld in figuur 1.



Figuur 1. Testmethodologie

De hier voorgestelde aanpak verschilt op verschillende niveaus van bestaande werken, zoals beschreven in de literatuur. De voordelen van deze vernieuwende aanpak zijn talrijk:

- De bestaande werken zijn vooral gerelateerd aan enkele specifieke prestatieparameters, welke niet alle verouderingsfenomenen weergeven van lithium-ion batterijen. Onderliggende benadering is meer uitgebreid zoals weergegeven in figuur 1, waarbij de levensduur van de batterij onderzocht is bij verschillende condities zoals bedrijfstemperatuur (40°C, 25°C, 0°C, -18°C), onlaaddiepte (100%; 80%; 60%; 40%; 20%), waarden van onlaadstroom (1 I_t; 5 I_t; 10 I_t; 15 I_t) en laadstroom (1,25 I_t; 2,5 I_t; 4 I_t; 7 I_t; 10 I_t). De kennis van het effect op de levensduur van de batterij bij deze condities zal zorgen voor de nodige kennis van de verouderingsmechanismen. Deze vernieuwde testmethodologie, werd nooit eerder uitgevoerd op zulke grote schaal.



Figuur 2. Ontladingsmicro-cyclus (ISO 12405-2, 2013)

- De uitgevoerde analyses zijn vooral uitgevoerd met gestandaardiseerde dynamische belastingsprofielen, zoals voorgesteld in figuur 2 (ISO 12405-2, 2013). Deze profielen zijn een representatie van een typische belasting in de toepassing van een BEV. In de bestaande werken werden dergelijke analyses uitgevoerd met statische belastingcurves. Bovendien werden de testen bij niet-versnelde condities uitgevoerd, in tegenstelling tot de testen uit de vermelde bestaande werken.
- De toegepaste norm ISO 12405-2 specificeert dat de cel onderworpen moet worden aan een microcyclus (zie figuur 2) tot een onlaaddiepte van 80% wordt bereikt, waarna de cel opnieuw volledig wordt opgeladen. Voor de levensduurtest gaat dit proces van ontladen en laden door tot de capaciteit van de cel bij "1 I_t" 80% van de initiële capaciteit bedraagt.
- De norm ISO 12405-2 specificeert verder nog dat de bedrijfstemperatuur tijdens de testen 45°C moet bedragen, om het verouderingsproces van de batterij te versnellen. Het aantal commerciële batterijen dat bij deze temperatuur kan worden opgeladen is echter zeer beperkt. De maximale laadtemperatuur voor de meeste batterijen bedraagt 40°C. Het laden en ontladen van de batterij bij hoge temperaturen kan leiden tot schade aan de batterij. De resultaten die bekomen worden met zulke versnelde testen zijn aldus weinig bruikbaar om de batterijen onderling te vergelijken aangezien de levensduur door de fabrikant gespecificeerd is voor kamertemperatuur. De norm stelt voor om de verkregen levensduur bij 45°C om te rekenen naar waarde bij 25°C, gebruik makend van de wet van Arrhenius. Deze algemene wet kan echter

enkel gebruikt worden in het geval dat het beschouwde systeem exponentieel is. Dit is geldig voor loodzuurbatterijen, maar omwille van het feit dat lithium-ion cellen geen strikt exponentieel gedrag vertonen, is de waarde verkregen met de wet van Arrhenius niet representatief voor de reële waarde.

- In deze studie werd de ontladdiepte uitgebreid tot 100%, in plaats van 80% als worst-case waarde voor BEV en PHEV toepassingen. De microcycli van de norm ISO-12405-2 werden echter omgevormd naar een stroomprofiel, in plaats van een vermogensprofiel. De maximale toegepaste ontladstroom is $4 I_t$.
 - In deze studie werden alle experimentele testen simultaan uitgevoerd, gebruik makend van een batterijtester (PEC, type SBT 0550) in combinatie met een klimaatkamer (CTS C-40/350) (PEC, 2012; CTS, 2012).
 - De meeste bestaande studies hebben betrekking op welbepaalde types lithium-ion batterijen (vooral NMC). De analyses kunnen echter niet zonder meer worden veralgemeend naar andere types lithium-ion batterij zoals LFP. Er bestaat dus de noodzaak voor uitgebreide verouderingsanalyses voor andere lithium ion batterijtypes (Wright, 2002; Bloom, 2001; Ning, 2003; Ecker, 2012).
 - De voorgestelde aanpak laat toe om de verandering van interne weerstand en het verlies van capaciteit bij verschillende omstandigheden duidelijk in kaart te brengen. Dit zijn cruciale parameters voor het inschatten van de gezondheidstoestand van batterijen.
 - Daarnaast laat deze benadering toe om wiskundige relaties op te stellen nodig voor het ontwikkelen van een levensduurmodel. Het model kan dus gebruikt worden voor het voorspellen van de batterijcyclus bij verschillende gebruiksomstandigheden, in tegenstelling tot de meeste bestaande studies, waar de analyses gebeurden bij specifieke omstandigheden en voor specifieke toepassingen.
 - Het ontwikkelde model heeft voorts het voordeel dat het een batterij-ontwerper kan helpen met het optimaliseren van het batterijontwerp voor specifieke toepassingen en gebruiksomstandigheden.
 - De warmteontwikkeling in de batterij wordt eveneens beschreven, hetgeen toelaat een geschikt koelingssysteem te ontwerpen.
 - Dit werk bevat ook een analyse van de prestaties van de batterij bij verschillende laadregimes, die als basis kan dienen voor de ontwikkeling van geavanceerde controlealgoritmes voor het opladen van de batterij, waarbij hoge performanties en snelle oplaadcurves kunnen gecombineerd worden.
- De laatste jaren is dit onderwerp een “hot-topic” in het vakgebied van batterijen en in ontwikkeling van laadsystemen voor elektrische voertuigen.
- Tenslotte verloopt de huidige ontwikkeling van lithium-ionbatterijen in een zeer hoog tempo, waarbij de batterijen continu worden verbeterd op het vlak van elektroden met nieuwe samenstelling, bekleding en morfologie en nieuwe elektrolyten. Hierdoor is het uitvoeren van verouderingsanalyses voor verschillende batterijsamenstellingen nog steeds een grote uitdaging voor de wetenschappelijke en technologische gemeenschap.

Verouderingsfenomenen gebaseerd op de kalenderlevensduur en “post mortem” analyses van batterijen vallen evenwel buiten het kader van dit artikel.

De testen werden uitgevoerd op cilindrische lithium-ijzer-fosfaat batterijcellen (2,3Ah; 3,3V). Het elektrodemateriaal van de onderzochte batterij is lithium-ijzer-fosfaat in de positieve elektrode en grafiet in de negatieve elektrode. De batterij heeft een energiedichtheid van 98Wh/kg en een ontladvermogen van ongeveer 1800W/kg bij een laadtoestand van 50% en bij kamertemperatuur (23-25°C) gedurende een puls van 10s (Mulder, 2012; Omar, 2012).

In de testen werden de batterijcellen gebruikt bij meerdere werkingsomstandigheden. De hieronder getoonde resultaten zijn de gemiddelde resultaten.

3. Resultaten en bespreking

3.1 Omgevingsstemperatuur

Om de impact van de omgevingstemperatuur op de lange termijnprestaties van de batterij in te schatten, zijn levenscyclustesten uitgevoerd bij verschillende omgevingstemperaturen: 40°C, 25°C, 0°C en -18°C. De cellen werden opgeladen met een constante stroom $1 I_t$, gevolgd door een lading bij constante spanning van 3.6V, tot wanneer de stroom afneemt tot onder een bepaalde eindwaarde ($0,01 I_t$). Daarna rusten de cellen voor 30 minuten. Deze manier van opladen komt overeen met het gebruik van cellen in elektrische auto's. Hierna worden de cellen onderworpen aan een laadprofiel zoals voorgesteld in figuur 2. Wanneer de door de producent voorgeschreven minimale afsnijspanning (2V) wordt bereikt, worden de cellen weer opgeladen, gevolgd door opnieuw een rustperiode van 30 minuten.

Na elke 50 cycli worden de cellen onderworpen aan een capaciteitstest bij $1 I_t$, voor het analyseren van de resterende capaciteit van de batterijcel. Aan het einde van deze test wordt een ontladstroompuls van 5A gedurende 100ms bij 100% SoC aangebracht om de interne weerstand te bepalen. Deze procedure komt overeen met een standaard test in de bovenvermelde batterijtester.

