

# Modèle multiphysique de batterie lithium-ion implanté dans un logiciel de simulation des systèmes électriques

Stéphane RAËL, Matthieu URBAIN, Hugues RENAUDINEAU  
Université de Lorraine - GREEN

**RESUME** -Cet article présente quelques exemples illustrant les possibilités offertes, en termes de compréhension, d'analyse "systèmes" et de conception, par notre modèle mathématique de la batterie lithium-ion. Ce modèle, basé sur les travaux de Newman, est fondamentalement régi par les équations locales décrivant le transport des espèces et des charges dans les électrodes et l'électrolyte. Il inclut une représentation de la couche double électrique et des couches de passivation. Nous l'avons implanté dans un logiciel standard de génie électrique, en recourant à une formulation analogique des équations locales de transport et de conservation. L'article en rappelle le principe, puis propose quelques exemples d'utilisation, relatif au dépôt de lithium et à la charge rapide, à l'analyse harmonique très utilisée pour le diagnostic, et à la SEI.

*Mots-clés*—Batterie lithium-ion, modélisation électrochimique dynamique, transport de charges et de matière, capacité de couche double, SEI.

## 1. INTRODUCTION

Dans le domaine du génie électrique, les modèles de batterie reposent très souvent sur le circuit équivalent de Randles, composé d'une résistance série, et d'une capacité de couche double en parallèle avec une impédance faradique décrivant le transfert de charge et le transport de matière active [1] [2]. Selon leur niveau de finesse et de complexité, ces modèles peuvent donner des résultats satisfaisants, voire précis. Ils sont cependant le plus souvent empiriques, et ne peuvent évidemment décrire les phénomènes locaux, ce qui peut constituer une sérieuse lacune dans toute démarche de conception d'un système électrique utilisant des batteries lithium-ion.

De fait, cette technologie de batterie utilise des électrodes à insertion, comportant des sites d'accueil pour le lithium. La cinétique d'insertion ou de désinsertion du lithium étant relativement lente, il en résulte des effets de ligne [3] qui limitent les performances énergétiques des batteries lithium-ion [4]. En particulier, des effets locaux indésirables, tels que le dépôt de lithium, peuvent se produire et accélérer le vieillissement. Il est par conséquent fondamental, même dans une approche "systèmes", de développer et mettre en œuvre des modèles de batterie basés sur une description locale des phénomènes physiques.

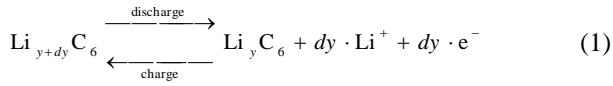
Dans cet article, nous montrons les possibilités offertes, en termes d'analyse, d'identification et de diagnostic, par un modèle de cellule lithium-ion orienté "systèmes", modèle associé, via le recours à des équations aux dérivées partielles (EDP) couplées dépendant de l'espace et du temps, à une description physique locale des phénomènes de transport de charge et de matière au sein de la cellule. Ce modèle est fondamentalement basé sur les travaux de Newman [5] [6], travaux portant sur la représentation mathématique du fonctionnement d'une cellule lithium-ion, et sur ceux de Smith et Wang [4] [7] dans lesquels on trouvera des données numériques, ainsi qu'une validation expérimentale du modèle. Pour le rendre compatible "systèmes", nous l'avons implanté dans un logiciel standard du génie électrique, en l'occurrence Saber<sup>®</sup>, au moyen d'une formulation analogique des EDP de transport et de conservation.

Dans une première partie, nous rappelons les bases physiques du modèle de Newman : EDP couplées de transport, équations de cinétique électrochimique aux interfaces, et conditions aux limites. Nous avons en outre introduit dans ce modèle une description locale des phénomènes de couche double électrique, description qui nécessite une reformulation du problème, par rapport à celle utilisée par Newman et bien d'autres auteurs après lui. Dans une seconde partie, nous présentons la méthode analogique d'implantation du modèle dans un logiciel standard de simulation des circuits électriques, méthode basée sur une représentation électrique des phénomènes de transport. Enfin, nous montrons les avantages de cette méthode de modélisation, qui combine description locale des phénomènes et approche "systèmes" de modélisation, par quelques exemples d'analyse. On se penchera notamment sur la charge rapide et ses risques de dépôt de lithium, sur la mise en série, sur l'analyse harmonique, et sur la description des surtensions liées à la couche de passivation (dite SEI, pour solid-electrolyte interphase) se développant sur l'électrode négative.

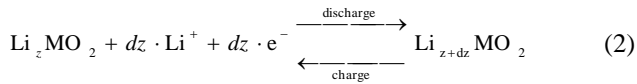
## 2. FORMULATION MATHÉMATIQUE DU MODÈLE

Comme schématisé Fig. 1, une batterie lithium-ion est constituée de deux électrodes composites contenant des grains de matériaux d'insertion (carbone à la négative, généralement un oxyde métallique lithié à la positive, ou un composé de la

famille des phospho-olivines  $\text{LiMPO}_4$ , tel que  $\text{LiFePO}_4$  (dit lithium-fer-phosphate) imprégnés d'électrolyte (un composé organique généralement liquide, dans lequel est dissout un sel de lithium,  $\text{LiPF}_6$  le plus souvent), et d'un séparateur diélectrique poreux (à base de polyéthylène et/ou de polypropylène) assurant l'isolation électronique entre les deux électrodes, et la conduction ionique. Elle fonctionne selon le principe dit "rocking chair" [8] : en charge, les ions lithium sont désinsérés de l'électrode positive, transportés dans l'électrolyte et insérés dans l'électrode négative. En décharge, le processus est inverse. Les équations électrochimiques sont, pour l'électrode négative :



et pour l'électrode positive :



$y$  et  $z$  étant les taux d'insertion du lithium dans les électrodes négative et positive respectivement.

Dans cette section, nous rappelons les hypothèses, les équations de transport et de conservation, et les conditions aux limites du modèle mathématique de cellule lithium-ion développé par Newman *et al.* [5] [6] au début des années 90.