Alvorens de testen aan te vatten werden de cellen geconditioneerd bij de voorgestelde omgevingstemperatuur gedurende een periode van 6 uur. Tijdens de levenscyclustesten wordt de oppervlaktetemperatuur van de cel gemeten met behulp van een thermische sensor (type K thermokoppel) in het midden van het celoppervlak, en wordt vermeden dat de temperatuur de maximale waarde overschrijdt zoals gespecificeerd door de batterijproducent.

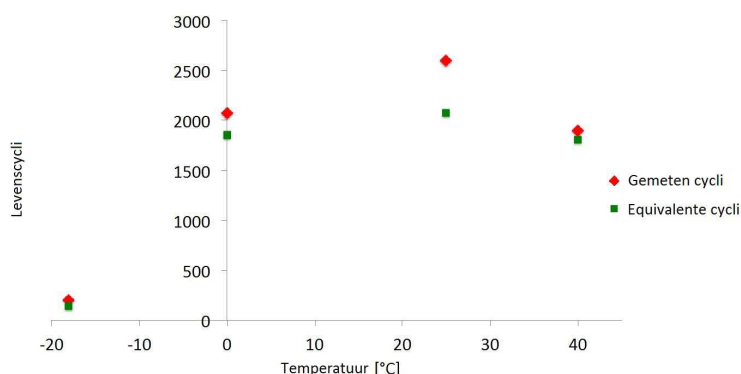
In figuur 3 wordt de evolutie van de oppervlaktetemperatuur van de batterij weergegeven in functie van het aantal doorlopen cycli. Het levenseindecriterium is 80% van de oorspronkelijke capaciteit, bij standaard omstandigheden. Zoals kan worden afgeleid uit figuur 3, kan deze evolutie worden beschreven met een polynoomvergelijking van de 3^e orde. Deze empirische relatie kan worden afgeleid uit de experimentele resultaten door gebruik te maken van de kleinste kwadraten methode:

$$CL = A.T^3 - b.T^2 + c.T + d \quad (1)$$

Waarin

CL: cycle life (levensduur) van de batterij;

T: omgevingstemperatuur (°C)



Figuur 3. Evolutie van levenscycli versus omgevingstemperatuur

Figuur 3 toont dat de levensduur van de batterij afneemt voor omgevingstemperaturen boven 25°C. De reden voor deze evolutie is de instabiliteit van de vaste elektrolytinterface (SEI, Solid Electrolyte Interface) (Vetter, 2005; Amine, 2005; Song, 2012; Zhang, 2011). Tijdens elke laadcyclus zal de SEI een beetje lithium laten wegreageren uit het oppervlak van de grafietelektrode en ervoor zorgen dat het lithium inactief wordt met als gevolg:

- een toename van het verbruik van lithium dat bijdraagt tot de omkeerbare capaciteit,
- een toename van de interne weerstand ter hoogte van de grafietoppervlakte,
- de vermindering in capaciteit wordt steeds groter,
- er ontstaat een evenwichtsverschil in het elektrochemische proces van de batterij waardoor de levensduur afneemt.

De bovenvermelde resultaten bij verhoogde temperaturen werden ook bevestigd door Ramadass (2002). Zij concludeerden dat voor lithium-ijzerfosfaat batterijen de vermindering in capaciteit na 800 cycli voor kamertemperatuur en bij 45°C respectievelijk, 30% en 36% bedroeg. Dit komt door de versnelde verhoging van interne weerstand van de positieve elektrode bij 45°C in vergelijking met bij kamertemperatuur. De slechtere resultaten voor de levensduur bij lage bedrijfstemperaturen kunnen gelinkt worden aan de vorming van de zogenaamd 'lithium plating' (Vetter, 2005).

Om op lange termijn optimale prestaties van de batterij te kunnen garanderen, dient de bedrijfstemperatuur van de batterij tussen 15°C en 35°C liggen. Hierdoor zal de stijging van de interne weerstand beperkt blijven³. De stijging van de interne weerstand zal niet enkel een negatieve impact hebben op de performantie van de batterij (verlies aan vermogen), maar ook op de energie-efficiëntie. De grotere verliezen verhogen de warmteontwikkeling in de cellen nog verder, wat op zijn beurt de verouderingseffecten nog zal versterken en versnellen. Dit kan ook worden afgeleid uit figuur 3. Dit aspect is zeer belangrijk voor het dimensioneren van het koelingssysteem.

De resultaten bij 25°C worden tot op zekere hoogte bevestigd door (Waag, 2012). Het moet echter worden opgemerkt dat hun onderzoek uitgevoerd werd op lithium-nikkel-mangaan-kobalt batterijen (een batterijtype uit de lithium-ion familie).

Volgens de standaard ISO 12405-2 wordt het levenseinde (EOL, end-of-life) van een batterij gedefinieerd als het ogenblik waarop de ontladcapaciteit gereduceerd is tot 80% van de initiële capaciteit. Vanuit dit standpunt kan men concluderen dat de gezondheidstoestand (SoH) van een batterij gerelateerd kan worden aan het

³ In figuur 3 kan men zien dat de waarde van de interne weerstand bij een bedrijfstemperatuur van 40°C is toegenomen tot 127%, en bij een bedrijfstemperatuur van -18°C is toegenomen tot 135%.

capaciteitsverlies, zoals aangegeven door vergelijking (2).

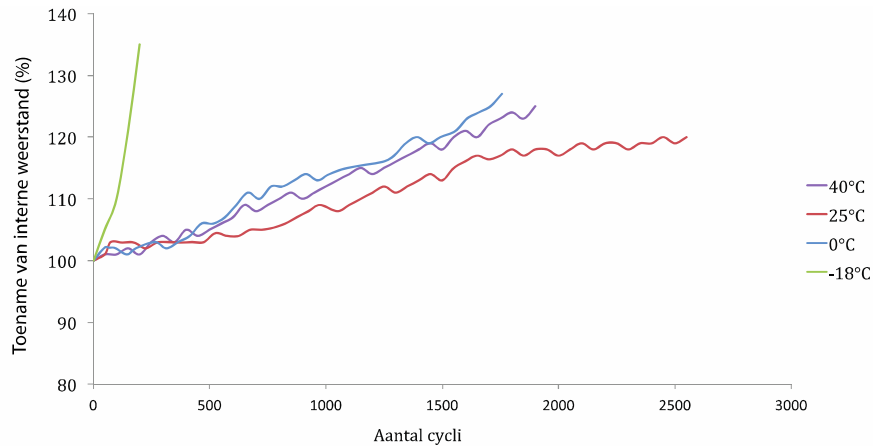
$$SoH = \frac{C_{dis,act}}{C_{dis,init}} \quad (2)$$

Waarbij $C_{dis,act}$ de actuele ontladcapaciteit van de batterij is (uitgedrukt in Ah), en de initiële ontladcapaciteit van de batterij (Ah).

Zoals getoond in figuur 4, kan de stijging van de interne weerstand R_b van de batterij ook worden beschouwd als een cruciale parameter voor het bepalen van de SoH. Deze stijging is meer uitgesproken bij 40°C en -18°C dan bij 25°C. Daarom kan vergelijking (2) worden voorgesteld als een partiële differentiaalvergelijking:

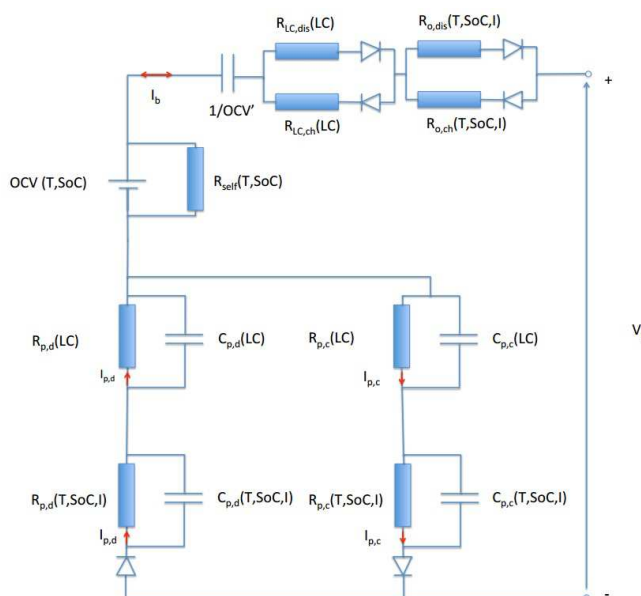
$$dSoH = \frac{\partial SoH}{\partial C_{dis,act}} dC_{dis,act} + \frac{\partial SoH}{\partial R_{b,intcr}} dR_{b,intcr} \quad (3)$$

Waarbij $dR_{b,intcr}$ de stijging van de interne weerstand van de batterij voorstelt (\square).



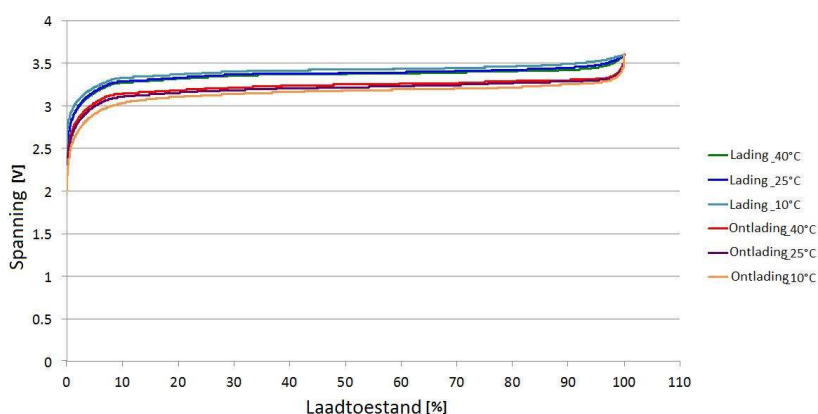
Figuur 4. Evolutie van interne weerstand versus levenscycli

Volgens deze resultaten moet het gekende “FreedomCar batterij model” (Omar, 2012) worden aangepast om de stijging van de interne weerstand in rekening te nemen. Dit wordt eveneens voorgesteld in figuur 5.



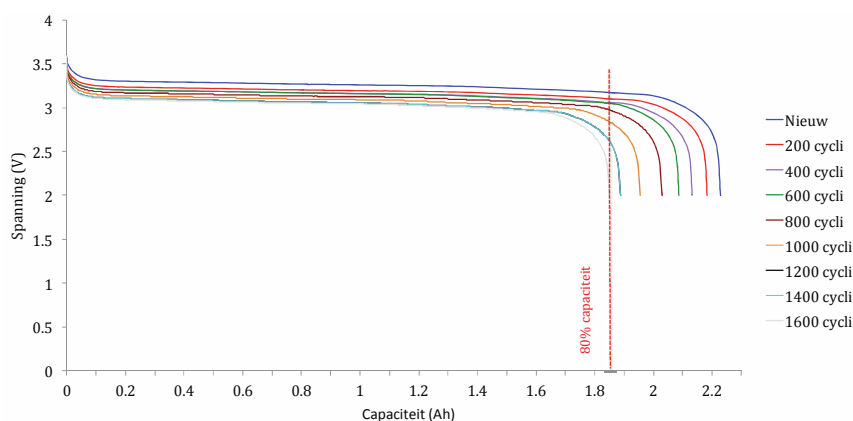
Figuur 5. 2^{de} orde FreedomCar batterijmodel

Zoals men in deze figuur kan zien, houdt het voorgestelde batterijmodel rekening met het hysteresisverschijnsel (het verschil tussen spanningsverloop gedurende het opladen en ontladen), zoals geïllustreerd in figuur 6. Dit houdt in dat er specifieke waarden zijn voor de interne weerstand bij laden en bij ontladen ($R_{o, ch}$, $R_{o, dis}$), evenals voor de RC polarisatiecircuits (parallele condensator C over de weerstand R_p). Daarna werd het model verder verfijnd door het toevoegen van twee bijkomende weerstanden tijdens het laden en ontladen ($R_{LC, ch}$ of $R_{LC, dis}$), welke de evolutie van de weerstanden tijdens de cycluslevensduur voorstellen. Dezelfde methode werd toegepast voor de andere RC circuits van het model. De schatting van de gezondheidstoestand kan nu worden voorgesteld in functie van de ohmse (R_o) en polarisatie (R_p) weerstanden, met de twee vermelde wijzigingen.



Figuur 6. Evolutie van batterijspanning versus laadtoestand

Vanuit het standpunt van de evolutie van de capaciteit en van de SoC lijkt de situatie minder gunstig. De vorm van de SoC curves varieert sterk in functie van de bedrijfstemperatuur en van de levenscycli, zoals kan worden afgeleid uit figuur 7.



Figuur 7. Evolutie van batterijspanning versus ontladcapaciteit gedurende levenscycli

Uit deze figuur kan men afleiden dat de ontladcapaciteit van de batterij afneemt in functie van de levensduur. Uit deze evolutie kan men concluderen dat er nood is aan een aanpassing van het model om de levensduur in acht te nemen. Bij een omgevingstemperatuur van -18°C is de interne weerstand laag, door de beperkte geleidbaarheid. De totale accumuleerbare capaciteit (Ah) is dan lager dan wanneer de temperatuur 25°C bedraagt (Ecker, 2012; Omar, 2012). Daarom is het beter om een equivalente cyclus (CL_{eq}) te definiëren zoals voorgesteld in vergelijking 4, waaruit de effectieve cyclus van een batterij kan berekend worden, onafhankelijk van de temperatuur. Gebaseerd op deze methodologie kan de levensduur van een batterij worden berekend, gebaseerd op een goed-gedefinieerde capaciteit. In deze studie is het gemeten levensbegin (BoL, begin of life) van de batterij bij 25°C geselecteerd als de referentiecapaciteit:

$$CL_{eq} = \frac{C_{dis,acc}}{C_{ref}} \quad (4)$$

Waar CL_{eq} de equivalente cyclus is, $C_{dis,acc}$ is de geaccumuleerde netto ontladcapaciteit gedurende de levensduur (Ah), C_{ref} is de gemeten ontladcapaciteit bij 25°C en bij BoL (Ah).

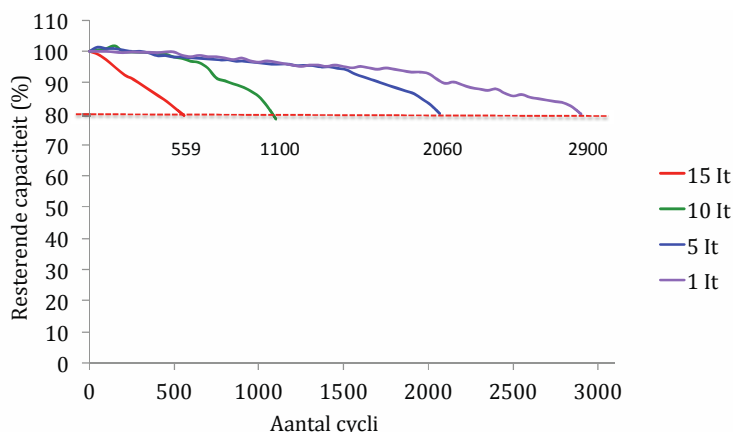
In figuur 3 wordt opgemerkt dat het aantal equivalente cycli bij 25°C (2071 cycli) en bij 0°C (1850 cycli) kleiner is in vergelijking met de 2600 gemeten cycli bij 25°C en 2070 cycli bij 0°C . Deze methodologie laat ons toe het effectieve aantal cycli dat een batterij kan presteren te berekenen, gebaseerd op een vaste rijafstand.

3.2 Constante ontladstroomsterktes

In paragraaf 3.1 werden de levenscyclustesten uitgevoerd met een goed gedefinieerd dynamisch belastingsprofiel. Dit profiel houdt evenwel geen rekening met de impact van een verandering van de stroomsterkte op de performantie van de batterij. Om dit probleem in rekening te nemen bij de analyse van de verouderingsfenomenen is er nood aan een extra test bij verschillende constante ontladstroomsterktes. Daarom zijn er een reeks van levensduurtesten uitgevoerd met constante stromen $1 I_t$, $5 I_t$, $10 I_t$, $15 I_t$ en bij kamertemperatuur tot 100% ontladdiepte.

Hierbij wordt nog opgemerkt dat de batterijcellen op dezelfde manier werden opgeladen zoals in paragraaf 3.1.

Figuur 8 toont het resultaat van de resterende capaciteit in functie van levensduur, met een relatief snellere afname in capaciteit bij hoge stroomsterktes. De cycluslevensduur van de batterij is respectievelijk, 2900, 2060, 1100 en 560 cycli voor 1 I_t, 5 I_t, 10 I_t, 15 I_t.