### 2.1. Inconnues, paramètres et hypothèses

La formulation du modèle repose sur quatre variables physiques. Deux d'entre elles décrivent la phase électrolytique et sont donc définies sur les trois domaines d'étude (électrodes et séparateur) : la concentration ionique  $c_e$  de l'électrolyte, et le potentiel électrique  $\phi_e$  de la phase électrolytique. Les deux autres variables décrivent la phase solide, et ne sont donc définies que dans les électrodes : la concentration  $c_s$  en lithium dans les particules de matière active, et le potentiel électrique  $\phi_s$  de la phase solide. Nous donnons Tableau 1 la liste des paramètres du modèle, et ci-dessous les hypothèses utilisées :

- température constante et uniforme dans la cellule,
- transport de matière et de charge par diffusion (loi de Fick) et migration (loi d'Ohm) dans l'électrolyte, selon la direction  $x$  de la Fig. 1. La convection est négligée,

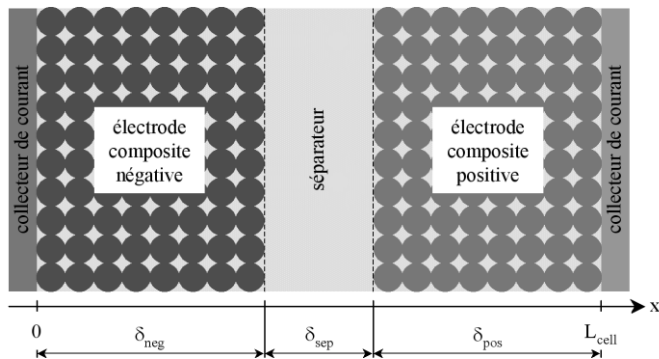


Fig.1. Modèle 1D de cellule lithium-ion

Tableau 1. Nomenclature

Nom	Définition	Unité
$\delta$	épaisseur des électrodes ou du séparateur	[ $\mu\text{m}$ ]
$R_s$	rayon des particules de matière active	[ $\mu\text{m}$ ]
$\epsilon_s$	fraction volumique de la phase solide	[-]
$a_s$	surface active des électrodes par unité de volume	[ $\text{m}^{-1}$ ]
$\epsilon_e$	fraction volumique de la phase électrolytique	[-]
$A_{cell}$	surface de cellule	[ $\text{m}^2$ ]
$c_{smax}$	concentration maximum en phase solide	[ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
$c_{e,mean}$	concentration électrolytique moyenne	[ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]
$j_0$	densité de courant d'échange	[ $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
$\alpha_o$	coefficient de transfert par oxydation	[-]
$\alpha_r$	coefficient de transfert par réduction	[-]
$D_s$	coefficient de diffusion en phase solide	[ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\sigma_s$	conductivité électronique des électrodes	[ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$D_e$	coefficient de diffusion en phase électrolytique	[ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\sigma_e$	conductivité ionique de l'électrolyte	[ $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$\beta$	exposant de Bruggeman	[-]
$t_p$	nombre de transport des ions lithium	[-]
$C_{DL}$	capacité surfacique de couche double	[ $\text{F} \cdot \text{m}^{-2}$ ]
$T$	température	[K]

- transport de matière par diffusion sphérique (loi de Fick) dans la phase solide. Le rayon des particules de matière active est supposé constant dans chaque électrode, et petit devant l'épaisseur de l'électrode considérée,
- transport des électrons par migration (loi d'Ohm) dans la phase solide, selon la direction  $x$  de la Fig. 1.

### 2.2. Equations du modèle

On trouvera en référence [9] le détail de la formulation du modèle 1D électrochimique de cellule lithium-ion. Nous en présentons ci-après un résumé : Tableau 2, équations de transport et de conservation, et Tableau 3, conditions aux limites.

Le taux volumique de génération électrochimique de courant,  $j^{Li}$  (en  $\text{A} \cdot \text{m}^{-3}$ ), associé aux réactions d'insertion ou de désinsertion des ions lithium, est défini par une cinétique électrochimique de type Butler-Volmer :

$$j^{Li}(x) = a_s \cdot j_0 \cdot \left( \exp \left( \alpha_o \frac{\eta(x)}{u_T} \right) - \exp \left( -\alpha_r \frac{\eta(x)}{u_T} \right) \right) \quad (3)$$

$u_T$  étant l'unité de potentiel thermodynamique ( $u_T = RT/F$ , avec  $R$  la constante des gaz parfaits, et  $F$  la constante de Faraday).

Tableau 2. Equations du modèle 1D électrochimique

Inconnues	Equations aux dérivées partielles
$c_s$	$\begin{cases} \varphi_s(r) = -D_s \cdot \frac{\partial c_s(r)}{\partial r} \\ \frac{\partial c_s(r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s \cdot r^2 \cdot \frac{\partial c_s(r)}{\partial r} \right) \end{cases}$
$\phi_s$	$\begin{cases} J_s(x) = -\sigma_{s,eff} \cdot \frac{\partial \phi_s(x)}{\partial x} \\ \frac{\partial J_s(x)}{\partial x} = -(j^{Li}(x) + j^{DL}(x)) \end{cases}$
$c_e$	$\varepsilon_e \cdot \frac{\partial c_e(x)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_{e,eff} \cdot \frac{\partial c_e(x)}{\partial x} \right) + (1-t_p) \cdot \frac{j^{Li}(x)}{F}$
$\phi_e$	$\begin{cases} J_e(x) = -\sigma_{e,eff}(x) \cdot \frac{\partial \phi_e(x)}{\partial x} - \sigma_{De,eff}(x) \cdot \frac{\partial \ln(c_e(x))}{\partial x} \\ \frac{\partial J_e(x)}{\partial x} = (j^{Li}(x) + j^{DL}(x)) \end{cases}$

Les particules de matière active constituant la phase solide des électrodes étant supposées sphériques, la surface active de l'électrode par unité de volume vaut :

$$a_s = \frac{3 \cdot \varepsilon_s}{R_s} \quad (4)$$

La surtension locale d'électrode  $\eta$  est donnée, en fonction de la tension interfaciale d'équilibre  $U$  (laquelle dépend du taux d'insertion en surface des particules de matière active, i.e. du rapport  $c_s(R_s)/c_{smax}$ ) et de la concentration électrolytique locale  $c_e$ , par :

$$\eta(x) = (\phi_s(x) - \phi_e(x)) - \left( U(x) + u_T \cdot \ln \left( \frac{c_e(x)}{c_{e,mean}} \right) \right) \quad (5)$$