Figuur 8. Evolutie van resterende batterijcapaciteit versus levenscycli bij verschillende stroomsterktes

Gebaseerd op de stroomsterkte doorheen de levensduur van de batterij hebben we de volgende wiskundige vergelijking opgesteld, vertrekkende van de kleinste kwadratenmethode:

$$CL(I_d) = e \cdot e^{f \cdot I_d} + g \cdot e^{h \cdot I_d} \quad (5)$$

Ning (2003) stelde vast dat de snelle capaciteitsvermindering van de batterij bij hoge ontladstromen veroorzaakt wordt door een verandering in de koolstofstructuur van de elektrode. Dit werd aangetoond gebaseerd op een aantal levenscyclustesten aan 1 I_t, 2 I_t en 3 I_t, waarbij de capaciteitsdegradaties na 300 cycli respectievelijk, 9,5%, 13,2% en 16,9% bedroegen. Verder werd met behulp van “scanning electron microscopy” (SEM) geen significante structuurwijziging geobserveerd aan de oppervlakte van de koolstofelektrode bij hogere ontladstromen van 2 en 3 I_t, waar meer witte neerslag en scheuren aan het oppervlak optreden. Verder werkend op dit werk hebben de onderzoekers van de universiteit van Aarhus (Denemarken) geconcludeerd dat de batterijprestaties van energie-geoptimaliseerde lithium-ion batterijen verminderen naarmate de stroomsterkte toeneemt (Jespersen, 2009). Ze hebben opgemerkt dat de interne weerstand verhoogt samen met de stroomsterkte. Deze werden bekomen aan de hand van “Impedantie Spectroscopie Analyse” (ISA).

Tijdens de levensduurtesten werd de oppervlaktetemperatuur gemeten met behulp thermokoppels (Type K), in het midden van de batterijcellen. Uit de experimenten blijkt dat de hoogste temperaturen bij 10 I_t en bij 15 I_t (ongeveer 55°C) optreden.

Uit figuur 8 kan men nog besluiten dat de batterijprestaties verminderen naarmate de temperatuur van de batterij stijgt. Het capaciteitsverlies door een

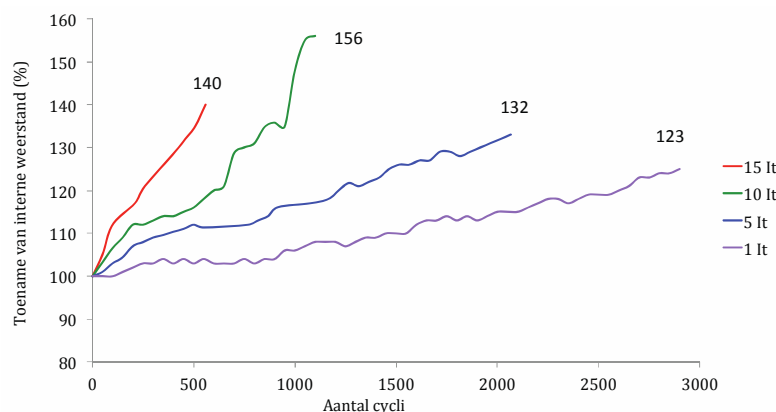
combinatie van een hoge bedrijfstemperatuur met de toegepaste stroomsterktes is echter veel hoger. Deze vaststellingen werden tevens bevestigd in de literatuur (Ecker, 2012; Kassem, 2012; Nagpure, 2009; Nagpure, 2010; Xuezhe, 2009; Dubarry, 2005; Bai, 2011; Peterson, 2010).

De verhoogde oppervlaktetemperaturen bij 10 I_t en bij 15 I_t zijn te wijten aan de hogere weerstandsverliezen in de batterij, zoals voorgesteld in vergelijking (6):

$$E_{loss} = \int R_b \cdot I_b^2 \cdot dt \quad (6)$$

Waarbij E_{loss} : ohmse verliezen; R_b : interne weerstand (Ω); I_b : stroom (A).

De toename van de interne weerstand bij hoge stroomsterktes resulteren in een verdere verhoging van de Jouleverliezen en dus in een verhoogde oppervlaktetemperatuur. In figuur 9 merken we dat de interne weerstand van de batterij sneller stijgt naarmate de waarde van de stroomsterkte toeneemt. De interne weerstandsverhoging bij het einde van de levensduur bedraagt 123%, 132%, 156% en 140% voor respectievelijk, 1 I_t, 5 I_t, 10 I_t en 15 I_t.



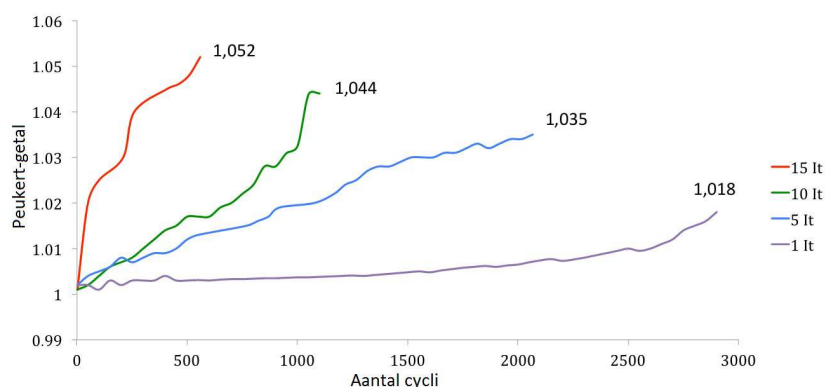
Figuur 9. Evolutie van interne weerstand versus levenscycli bij verschillende stroomsterktes

Ning (2003) stelde vast dat de stijging van de interne weerstand van de batterij bij hoge stroomsterktes, wordt veroorzaakt door scheuren in het oppervlak van de elektroden die resulteren in de vorming van een nieuwe SEI-laag. Deze laag wordt dikker tijdens de levensduur van de batterij, wat zorgt voor een significante stijging van de interne weerstand van de batterijcel.

Er moet hier worden opgemerkt dat de oppervlaktetemperatuur bij 15 I_t de maximale toegestane temperatuur tijdens ontlading (60°C), zoals gespecificeerd door de fabrikant, bereikte. De cellen werden bijgevolg gekoeld door een conventionele ventilator tijdens het ontladen bij 15 I_t. Hierdoor valt de gemeten temperatuur in hetzelfde bereik als bij 10 I_t.

In figuur 10 wordt het Peukert-getal⁴ berekend, in functie van het aantal cycli. Deze figuur bevestigt de ontladperformantie van de batterij wanneer deze wordt ontladen met een constante stroom van 10 I_t en 15 I_t. Het Peukert getal stijgt naar 1,018, 1,035, 1,044 en 1,052 voor respectievelijk, 1 I_t, 5 I_t, 10 I_t en 15 I_t. Na elke 50 cycli werd het Peukert-getal berekend gebaseerd op stroomsterktes van 1 I_t en 5 I_t bij een laadstatusinterval tussen 100% en 0%. Uit deze analyses kunnen we besluiten dat de combinatie van hoge temperaturen en hoge stroomsterktes zeer schadelijk is voor de prestaties van de batterij.

Het Peukert getal kan hierbij gezien worden als een sleutelparameter voor het inschatten van de gezondheidstoestand (SoH) van een batterij.



Figuur 10. Evolutie van Peukert getal versus levenscycli

3.3. Diepte van ontlading

In de vorige secties 3.1 en 3.2, werden de invloed van de omgevingstemperatuur en van de grootte van constante ontladstroom op de prestaties van een batterij geïllustreerd en geanalyseerd. Alle testen werden echter uitgevoerd tot 100% onlaaddiepte. In reële gebruiksomstandigheden wordt de batterij van een elektrisch voertuig echter nooit volledig ontladen, de laadstatus varieert typisch tussen 100% en 30%.

Rosenkranz (2003) heeft een vergelijking gemaakt van de levensduur van verschillende batterijtechnologieën in functie van de onlaaddiepte. Uit deze testen werden wiskundige vergelijkingen afgeleid. De analyse toont aan dat de evolutie van de levensduur geen vast patroon vertoont, maar sterk afhangt van de samenstelling en technologie van de batterij. Zij gingen ervan uit dat de relatie tussen de levensduur en de

⁴ Het Peukert fenomeen is een empirische formule welke een benadering is van de manier waarop de aanwezige capaciteit verandert volgens de snelheid van ontlading zoals wordt uitgedrukt (Peukert, 1897): $C_p = T_{dis} \cdot I_{dis}^k$ Waar C_p de theoretische capaciteit van de batterij is in Ah, I_{dis} is de ontladstroom, T_{dis} is de onlaadtijd en k is het Peukert getal. Deze vergelijking toont aan dat er bij hogere ontladstromen minder capaciteit beschikbaar is. Het Peukert getal toont aan hoe goed een batterij presteert bij continue hoge ontladstroom. Een waarde dicht bij 1 toont aan dat de batterij goed presteert, hoe hoger het getal hoe meer capaciteit verloren gaat bij ontlading met een grote stroomsterkte.

ontlaaddiepte voor alle lithium-ion batterijen dezelfde zou zijn. Echter, de resultaten van Sato (2001) tonen aan dat de prestaties van een batterij veranderen in functie van verschillende parameters zoals temperatuur, stroomsterkte, ontlaaddiepte. Meer nog, de resultaten hangen sterk af van de beschouwde chemische samenstelling van de batterij. Nog in het kader van dit onderzoek liet Schaltz (2009) bovendien de evolutie van levensduur van een lithium-ion batterij zien in functie van de ontlaaddiepte, gebaseerd op de data gespecificeerd door de batterijfabrikant.