La composante capacitive de la densité de courant,  $j^{DL}$  (en  $A \cdot m^{-3}$ ), qui apparaît à l'interface entre les particules de matière active et l'électrolyte lorsque la tension d'électrode varie, et qui traduit une variation de l'état de charge de la capacité de couche double, s'exprime par :

$$j^{DL}(x) = a_s \cdot C_{DL} \cdot \frac{\partial(\phi_s(x) - \phi_e(x))}{\partial t} \quad (6)$$

La conductivité électronique effective  $\sigma_{s,eff}$  se calcule comme suit :

$$\sigma_{s,eff} = \varepsilon_s \cdot \sigma_s \quad (7)$$

et on utilise une relation de Bruggeman [10] pour déterminer les paramètres effectifs (coefficient de diffusion et conductivité ionique) de la phase électrolytique :

$$\begin{cases} D_{e,eff} = \varepsilon_e^\beta \cdot D_e \\ \sigma_{e,eff} = \varepsilon_e^\beta \cdot \sigma_e \end{cases} \quad (8)$$

Tableau 3. Conditions aux limites du modèle 1D électrochimique

Inconnues	Conditions aux limites
$c_s$	$\begin{cases} \varphi_s(0) = 0 \\ \varphi_s(R_s) = \frac{j^{Li}(x)}{a_s \cdot F} \end{cases}$
$\phi_s$	$\begin{cases} J_s(0) = I_{cell} / A_{cell} \\ J_s(\delta_{neg}) = 0 \\ J_s(L_{cell} - \delta_{pos}) = 0 \\ J_s(L_{cell}) = I_{cell} / A_{cell} \end{cases}$
$c_e$	$\begin{cases} \frac{\partial c_e}{\partial x}(0) = 0 \\ \frac{\partial c_e}{\partial x}(L_{cell}) = 0 \end{cases}$
$\phi_e$	$\begin{cases} \frac{\partial \phi_e}{\partial x}(0) = 0 \\ \frac{\partial \phi_e}{\partial x}(L_{cell}) = 0 \end{cases}$

Enfin, la conductivité ionique diffusionnelle effective de l'électrolyte,  $\sigma_{De,eff}$ , est donnée par :

$$\sigma_{De,eff} = 2 \cdot u_T \cdot (t_p - 1/2) \cdot \sigma_{e,eff} \quad (9)$$

Il est à noter à ce niveau que les équations (5) et (9) diffèrent quelque peu de celles utilisées dans la formulation classique et très répandue du modèle de cellule lithium-ion, telle que développée par Newman. Comme démontré en référence [11], les deux formulations sont mathématiquement équivalentes, dès lors que le phénomène de couche double est ignoré. En revanche, les modifications que nous introduisons sur les expressions de l'OCV (tension de circuit ouvert) et de la conductivité ionique diffusionnelle effective, permettent de revenir à une définition purement locale du potentiel électrique  $\phi_e$ , avec notamment prise en compte explicite des effets de la concentration électrolytique. Notre formulation autorise donc, via l'équation (6), une description physiquement correcte du phénomène capacitif de couche double électrique, ce qui n'est pas le cas de la formulation usuelle de Newman.

### 2.3. Validation du modèle

Il ne sera pas présenté, dans cet article, de validation expérimentale du modèle électrochimique de cellule lithium-ion. D'une part parce que tel n'est pas l'objet de cette contribution. D'autre part et surtout parce qu'elle est en cours, et non encore aboutie, la difficulté principale résidant dans la détermination des paramètres sans électrode de référence.

On peut cependant, pour attester de la qualité du modèle de Newman, se référer à certains travaux portant en partie sur sa validation expérimentale. Nous avons déjà cité ceux de Smith et Wang [4] [7], effectués sur des cellules 6 Ah. Mentionnons également ceux de N. Legrand sur des éléments Saft VL41M. On trouvera en particulier, dans son mémoire de thèse [12], une comparaison entre simulation et résultats expérimentaux, qui fait ressortir une très bonne représentativité du modèle aux

températures usuelles de fonctionnement, et toutefois, aux très basses températures (typiquement - 20 °C, ou moins), le besoin d'une description électrothermique des phénomènes. Citons également ses études théoriques et expérimentales, menées avec le modèle de Newman pour assise, sur le dépôt de lithium induit par limitation par transfert de charge [13].

### 3. IMPLANTATION DU MODELE DANS UN LOGICIEL STANDARD DE GENIE ELECTRIQUE

Les modèles mathématiques de batterie lithium-ion sont notoirement fins et précis (pour peu que l'on sache en déterminer les jeux de paramètres), et ils se prêtent particulièrement bien, par essence, à l'étude des effets locaux spécifiques, tels que le dépôt de lithium. Ils ne sont cependant pas adaptés à l'étude des systèmes, {batterie, convertisseur, charge} par exemple, car ils font le plus souvent appel à des codes de résolution spécifiques basés sur la méthode des éléments finis, coûteux en temps de calcul et restreints en conditions de fonctionnement.

Pour rendre compatible "systèmes" le modèle local précédemment exposé, on peut évidemment avoir recours, dans certains cas, à des outils de simulation autorisant la co-simulation. Nous avons pour notre part opté pour une solution directe, l'implantation du modèle dans un logiciel standard du génie électrique, en l'occurrence Saber®, ce au moyen d'une formulation analogique des EDP de transport et de conservation. La méthode, brièvement présentée ci-après, est détaillée en référence [9], dans laquelle on trouvera également une validation numérique, réalisée par comparaison des résultats obtenus sous Saber® avec ceux fournis par un code "éléments finis" multiphysique (Comsol Multiphysics®).

#### 3.1. Transport du lithium en phase solide

La discrétisation spatiale des équations de diffusion sphérique du lithium dans les grains de matière active constituant la phase solide des électrodes, couplée à une analyse analogique du problème, permet de représenter les phénomènes associés par le circuit électrique schématisé Fig. 2. Dans ce circuit,  $N_s$  est le flux molaire de lithium dans une particule de matière active ( $N_s(r) = 4\pi r^2 \times \phi_s(r)$ , unité : mol.s<sup>-1</sup>). Les composants sont définis par :

$$\begin{cases} R_{Li1} = \frac{\Delta r / 2}{4\pi(r + \Delta r / 2)^2 \cdot D_s} \\ R_{Li2} = \frac{\Delta r / 2}{4\pi(r + \Delta r)^2 \cdot D_s} \\ C_{Li1} = \frac{4}{3}\pi \cdot ((r + \Delta r / 2)^3 - r^3) \\ C_{Li2} = \frac{4}{3}\pi \cdot ((r + \Delta r)^3 - (r + \Delta r / 2)^3) \end{cases} \quad (10)$$

$\Delta r$  étant le pas de discrétisation spatiale du grain de matière. La diffusion du lithium en phase solide est alors décrite par une association série de ce type de quadripôle (dix éléments, dans le modèle que nous avons programmé sous Saber®), ce pour chaque tranche d'électrode issue de la discrétisation spatiale selon la direction  $x$ .

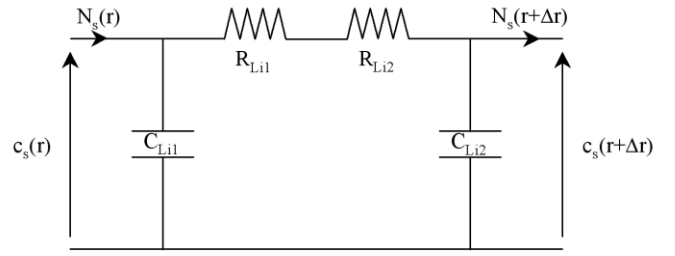


Fig.2. Circuit équivalent représentant la diffusion sphérique du lithium dans un élément de grain de matière active

Les conditions aux limites du Tableau 3 relative à la diffusion du lithium en phase solide peuvent être décrites par un circuit ouvert en  $r = 0$ , et par une source de courant  $N_s(R_s, x)$  en  $r = R_s$  :

$$N_s(R_s, x) = 4\pi R_s^2 \cdot \frac{j^{Li}(x)}{a_s \cdot F} \quad (11)$$

L'entrée du modèle de diffusion sphérique en phase solide est donc le taux volumique de génération électrochimique de courant  $j^{Li}$ , via la condition aux limites (11). La sortie est le taux d'insertion du lithium dans le grain de matière active, soit donc  $c_s(R_s)/c_{s,max}$ . Ce ratio permet de calculer la tension interfaciale d'équilibre, notée  $U$  dans l'équation (5).

#### 3.2. Transport de charges et de matière selon la direction $x$

De la même façon que précédemment, la discrétisation spatiale des équations de transport et de conservation selon la direction  $x$  de la Fig. 1, couplée à une analyse analogique des phénomènes, permet de représenter localement le transport de charges dans les électrodes et l'électrolyte, et le transport de matière dans l'électrolyte, par le circuit électrique schématisé Fig. 3. Dans ce circuit,  $I_s$  est le courant électronique ( $I_s = A_{cell} \times J_s$ ),  $I_e$  est le courant ionique ( $I_e = A_{cell} \times J_e$ ), et  $N_e$  est le flux molaire d'ions lithium en phase électrolytique. Les composants du circuit sont définis, pour le transport de charge, par :

$$\begin{cases} R_{s,elt} = \frac{\Delta x}{A_{cell} \cdot \sigma_{s,eff}} \\ R_{e,elt} = \frac{\Delta x}{A_{cell} \cdot \sigma_{e,eff}} \\ I_{elt}(x) = A_{cell} \cdot \Delta x \cdot j^{Li}(x) \\ V_{elt}(x) = 2u_T \cdot (t_p - 1/2) \cdot \frac{c_e(x + \Delta x) - c_e(x)}{c_e(x)} \end{cases} \quad (12)$$

pour le transport de matière, par :

$$\begin{cases} R_{ion} = \frac{\Delta x}{A_{cell} \cdot D_{e,eff}} \\ C_{ion} = \varepsilon_e \cdot A_{cell} \cdot \Delta x \\ N_{ion}(x) = A_{cell} \cdot \Delta x \cdot (1 - t_p) \cdot \frac{j^{Li}(x)}{F} \end{cases} \quad (13)$$

et pour la capacité de couche double de l'élément, par :

$$C_{DL,elt} = A_{cell} \cdot \Delta x \cdot a_s \cdot C_{DL} \quad (14)$$

$\Delta x$  étant le pas de discrétisation spatiale des électrodes ou du séparateur. Pour un élément de séparateur, il n'y a évidemment pas de phase solide à considérer, de sorte que le circuit équivalent de transport se restreint à sa portion électrolytique (pas de circuit de transport électronique, ni non plus de couplage capacitif).

Chaque circuit décrivant le transport de charges et de matière dans les électrodes selon la direction  $x$  a pour entrée le taux d'insertion du lithium en surface des grains de matière active. Ce taux est déterminé par le modèle de diffusion sphérique du lithium en phase solide, et permet de calculer la tension interfaciale d'équilibre  $U$ . On peut dès lors évaluer la surtension locale d'électrode  $\eta$  (équation (5)), et le taux volumique de génération électrochimique de courant  $j^{Li}$  (équation (3)); lequel est nécessaire pour la détermination des termes de création ( $I_{elt}$  dans l'équation (12) et  $N_{ion}$  dans l'équation (13)), et pour la condition aux limites du modèle de diffusion sphérique en surface des grains de matière active.