Gebaseerd op deze referenties ontstaat de nood om een levensduurtest en analyse uit te voeren in functie van de ontlaaddiepte en vertrekkende van een realistisch belastingsprofiel, en niet van constante stroomsterktes zoals gerapporteerd in (Rosenkransz, 2003; Sato, Schaltz, 2009; Ansean, 2012).

Om een goed beeld te hebben van de prestaties van een batterij bij verschillende niveaus van ontlaaddiepte en om een vergelijking voor het modelleren te bepalen zijn een aantal levenscyclustesten uitgevoerd bij 20%, 40%, 60%, 80% en bij 100% ontlaaddiepte, bij kamertemperatuur (20 – 25°C). Hierbij werd hetzelfde belastingsprofiel gebruikt als voorgesteld in figuur 2, zie sectie 2 over de “Testmethodologie”.

Elke batterij werd opgeladen zoals omschreven in sectie 3.1 en werd vervolgens ontladen tot de afsnijspanning van de batterij werd bereikt. De gemeten netto dynamische ontladcapaciteit komt overeen met de batterijcapaciteit aan het begin van het leven. Deze waarde komt overeen met 100% ontlaaddiepte. De netto ontladcapaciteit werd ook gemeten tot 20%, 35%, 50%, 65% en 80% ontlaaddiepte.

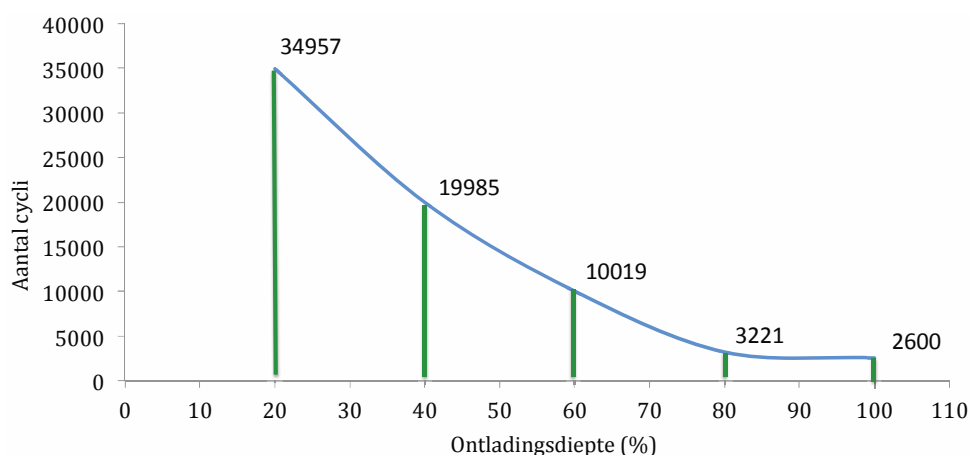
Het levenseinde van de batterijcellen werd berekend met behulp van een standaard⁵ cyclus tot 100% ontlaaddiepte elke 200 cycli, om de totale ontladcapaciteit te bepalen van de cel.

In figuur 11 wordt het resultaat van de bovenstaande analyse weergegeven. De levenscyclusevolutie wordt beschouwd als een exponentiële functie, zoals voorgesteld door vergelijking (7). De voorgestelde empirische relatie is afgeleid door de methode van de kleinste kwadraten te gebruiken, zoals besproken in sectie 3.1:

$$CL(DoD) = i \cdot e^{(j \cdot DoD)} + k \cdot e^{(l \cdot DoD)} \quad (7)$$

Uit de experimentele resultaten kan worden afgeleid dat de batterij in staat is om 3221 diepe cycli (i.e. 80% ontlaaddiepte) te presteren, in vergelijking met ruim 34957 lichte cycli (i.e. 20% ontlaaddiepte).

⁵ De standaard cyclus bestaat uit een standaard constante stroom/spanning oplaadmethode, zoals beschreven in sectie 3.1, welke een standaard ontladstroomsterkte van 1 I_t volgt tot de afsnijspanning.

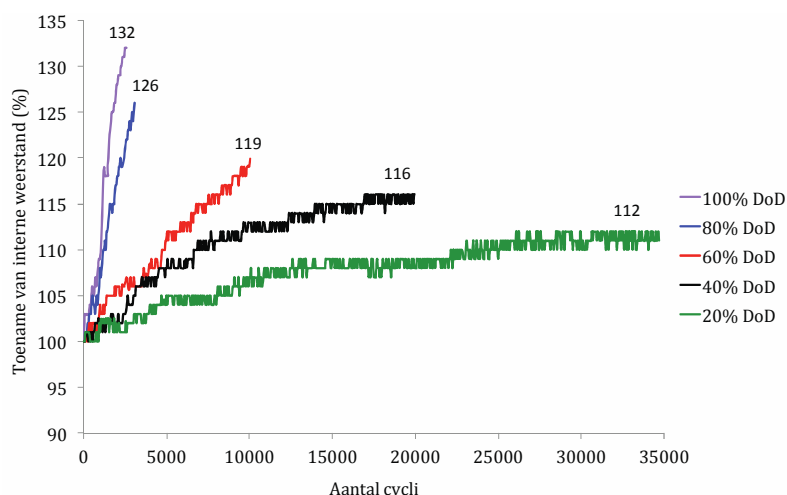


Figuur 11. Evolutie van levenscycli versus ontlaaddiepte

Volgens de doeleinden van het USABC (U.S. Advanced Battery Consortium) zou een batterij in staat moeten zijn 300.000 lichte cycli te presteren in de “charge sustaining mode” (Omar, 2012). Indien de doelstellingen worden vergeleken met de bekomen resultaten, kan men besluiten dat de doelstelling van het USABC nogal ambitieus is.

Volgens Rosenkranz (2003) zouden lithium-ion batterijen in PHEV-toepassingen 15.000 lichte cycli moeten kunnen doorlopen (tot 20% ontlaaddiepte). De hier geteste batterijen scoren aanmerkelijk beter; een mogelijke reden hiervoor zou kunnen zijn dat de bestudeerde batterijen van Rozenkranz ontworpen en geoptimaliseerd waren voor hoge-energietoepassingen (Sato, 2001), terwijl de batterijen die werden onderzocht in deze studie betere vermogenswaarden hadden. Verder specificieerde Rozenkranz niet bij welke omstandigheden de testen werden uitgevoerd.

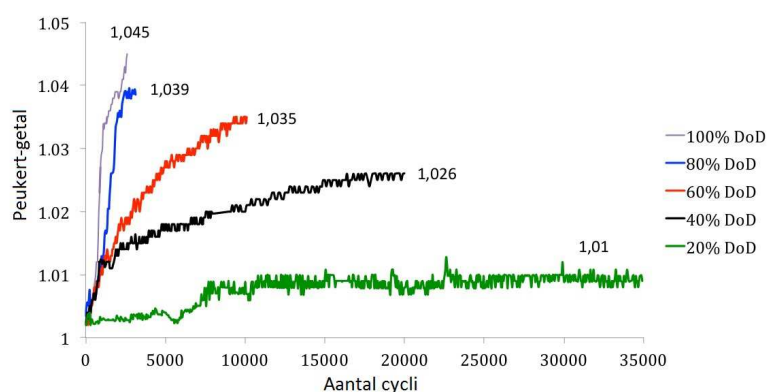
Figuur 12 toont de verhoging van de interne weerstand van de batterij gedurende het cycluseven, gebaseerd op de meetmethode zoals beschreven in sectie 3.1, met een veel sterkere toename van de interne weerstand bij diepe ontlading. In het bijzonder zien we dat voor 100% ontlaaddiepte de interne weerstand significant hoger is met een waarde van 132% vergeleken met 126%, 119%, 112% voor respectievelijk, 80%, 60%, 40% en 20% ontlaaddiepte. Deze test toont aan dat de verhoging van de interne weerstand één van de belangrijke stressfactoren voor de batterij is, zoals volgt uit figuur 4. Ook bevestigt deze analyse opnieuw dat de interne weerstand van de batterij een grote invloed heeft op de prestaties van de batterij. Dit moet in acht genomen worden als een belangrijke parameter voor het bepalen van de gezondheidstoestand van de batterij.