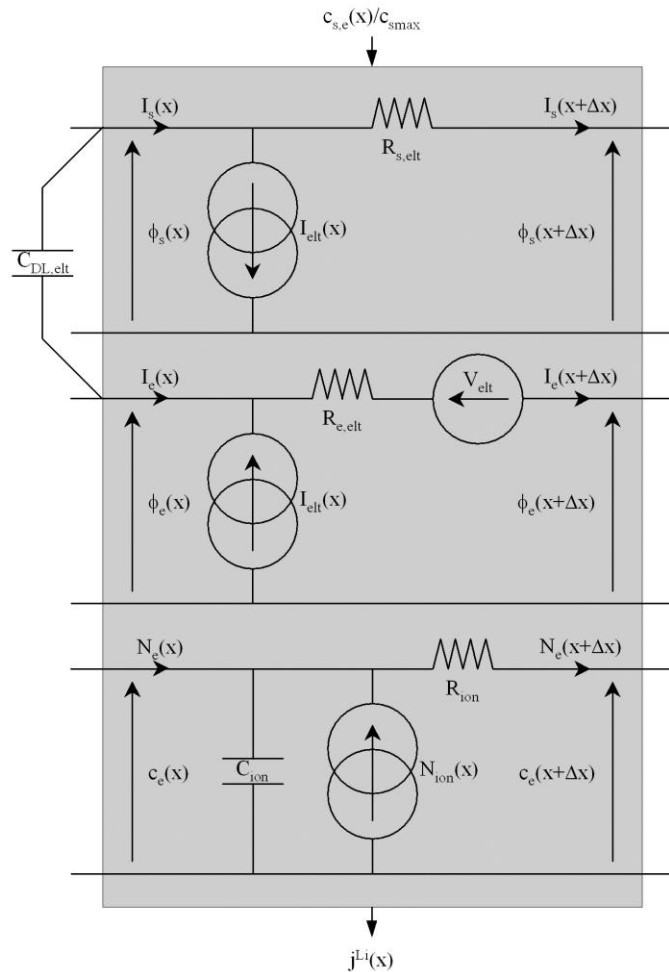


Fig.3. Circuit équivalent représentant le transport de charges et de matière dans un élément d'électrode ou de séparateur

Le transport de charges et de matière dans la cellule selon la direction  $x$  est décrit en associant un certain nombre de ces circuits en série (dix éléments par domaine, dans le modèle que nous avons programmé sous Saber<sup>®</sup>), et en appliquant au circuit résultant les conditions aux limites du Tableau 3. Ainsi, aux interfaces collecteur-électrode ( $x = 0$  et  $x = L_{cell}$ ), laisse-t-on ouverts les circuits de conduction ionique et de transport d'ions lithium, et impose-t-on le courant électronique ( $I_s = I_{cell}$ ). Aux interfaces séparateur-électrode ( $x = \delta_{neg}$  et  $x = L_{cell} - \delta_{pos}$ ), le circuit électronique est ouvert, et on impose la continuité pour  $I_e$  et  $N_e$ .

#### 4. EXEMPLES D'UTILISATION

Notre modèle étant implanté dans un logiciel de simulation des circuits électriques, il peut aisément être utilisé pour l'étude et la conception de systèmes électriques mettant en œuvre des batteries. En particulier, on peut de façon immédiate appliquer toutes sortes de contraintes en courant, étudier la mise en série et concevoir l'équilibrage, appréhender le comportement de la batterie en environnement électronique de puissance [9]. On peut également, c'est l'objet de ce qui suit, profiter de l'environnement analytique de l'outil de simulation pour réaliser des études spécifiques : études paramétriques, analyses de Monte-Carlo, spectroscopie d'impédance, ... Bref, toute chose qu'un code "éléments finis" tel que Comsol Multiphysics<sup>®</sup> permet difficilement de faire, au prix d'un temps de calcul prohibitif.

Notre modèle n'en reste pas moins local, et permet à ce titre d'étudier des effets locaux, comme le dépôt de lithium pouvant apparaître sur l'électrode négative en fin de charge, ou lors de charges rapides. Nous donnons ci-après quelques résultats de simulation, à valeur essentiellement qualitative, pour démontrer les possibilités offertes par notre modèle, en terme d'analyse des phénomènes, de conception, d'identification paramétrique et de diagnostic de l'état de santé. On trouvera dans les travaux de Smith et Wang [7] les valeurs de paramètres utilisées dans nos simulations. A noter que ces valeurs sont associées à une cellule 6 Ah.

##### 4.1. Dépôt de lithium en surface de l'électrode négative

Le dépôt de lithium sur l'électrode négative est un phénomène propre au régime de charge. Sous certaines conditions, du lithium métallique peut se former en surface de l'électrode, au détriment de la réaction d'insertion. Ce qui se traduit par une consommation de lithium cyclable (d'autant qu'une SEI se développe généralement rapidement sur le lithium déposé), et donc par une perte de capacité. Ce phénomène peut avoir deux origines.

La première, théoriquement et expérimentalement appréhendée dans [13], est la limitation par transfert de charge (CTL), apparaissant lorsque la tension de l'électrode négative devient localement inférieure au potentiel d'équilibre de la réaction électrochimique de dépôt de lithium. Cette limitation, favorisée par le fait que l'insertion du lithium dans le graphite se produit dans une fenêtre de potentiel ( $[0, 200 \text{ mV}]$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ) proche du potentiel thermodynamique du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , intervient aux forts régimes de charge et/ou à basse température, éventuellement dans des temps très courts (après

les quelques millisecondes du transitoire lié à la couche double électrique). Les principaux paramètres influant sur le dépôt de lithium par CTL sont ceux définissant la surtension interfaciale d'électrode, à savoir la densité de courant d'échange  $j_0$  et la densité de surface active  $a_s$ .

La seconde origine, qui fera l'objet de cette section, est la limitation par diffusion en phase solide (SDL), apparaissant lorsque la concentration en lithium en surface des grains de matière active,  $c_s(R_s)$ , atteint localement la concentration maximum en phase solide,  $c_{smax}$ . Cette limitation peut intervenir à régime moyen de charge, dans les temps longs, et évidemment à basse température. Le principal paramètre du dépôt de lithium par SDL est  $D_s$ , coefficient de diffusion du lithium en phase solide.

Nous nous proposons ci-après (Fig. 4) de tracer à l'aide de notre modèle, des abaques donnant l'état de charge (SOC) que l'on peut atteindre sans dépôt de lithium, en fonction du taux de courant de charge (courant rapporté à la capacité de la cellule, i.e. 6 Ah dans le cas traité), ce pour différentes valeurs du SOC initial. Le dépôt de lithium est "diagnostiqué" lorsque le taux d'insertion (rapport  $c_s/c_{smax}$ ) en surface des grains de matière active atteint la valeur 1 au niveau de l'interface entre l'électrode négative et le séparateur ( $x = \delta_{neg}$ ), localisation la plus critique vis-à-vis du dépôt de lithium. De fait, comme démontré dans les références [5] et [14], et l'on retrouve aisément ce résultat à l'aide du modèle de Newman, la réaction électrochimique a lieu préférentiellement aux interfaces électrode/séparateur, conséquence d'une conductivité électronique effective  $\sigma_{s,eff}$  supérieure à la conductivité ionique effective  $\sigma_{e,eff}$ . On constate, résultat somme toute assez peu intuitif, que plus la cellule est initialement chargée, plus on peut la charger rapidement. Dans le cas traité ici, l'avantage de notre approche analogique, par rapport à un modèle "éléments finis" implanté sous Comsol Multiphysics® par exemple, réside essentiellement dans le temps de calcul.