Figuur 12. Evolutie van interne weerstand versus levenscycli bij verschillende ontlaaddieptes

Om het gedrag van de batterij bij veroudering in detail te beschrijven, wordt het Peukert-getal berekend op basis van ontladstromen van $1 I_t$ en $5 I_t$.

Figuur 13 toont dezelfde evolutie als figuur 10. Het Peukert getal stijgt naarmate de batterij dieper ontladen wordt. In het bijzonder is de stijging van het Peukert getal bij 100% ontlaaddiepte meer uitgesproken (1,045), terwijl de evolutie van het Peukert getal bij 20% lager en stabiel is.



Figuur 13. Evolutie van Peukert-getal versus levenscycli bij verschillende ontlaadieptes

3.4. Snel opladen

Snelladen wordt vaak aangehaald als een zeer interessante optie voor EV en PHEV (tot 96 kW).

Omar (2012) heeft de prestaties van verschillende lithium-ion batterijen met verschillende chemische samenstellingen getest bij verschillende waarden van laadstroom. De auteurs concludeerden dat batterijen geoptimaliseerd voor hoge vermogens in staat zijn grote stroomsterktes tijdens het laadproces te absorberen. Nog in dit kader werd door Patel (2010) een reeks capaciteitstesten uitgevoerd bij verschillende laadstromen en omgevingstemperaturen op lithium-ijzer-fosfaat batterijen met grote capaciteit. Zij vonden dat de maximale capaciteit van de batterij sterk afhankelijk is van de toegepaste stroomsterkte en de omgevingstemperatuur omwille van de verandering van de interne weerstand. De impact van een grote belasting op het laadgedrag van de

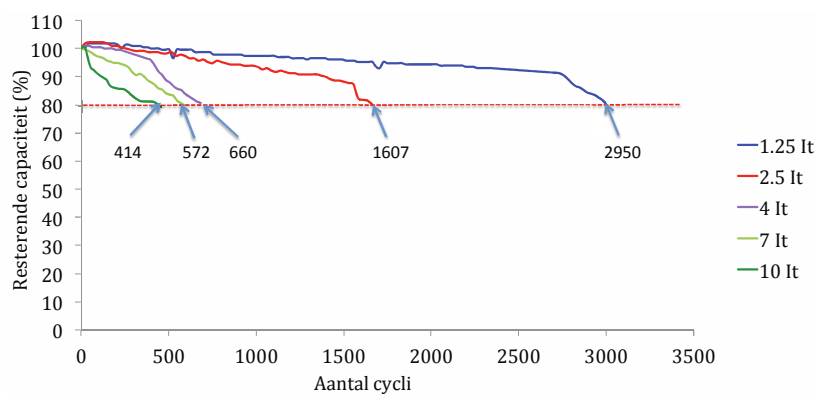
batterij werd echter niet geanalyseerd. Verder heeft Ansean (2012) een uitgebreide levensduurtest uitgevoerd op hetzelfde type batterijen die in deze studie worden gebruikt, waarbij de impact van de oplaadstroom op de prestaties van de batterij werd onderzocht. In dit artikel werd een vergelijkende studie uitgevoerd gebaseerd op drie verschillende belastingsprofielen: $1 I_t$ tijdens laden en ontladen, een dynamisch belastingsprofiel en snelladen bij $4 I_t$. De auteurs vonden de laadstroomsterkte geen merkbare invloed heeft op de prestaties van de batterij.

Bishop (2013) heeft echter vastgesteld dat de degradatie van batterijen van elektrische voertuigen gevoelig is aan het laadregime bij snelladen. Uit de bovenvermelde literatuur merken we dat de evolutie van de prestatie van de batterij in functie van de levenscyclus nog steeds onduidelijk is.

Om een klaar beeld te krijgen op de laadmogelijkheden van een batterij zijn een aantal levenscyclustesten uitgevoerd bij constante laadstroomwaarden van $1,25 I_t$; $2,5 I_t$; $4 I_t$; $7 I_t$ en $10 I_t$ en dit bij kamertemperatuur ($20 - 25^\circ\text{C}$). De cellen werden op voorhand ontladen met een stroomsterkte van $1 I_t$, bij kamertemperatuur. Het ontladproces wordt beëindigd wanneer de afsnijspanning (maximale spanning) wordt bereikt. Daarna krijgt de batterij een rusttijd van 30 minuten alvorens te starten met het laadproces, zoals gespecificeerd in sectie 3.1.

Om het capaciteitsverlies van de batterij te onderzoeken werd de batterij na elke 20 cycli onderworpen aan een standaard testcyclus, waarbij de cellen worden opgeladen zoals beschreven in sectie 3.1 en daarna ontladen met een stroomsterkte van $1 I_t$ tot de afsnijspanning wordt bereikt. Deze standaardcyclus is nodig om te onderzoeken wanneer de capaciteit van de batterij de waarde overeenkomstig met het einde levensduur (EoL) heeft bereikt.

In figuur 14 wordt de evolutie van de capaciteit van de batterij bij verschillende laadstroomsterktes weergegeven. Deze figuur toont aan dat de levensduur van de batterij sterk afhankelijk is van de toegepaste laadstroom. De levensduur zakt van 2950 cycli bij $1,25 I_t$ tot slechts 414 cycli bij $10 I_t$. Uit dit onderzoek kan men concluderen dat het niet aanbevolen is lithium-ijzerfosfaat batterijen op te laden met zeer hoge laadstromen ($>1,25 I_t$). Verder spreekt dit onderzoek de resultaten tegen welke bekomen zijn door Ansean (2012). De belangrijkste reden voor de waargenomen fenomenen is de vorming van lithium afzetting wanneer hoge stroomsterktes worden toegepast (Broussely, 2005; Markovsky, 2003; Dubarry, 2011). Dit proces is niet volledig omkeerbaar doordat de lithium ionen op de oppervlakte metaalachtig lithium vormen, in plaats van de gewenste intercalatie. Dit resulteert in een afname van het actieve materiaal en hierdoor een verdere afname van batterijcapaciteit. Dit proces versnelt naarmate de stroomsterkte van het laadproces toeneemt, zoals we merken in figuur 14.



Figuur 14. Evolutie van batterijcapaciteit versus levenscyclus bij verschillende oplaadregimes

Dit betekent dat snelle laadsystemen zoals voorgesteld door Szczepanek (2009) een negatieve impact hebben op batterijsystemen die dergelijke cellen gebruiken, en dat het echte nut van het ultrasnel laden ($7 I_t$ en hoger) opnieuw moet worden geëvalueerd, zelfs voor hoge vermogenscellen.

Vergelijking (8) beschrijft de evolutie van de afname aan batterijcapaciteit in functie van de oplaadstroomsterkte gebruik makend van de kleinste kwadraten methode. Zoals we merken is de evolutie van de levensduur in functie van de oplaadstroomsterkte een exponentiële relatie:

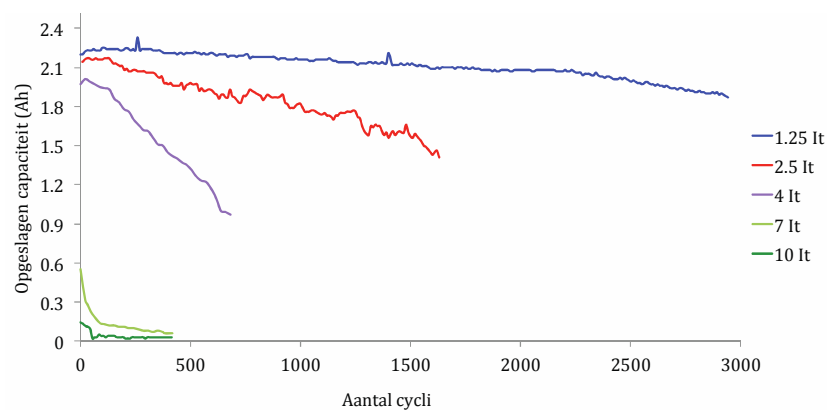
$$CL(I_{ch}) = m \cdot e^{(n \cdot I_{ch})} + a \cdot e^{(p \cdot I_{ch})} \quad (8)$$

Om deze figuren in de juiste context te plaatsen, kan men een typisch elektrisch personenvoertuig beschouwen, uitgerust met een 300V, 80 Ah batterij met een energie-inhoud van 24 kWh. De grootte van de oplaadstroom (bij constante spanning en bij een 100% rendement van de lader) voor verschillende energieniveaus zou zijn als voorgesteld in tabel 1. Hieruit is het duidelijk dat de zogenoemde “semi-snelle” oplaadvermogen tot en met 24 kW (Van den Bossche, 2010) aanvaardbaar zijn, en dat extreem snelle oplading (48 en 96 kW) dat niet is.