On peut pousser l'avantage à l'étude du dépôt de lithium dans des cas plus complexes, difficilement accessibles par un code éléments finis. Par exemple, Fig. 5, le cas d'éléments en série, avec une disparité sur les paramètres.

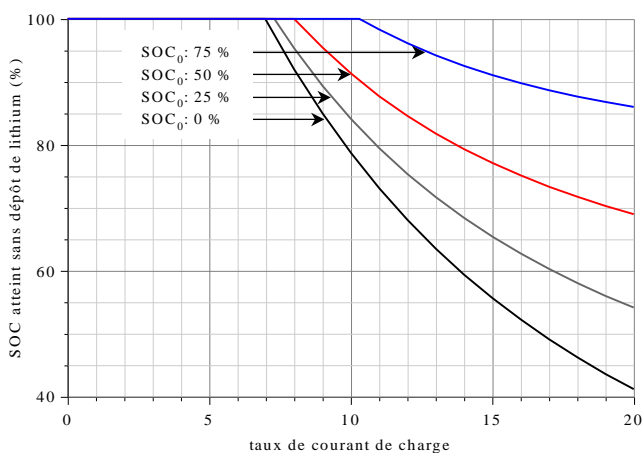


Fig.4. Abaques de dépôt de lithium : état de charge atteignable sans dépôt de lithium, en fonction du taux de courant de charge et pour différents états de charge initiaux

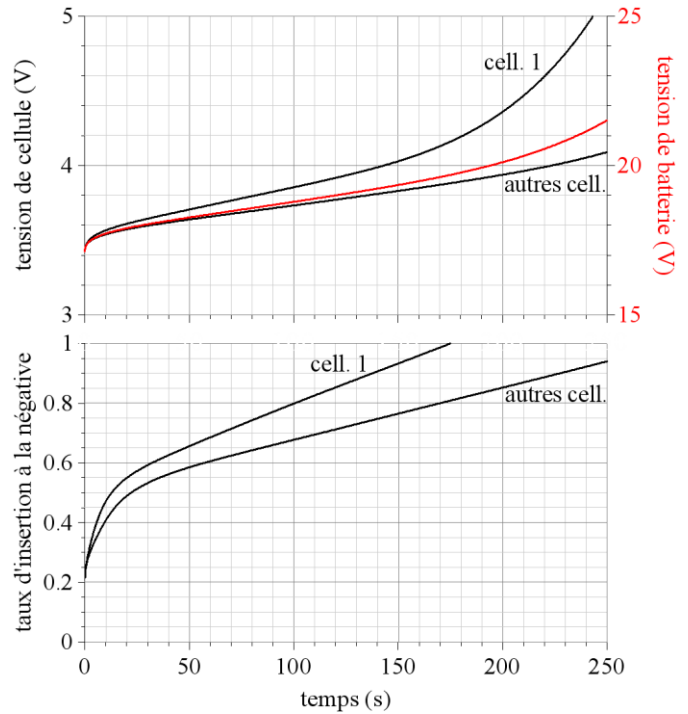


Fig.5. Simulation d'une charge complète à 10 C d'une batterie 6 Ah composée de cinq cellules en série (état de charge initial : 0 %, coefficients de diffusion solide de la cellule 1 :  $D_{s,neg} = (2 \times 10^{-16})/2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $D_{s,pos} = (3,7 \times 10^{-16})/2 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

Ci-dessus, donc, les courbes de tension et de taux d'insertion à la négative obtenues en simulation lors d'une charge complète à 10 C (soit donc 60 A) d'une batterie constituée de cinq cellules 6 Ah en série. Les cellules sont initialement au même état de charge, et ont les mêmes valeurs de paramètre, exception faite des coefficients de diffusion en phase solide de la cellule 1, supposés être deux fois inférieurs à ceux des autres cellules (par exemple, en raison d'une température plus froide). Les taux d'insertion sont comme précédemment évalués en surface des grains de matière active ( $r = R_s$ ), aux interfaces entre électrode négative et séparateur ( $x = \delta_{neg}$ ). On constate que la tension de la cellule 1 augmente plus rapidement que celle des autres cellules, en raison d'une diffusion en phase solide plus lente dans la cellule 1 que dans les autres cellules, et donc d'une concentration en lithium à la surface des grains de matière active de la cellule 1 plus élevée. Conséquence, la cellule 1 atteint sa tension nominale (environ 4 V) bien avant que la batterie n'atteigne la sienne (environ 20 V). On peut en outre prévoir, toujours avant cette limite des 20 V nominaux de la tension de batterie, un phénomène de dépôt de lithium sur la négative de la cellule 1. A travers cet exemple simple, on met en évidence, si besoin était, la nécessité d'une surveillance des tensions de cellule dans les associations série.

#### 4.2. Spectroscopie d'impédance

Notre approche de modélisation permet de déterminer aisément la réponse d'une formulation physique de type EDP à toute sollicitation, et en particulier la réponse harmonique du modèle. En d'autres termes, on peut sans difficulté aucune simuler une spectroscopie d'impédance, méthode de caractérisation et d'analyse grandement employée en électrochimie, notamment pour l'identification paramétrique

(résistance série dite "haute fréquence" ou "HF", résistance de transfert de charge, capacité de couche double) et pour l'estimation de l'état de santé des dispositifs électrochimiques.