Tabel 1. Oplaadregimes bij verschillende vermogenniveaus

Oplaadvermogen (kW)	Oplaadtijd (u)	Batterijstroom (A)	Stroomsterkte (I_t)
3	8	10	0,125
6	4	20	0,25
12	2	40	0,5
24	1	80	1
48	0,5	160	2
96	0,25	320	4

Verder is in figuur 15 de opgeslagen capaciteit na opladen in functie van het aantal levenscycli weergegeven. Zoals men kan zien is de opgeslagen capaciteit sterk afhankelijk van de grootte van de toegepaste oplaadstroom. De beperkte capaciteit bij hoge waarden van oplaadstroom wordt veroorzaakt door een grotere spanningsval. Deze spanningsval vergroot tijdens de levensduur, door de verhoogde interne weerstand. Hierdoor vermindert de opslagcapaciteit zoals geïllustreerd in figuur 15.



Figuur 15. Evolutie van opgeslagen capaciteit versus levenscycli bij verschillende oplaadregimes

4. Conclusies

Dit artikel bespreekt een nieuwe benadering voor het bepalen van verouderingsparameters van lithium-ijzerfosfaat batterijen. Batterijcellen van dit type werden onderzocht bij verschillende waarden van de stroomsterktes, werkingstemperaturen en onlaaddieptes. Verder werd de performantie van de batterij bij snelladen onderzocht.

De onderzochte verouderingsparameters zijn de evolutie van de interne weerstand, de capaciteitsvermindering, de evolutie van het Peukert-getal en de evolutie van temperatuur van de batterij.

Op basis van de gemaakte analyse kan men concluderen dat de omgevingstemperatuur een grote invloed heeft op de performantie en op de levensduur van de batterij. Bij een verhoogde temperatuur (40°C) is de langetermijn performantie van de batterij slechter dan bij kamertemperatuur (25°C). Het niet-lineaire gedrag van de batterij maakt dat de wet van Arrhenius niet kan worden toegepast om de levensduur van de batterij bij een bepaalde omgevingstemperatuur te voorspellen vertrekkende van de waardes voor een andere temperatuur. Verder werd de invloed van verschillende onlaaddieptes uitgedrukt in een wiskundige vergelijking.

Levensduurtesten hebben het gedrag op lange termijn van de onderzochte batterijen voor verschillende stroomsterktes geïllustreerd. We concluderen dat hoge oplaad en onlaadstroomsterktes een schadelijke impact hebben op de performantie van de batterij aangetoond. In het bijzonder is bewezen dat de bestudeerde lithium-ijzerfosfaat batterijen niet bestand zijn tegen het opladen met zeer hoge stroomsterktes.

De resultaten hebben aangetoond dat de interne weerstand en de capaciteit de belangrijkste elektrische parameters zijn om de gezondheidstoestand van een batterij in te schatten.

De resultaten uit deze studie laten toe een geoptimaliseerde controlestrategie op te stellen voor het batterijsysteem om de levensduur van de batterij te verlengen, hetgeen minder materialen vereist en het milieu ten goede komt.

Referenties

- Agarwal V. (2010) *Development and validation of a battery model useful for discharging and charging power control and lifetime estimation*. IEEE Trans Energy Conver 25:821–35.
- Amine K, Chen CH, Liu J, Hammond M, Jansen A, Dees D. (2011) *Factors responsible for impedance rise in high power lithium ion batteries*. J Power Sources 97–98:684–7.
- Amine K, Liu J, Belharouak I. (2005) *High-temperature storage and cycling of C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells*. Electrochem Commun 7:669–73.
- Anseán D, Viera JC, González M, Garcia VM, Blanco C, Corte H. (2012) *Fast charge protocol evaluation of lithium iron phosphate batteries for electric vehicles*. In Proceedings European electric vehicle congress; Brussels.
- Axsen J, Burke A, Kurani K. (2008) *Batteries for plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs): goals and state of the technology*, document number: UCD-ITSRP-10-16; 2008.
- Bai P, Cogswell DA, Bazant MZ. (2011) *Suppression of phase separation in LiFePO₄ nanoparticles during battery discharge*. Nano Lett 11:4890–6.
- Baisden AC, Emadi A. (2004) *An ADVISOR based model of a battery and an ultracapacitor energy source for hybrid electric vehicles*. IEEE Trans Vehicular Technol 53:199–205.
- Bishop J, Axon C, Bonilla D, Tran M, Banister D, McCulloch M. (2013) *Evaluating the impact of V2G services on the degradation of batteries in PHEV and EV*. Appl Energy 111:206–18.
- Bloom I, Cole BW, Sohn JJ, Jones SA, Polzin EG, Battaglia VS, et al. (2001) *An accelerated calendar and cycle life study of Li-ion cells*. J Power Sources 101:238–47.
- Broussely M, Biensan Ph, Bonhomme F, Blanchard Ph. (2005) *Main aging mechanisms in Li ion batteries*. J Power Sources 146:90–6.
- Burke A, Miller M. (2009) *Performance characteristics of lithium-ion batteries of various chemistries for plug-in hybrid vehicles*. In: Proceedings EVS 24; Norway.
- Burke A. (2007) *R&D considerations for the performance and applications of electrochemical capacitors*. Electrochim Acta 53:1083–91.
- Chau KT, Chan CC. (1999) *An overview of energy sources for electric vehicles*. J Energy Conver Manage 40:1021–39.

Chau KT, Wang YS. (2011) *Hybridization of energy sources in electric vehicles*. J Energy Conver Manage 42:1059–69.

CTS website. (2012)

<<http://www.ctsbenelux.be/Page.asp?DocID=99987&langue=NL>>;2012 [15.12.12].

Daowd M, Omar N, Van den Bossche P, Van Mierlo J. (2011) *Passive and active battery balancing comparison based on matlab simulation*. In: Proceedings VPPC; USA.

Dubarry M, Liaw BY, Chen MS, Chyan SS, Han KC, Sie WT, et al. (2011) *Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells*. J Power Sources 196:3420–5.

Dubarry M, Liaw BY. (2005) *Identify capacity fading mechanism in a commercial LiFePO₄ cell*. J Power Sources 147:260–81.

Ecker M, Gerschler JB, Vogel J, Käbitz S, Hust F, Dechent P, et al. (2012) *Analyzing calendar aging data towards a lifetime prediction model for lithium-ion batteries*. In: Proceedings EVS 26; USA.

Einhorn M, Valerio Conte F, Kral Ch, Fleigh J. (2012) *Comparison, selection, and parameterization of electrical battery models for automotive applications*. IEEE Trans Power Electron 28:1429–37.

Emadi A, Williamson SS, Khaligh A. (2006) *Power electronics intensive solutions for advanced electric, hybrid electric, and fuel cell vehicular power systems*. IEEE Trans Power Electron 21:567–77.

Emadi A, Rajashekara K, Williamson SS, Lukic SM. (2005) *Topological overview of hybrid electric and fuel cell vehicular power system architectures and configurations*. IEEE Trans Vehicul Technol 54:763–70.

ISO 12405-2 (2013) *Electrically propelled road vehicles – Test specification for lithium-ion traction battery packs and systems – Part 1: High-energy applications*. <http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_ics_browse.htm?ICS1=43&ICS2=120>; 2013 [07.01.13].

Jespersen JL, Tonnesen AE, Norregaard K, Overgaard L, Elefsen F. (2009) *Capacity measurements of li-ion batteries using AC impedance spectroscopy*. World Elect Vehicle J 3.

Kassem M, Bernard J, Revel R, Pélissier S, Duclaud F, Delacourt C. (2012) *Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell*. J Power Sources 208:296–305.

Kötz R, Carlen M. (2000) *Principle and applications of electrochemical capacitors*. Electrochim Acta 45:2483–98.

Li J, Murphy E, Winnick J, Kohl PA. (2001) *Studies on the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling*. J Power Sources 102:294–301.

Lukic SM, Cao J, Bansal RC, Rodriguez F, Emadi A. (2008) *Energy storage systems for automotive applications*. IEEE Trans Ind Electron 55:2258–67.

Lukic SM, Wirasingha SG, Rodriguez F, Cao J, Emadi A. (2006) *Power management of an ultra-capacitor/battery hybrid energy storage system in an HEV*. In: Proceedings IEEE vehicular. Power Propulsion Conference; UK.

Maggetto G, Van Mierlo J. (2007) *Fuel cell or battery: electric cars are the future*. J Fuel Cells 7:165–73.

Maggetto G, Van Mierlo J, Vereecken L, Meyer S, Favrel V, Hecq W. (2003) *Comparison of the environment damage caused by vehicles with different alternative fuels and drive trains in a Brussels context*. J Automob Eng 217:583–93.