La Fig. 6 propose ainsi des spectres d'impédance (exercice difficilement envisageable sous Comsol Multiphysics®), obtenu sur notre modèle implanté sous Saber® en utilisant l'outil d'analyse "petits signaux" de ce logiciel. Parties réelle et imaginaire des spectres présentés sont rapportées à la valeur de  $r_{HF}$ , résistance série "HF". Le spectre en noir a été simulé avec les paramètres de Smith et Wang [7]. On peut y observer le classique demi-cercle "HF" relatif à la couche double électrique et au transfert de charges, ainsi qu'à plus basse fréquence le phénomène de diffusion dans l'électrolyte. A noter, à titre qualitatif, que la capacité de couche double que l'on a coutume d'identifier expérimentalement par cette méthode de spectroscopie d'impédance, numériquement de 1,32 F sur l'exemple traité, se révèle bien inférieure à la capacité de couche double réelle du dispositif. Laquelle vaut 7 F, répartie en une capacité installée de 18,2 F à la négative, et de 11,4 F à la positive. On retrouve là évidemment les effets combinés de la porosité des électrodes, et de l'écart important entre les conductivités effectives des phases solides ( $58 \text{ S.m}^{-1}$  à la négative,  $5 \text{ S.m}^{-1}$  à la positive) et électrolytiques ( $0,12 \text{ S.m}^{-1}$ , tant à la négative qu'à la positive), qui font que seule une partie restreinte des électrodes au voisinage du séparateur est active aux fréquences considérées (voisines ici du kHz). En analysant les réponses harmoniques de chacune des électrodes (avec pour référence de potentiel le centre du séparateur), on peut évaluer cette portion à environ 23 % de la positive, et un peu moins de 15 % de la négative. Ceci, répétons-le, à titre qualitatif, d'autant que la discrétisation du problème selon la direction  $x$  en dix éléments par domaine n'est probablement pas suffisante pour être affirmatif sur les chiffres.

Le spectre en gris de la Fig. 6 a été simulé avec des valeurs moindres (par rapport aux valeurs de paramètres de Smith et Wang [7]) pour les densités de courant d'échange et les capacités de couche double électrique, comme observé sur les cellules ayant subi une réduction de surface active par vieillissement calendaire. Les deux spectres de la Fig. 6, illustration de l'utilisation de notre modèle comme outil de diagnostic, sont conformes, au moins qualitativement, à ceux de la Fig. 7, tracés expérimentalement sur une même cellule lithium-ion 6 Ah, neuve et après 7 années de stockage [15].

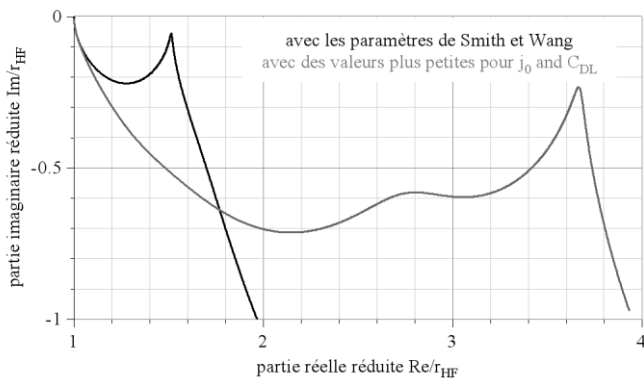


Fig.6. Spectres d'impédance simulés d'une cellule lithium-ion 6 Ah (état de charge : 100 %,  $C_{DL} = 0,2 \text{ F.m}^{-2}$ )

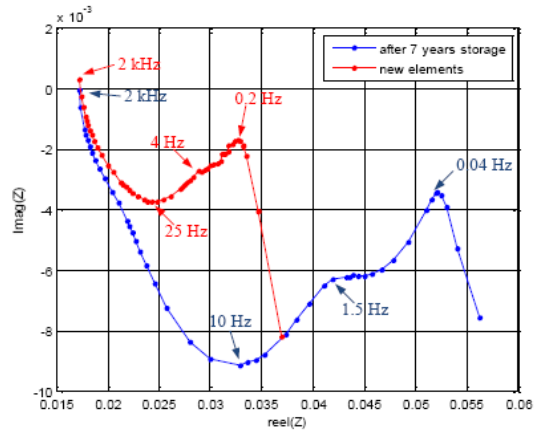


Fig.7. Spectres expérimentaux d'une cellule 6 Ah neuve et après vieillissement calendaire [15]

#### 4.3. Modélisation de la SEI

Dans les batteries lithium-ion, l'utilisation de solvants organiques permet d'accéder à des tensions plus élevées qu'en milieu aqueux. Cependant, les solvants utilisés ont une fenêtre de stabilité électrochimique insuffisante vis-à-vis de la réduction à l'électrode négative carbonée, à la surface de laquelle il se forme donc, lors de la première charge, une couche de passivation dite SEI (pour Solid-Electrolyte Interface, ou Solid-Electrolyte Interphase, selon les auteurs). Cette couche, dont la formation consomme certes du lithium cyclable et induit donc une perte de capacité, est néanmoins fondamentale au bon fonctionnement de la cellule lithium-ion. Elle joue de fait un rôle protecteur, d'une part contre l'exfoliation de l'électrode négative (intercalation du solvant entre les couches de graphène), et d'autre part contre la décomposition de l'électrolyte. Ce film, qui se comporte comme un électrolyte solide, autorise le transport des ions lithium et est électriquement isolant. Sa croissance au cours de la vie de l'accumulateur est un des phénomènes prépondérants dans le vieillissement de l'électrode négative.

Dans les références [4] et [7], Smith et Wang proposent de modéliser cette interface par une résistance spécifique additionnelle  $R_{SEI}$  (en  $\Omega.m^2$ ) modifiant l'expression de la surtension d'électrode, dans la formulation du taux volumique de génération électrochimique de courant  $j^{Li}$  :

$$\begin{cases} j^{Li}(x) = a_s \cdot j_0 \cdot \left( \exp\left(\alpha_o \frac{v(x)}{u_r}\right) - \exp\left(-\alpha_r \frac{v(x)}{u_r}\right) \right) \\ v(x) = \eta(x) - \frac{R_{SEI}}{a_s} \cdot j^{Li}(x) \end{cases} \quad (15)$$

Ce type de définition circulaire n'est pas directement autorisé par le logiciel "éléments finis" que nous utilisons pour l'implantation du modèle de batterie lithium-ion développé par Newman, en l'occurrence Comsol Multiphysics®. Son traitement est certes possible, notamment par le recours à une physique supplémentaire pour ce qui n'est somme toute qu'une basique loi d'Ohm, il reste néanmoins délicat. A l'inverse, avec notre approche analogique du modèle de Newman et son implantation sous Saber®, cette modélisation de la SEI ne pose

aucune difficulté de programmation, ni aucun problème de résolution.