Matheys J, Van Autenboer W, Timmermans JM. (2007) *Influence of functional unit on the life cycle assessment of traction batteries*. Int J Life Cycle Assess 12:191–6.

Markovsky B, Rodkin A, Cohen YS, Palchik O, Levi E, Aurbach D, et al. (2003) *The study of capacity fading processes of Li-ion batteries: major factors that play a role*. J Power Sources 119–121:504–10.

Mulder G, Omar N, Pauwels S, Leemans F, Verbrugge B, De Nijs W, et al. (2011) *Enhanced test methods to characterise automotive battery cells*. J Power Sources 196:10079–87.

Mulder G, Omar N, Pauwels S, Meeus M, Leemans F, Verbrugge B, et al. (2012) *Comparison of commercial battery cells in relation to material properties*. Electrochim Acta 87:473–88.

Nagpure SC, Bhushan B, Babu SS, Rizzoni G. (2009) *Scanning spreading resistance characterization of aged li-ion batteries using atomic force microscopy*. Scripta Mater 60:933–6.

Nagpure SC, Dinwiddie R, Babu SS, Rizzoni G, Bhushan B, Frech T. (2010) *Thermal diffusivity study of aged li-ion batteries using flash method*. J Power Sources 195:872–6.

Omar N, Daowd M, Verbrugge B, Mulder G, Van den Bossche P, Van Mierlo J, et al. (2010) *Assessment of performance characteristics of lithium-ion batteries for PHEV vehicles applications based on a newly test methodology*. In Proceedings EVS 25; China.

Omar N, Verbrugge B, Mulder G, Van den Bossche P, Van Mierlo J, Daowd M, et al. (2010) *Evaluation of performance characteristics of various lithium-ion batteries for use in BEV application*. In: Proceedings VPPC; France.

Omar N, Daowd M, Mulder G, Timmermans JM, Van den Bossche P, Van Mierlo J, et al. (2011) *Assessment of performance of lithium iron phosphate oxide, nickel manganese cobalt oxide and nickel cobalt aluminum oxide based cells for using in plug-in battery electric*. In: Proceedings VPPC; USA.

Omar N, Verbrugge B, Van den Bossche P, Van Mierlo J. (2011) *Power and life enhancement of battery-electrical double-layer capacitor for hybrid electric and charge-depleting plug-in vehicle applications*. *Electrochim Acta* 55:7524–31.

Omar N, Van Mulders F, Van Mierlo J, Van den Bossche P. (2009) *Assessment of behaviour of super capacitor-battery system in heavy hybrid lift truck vehicles*. *J Asian Electric Vehicles* 7:1277–82.

Omar N, Al Sakka M, Daowd M, Coosemans Th, Van Mierlo J, Van den Bossche P. (2010) *Assessment of behavior of active EDLC-Battery system in heavy hybrid charge depleting vehicles*. In: Proceedings 4th European symposium on super capacitors & applications; France.

Omar N, Daowd M, Hegazy O, Mulder G, Timmermans JM, Coosemans Th, et al. (2012) *Standardization work for BEV and HEV applications: critical appraisal of recent traction battery documents*. *Energies* 5:138–56.

Omar N, Daowd M, Hegazy O, Van den Bossche P, Coosemans Th, Van Mierlo J. (2012) *Electrical double-layer capacitors in hybrid topologies – assessment and evaluation of their performance*. *Energies* 5:4533–68.

Omar N, Daowd M, Van den Bossche P, Hegazy O, Smekens J, Coosemans Th, et al. (2012) *Rechargeable energy storage systems for plug-in hybrid electric vehicles – assessment of electrical characteristics*. *Energies* 5:2952–88.

Ning G, Haran B, Popov BN. (2003) *Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates*. *J Power Sources* 117:160–9.

Patel DD, Tredeau FP, Salameh ZM. (2010) *Temperature effects on fast charging large format prismatic lithium iron phosphate cells*. In: Proceedings VPPC; France.

PEC website. (2012) <<http://www.peccorp.com/SBT0550-tabs-glance.html>>; 2012[15.12.12].

Peterson SB, Apt J, Whitacre JF. (2010) *Lithium-ion battery cell degradation resulting from realistic vehicle and vehicle-to-grid utilization*. *J Power Sources* 195:2385–92.

Peukert W. (1897) *Über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladestromstärke bei Bleiakumulatoren*. *Elektrotechnische Zeitschrift* 27:287–8.

Ramadass P, Haran B, White R, Popov BN. (2002) *Capacity fade of Sony 18650 cells cycled at elevated temperatures Part I – Cycling performance*. J Power Sources 112:606–13.

Rogger J.D. (2011) *Characterization of li-ion batteries for intelligent management of distributed grid-connected storage*. IEEE Trans Energy Conver 26:256–63.

Rosenkranz Ch. (2003) *Deep cycle batteries for plug-in hybrid application*. In Proceedings EVS 20; France.

Sato N. (2001) *Thermal behaviour or analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles*. J Power Sources 99:70–7.

Schaltz E. (2009) *Design of fuel cell hybrid electric vehicle drive system*. PhD thesis, University of Aalborg; Denmark.

Silva C, Ross M, Fabrica T. (2009) *Evaluation of energy consumption, emissions and cost of plug-in hybrid vehicles*. J Energy Conver Manage 56:1635.

Song H, Cao Zh, Chen X, Lu H, Jia M, Zhang Zh, et al. (2012) *Capacity fade of LiFePO₄/graphite cell at elevated temperature*. J Solid State, Electrochem.

Stamps AT, Holland CHE, White RE, Gatzke EP. (2005) *Analysis of capacity fade in a lithium ion battery*. J Power Sources 150:229–39.

Szczepanek A, Botsford C. (2009) *Electric vehicle infrastructure development: An enabler for electric vehicle adoption*. In: Proceedings EVS 24; Norway.

Thomas EV, Case HL, Doughty DH, Jungst RG. (2003) *Accelerated power degradation of Li-ion cells*. J Power Sources 124:254–60.

Van den Bossche P. (2010) *Electric and hybrid vehicles*. Elsevier, p. 2517–44 [chapter].

Van den Bossche P, Vergels F, Van Mierlo J, Matheys J, Van Autenboer W. (2006) *SUBAT: an assessment of sustainable battery technology*. J Power Sources 162:913–9.

Van den Burgwal E, Maggetto G, Van Mierlo J, Gense R (2003). *Driving style and traffic measures influences vehicle emissions and fuel consumptions*. J Automob Eng 218:43–50.

Van Mierlo J, Vereecken L, Maggetto G. (2003) *How to define clean vehicles? Environmental impact rating of vehicles*. Int J Automot Technol 4:77–86.

Van Mierlo J, Timmermans JM, Maggetto G. (2004) *Environmental rating of vehicles with different alternative fuels and drive trains: a comparison of two approaches*. J Transport Res D – Transport Environ 9:387–99.

Van Mierlo J, Maggetto G, Lataire Ph. (2006) *which energy source for road transport in the future? A comparison of battery, hybrid and fuel cell vehicles*. J Energy Conver Manage 47:2748–60.

Van Mierlo J, Timmermans JM, Maggetto G, Van den Bossche P. (2007) World Electric Vehicle Associat J 1:54.

Vetter J, Novak P, Wagner MR, Veit C, Möller KC, Besenhard JO, et al. (2005) *Ageing mechanisms in lithium-ion batteries*. J Power Sources 147:269–81.

Waag W, Käbitz S, Uwe Sauer D. (2012) *Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the applications*. J Appl Energy 102:885–97.

Wang J, Liu P, Hicks-Garner J, Sherman E, Soukiazian S, Verbrugge M, et al. (2011) *Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells*. J Power Sources 196: 3942.

Wright RB, Christophersen JP, Motloch CG, Belt JR, Ho CD, Battaglia VS, et al. (2003) *Power fade and capacity fade resulting from cycle-life testing of Advanced Technology Program lithium-ion batteries*. J Power Sources 119–121:865–9.

Wright RB, Motloch CG, Christophersen JP, Ho CD, Richardson RA, Bloom I, et al. (2002) *Calendar and cycle-life study of advanced technology development program generation 1 lithium-ion batteries*. J Power Sources 110:445–70.

Xuezhe W, Bing Zh, Wei X. (2009) *Internal resistance identification in vehicle power lithium-ion battery and application in lifetime evaluation*. International conference on measuring technology and mechatronics automation; China.

Zhang Y, Wang Ch, Tang X. (2011) *Cycling degradation of an automotive LiFePO₄ lithium-ion battery*. J Power Sources 196:1513–20.