La Fig. 8 présente des spectres d'impédance simulés avec les paramètres de Smith et Wang [7]. Le spectre en noir a été calculé sans SEI, et ceux en gris avec. Il est à noter que la résistance série "HF" de la cellule, qui est essentiellement due au transport des ions dans le séparateur (conséquence à nouveau de l'écart important entre les conductivités effectives électroniques et ioniques des électrodes, qui restreint à "haute fréquence" la zone active des électrodes au voisinage immédiat du séparateur), ne dépend pas de la résistance de SEI. Cette interface, par principe, n'affecte en effet que la résistance de transfert de charges, ce que l'on peut du reste observer sur la Fig. 7.

## 5. CONCLUSIONS

Dans cet article, nous avons en premier lieu rappelé les principes, équations et hypothèses attachés au modèle mathématique de batterie lithium-ion développé par Newman *et al.* [5] [6], et largement utilisé de nos jours. Nous avons introduit des descriptions pour la couche double électrique et l'interface SEI, et avons brièvement présenté notre formulation analogique (que l'on trouvera détaillée en référence [9]) du problème, pour une implantation de ce modèle aux EDP couplées dans un logiciel standard de simulation des systèmes électriques.

Nous avons ensuite présenté des résultats de simulation pour montrer et démontrer les avantages de notre approche de modélisation, comparativement à une méthode locale numérique de type "éléments finis", ou à une méthode globale de type "circuit équivalent". En particulier, nous avons "rapidement" obtenu des abaques relatifs au dépôt de lithium pour l'étude de la charge rapide. La mise en série de cellules, avec en filigrane la conception de systèmes de surveillance et d'équilibrage, a été abordée d'un point de vue local, ce qui est difficilement envisageable avec une méthode numérique classique.

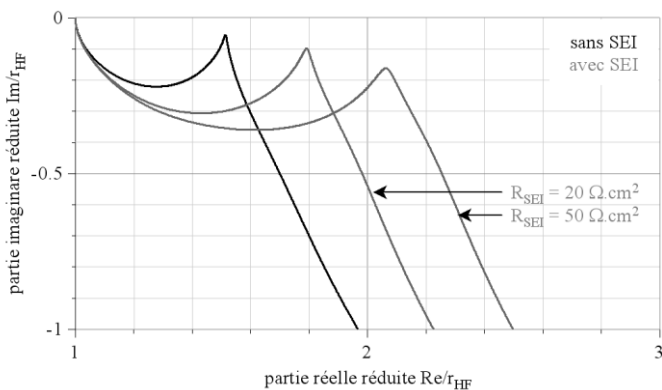


Fig.8. Spectres d'impédance simulés d'une cellule lithium-ion 6 Ah sans (en noir) ou avec (en gris) prise en compte de la SEI (état de charge : 100 %,  $C_{DL} = 0,2 \text{ F.m}^{-2}$ )

De même, nous avons aisément réalisé, à titre qualitatif et démonstratif, des analyses basées sur la spectroscopie d'impédance électrochimique, couramment utilisée par ailleurs pour l'identification paramétrique et le diagnostic de l'état de santé des dispositifs électrochimiques. La modélisation de la SEI, enfin, par une résistance additionnelle n'a posé aucun problème de définition circulaire.

De façon évidente, et contrairement à un modèle utilisant un logiciel spécifique mettant en œuvre la méthode des éléments finis, notre méthode de modélisation autorise tout type de formes d'onde pour le courant de cellule, d'études paramétriques, d'études "systèmes" (association d'une batterie avec un convertisseur électronique de puissance [9]), et le diagnostic en ligne de l'état de santé des batteries lithium-ion.

## 6. REFERENCES

- [1] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy - Emphasizing solid materials and system", John Wiley and Sons Editions, 1987.
- [2] T. A. Jossen, "Fundamentals of battery dynamics", Journal of Power Sources, vol. 154, no. 2, pp. 530-538, March 2006.
- [3] M. Urbain, M. Hinaje, S. Raël, B. Davat, P. Desprez, "Energetical modeling of lithium-ion batteries including electrode porosity effects", IEEE Transactions on Energy Conversion, vol. 25, n° 3, pp. 862-872, September 2010.
- [4] K. Smith, C.-Y. Wang, "Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles", Journal of Power Sources, vol. 161, no. 1, pp. 628-639, October 2006.
- [5] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, "Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell", Journal of the Electrochemical Society, vol. 140, no. 6, pp. 1526-1533, June 1993.
- [6] T. F. Fuller, M. Doyle, J. Newman, "Simulation and optimization of the dual lithium ion insertion cell", Journal of the Electrochemical Society, vol. 141, no. 1, pp. 1-10, January 1994.
- [7] K. Smith, C.-Y. Wang, "Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles", Journal of Power Sources, vol. 160, no. 1, pp. 662-673, September 2006.
- [8] G.-A. Nazri, G. Pistoia, Lithium batteries: science and technology, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2004.
- [9] S. Raël, M. Hinaje, "Using electrical analogy to describe mass and charge transport in lithium-ion batteries", Journal of Power Sources, vol. 222, n° 1, pp. 112-122, January 2013.
- [10] R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, Edition Wiley, Second Edition, New York, 2002.
- [11] N. Legrand, S. Raël, B. Knosp, M. Hinaje, P. Desprez, F. Lapique, "Including double-layer capacitance in lithium-ion battery mathematical models", Journal of Power Sources, vol. 251, n° 1, pp. 370-378, April 2014.
- [12] N. Legrand, "Modèle multiphysique et méthodes d'analyse in-situ, non destructives, qualitatives et quantitatives de diverses sources de vieillissement d'accumulateurs lithium-ion", thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, Nancy, Novembre 2013.
- [13] N. Legrand, B. Knosp, P. Desprez, F. Lapique, S. Raël, "Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling", Journal of Power Sources, vol. 245, n° 1, pp. 208-216, January 2014.
- [14] J. Newman, K. E. Thomas-Alyea, Electrochemical systems, third edition, John Wiley and Sons, New York, 2004.
- [15] H. Renaudineau, "Hybrid renewable energy sourced system - Energy management & self-diagnosis", PhD thesis, Université de Lorraine, France, October 2013.