

Modèle pour le pilotage de la charge au plus juste des batteries Li-ion.

Karrick Mergo-Mbeya, Christophe Forgez, Guy Friedrich, Nicolas Damay.

Alliance Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne, CNRS, FRE 2012 Roberval,

Centre de recherche Royallieu, CS 60319, 60203 Compiègne Cedex, France.

RESUME – Sur base d’une modélisation par circuit électrique équivalent, nous avons mis en place une démarche non invasive pour étudier la charge rapide des batteries Li-ion au regard de la réaction indésirable de dépôt de lithium métal (*lithium plating*). L’étude est réalisée sur une cellule LiFePO₄/graphites à 2,3 Ah. Les résultats obtenus montrent que la cellule peut être chargée avec des courants de charge très élevés sans que cette réaction indésirable soit déclenchée. Par exemple à 0 °C, entre 10% et 100% de SoC de la cellule, le courant de charge varie de 4C à 1,6C vs. 1C de la charge classique du fabricant.

Mots-clés – Batterie lithium-ion, charge rapide, lithium plating, dépôt de lithium métal, électrode graphite.

1. INTRODUCTION

Le fabricant de batterie fixe les limites de charge, (en courant, température et tension), de manière à préserver une marge de sécurité trop importante, ce qui par conséquent conduit à des charges trop lentes (au moins 1 heure pour une charge continue à 1C). Pour réduire la durée de charge, il devient nécessaire de repousser cette marge de sécurité à une limite convenable. Pour y arriver, le préalable consiste à maîtriser les mécanismes limitant de recharge des batteries Li-ion à forts courants. Ici, nous nous intéressons à la réaction de dépôt de lithium métal (RDLM ou *lithium plating*) dont la survenance à l’intérieur de la batterie Li-ion conduit à la perte de capacité de la batterie et peut même mettre à défaut la sécurité de la batterie (avec un court-circuit interne, au pire des cas, un emballement thermique) [1].

Classiquement, pour parvenir à la maîtrise de la RDLM par la modélisation, on utilise des modèles électrochimiques dont le paramétrage nécessite d’ouvrir la cellule pour mesurer certains paramètres physico-chimiques ou géométriques [2]. Or, pour des applications embarquées, l’usage des méthodes non invasives est privilégié. En ce sens, nous avons recouru à une modélisation phénoménologique (circuit électrique équivalent), avec une démarche expérimentale non invasive pour déterminer les courants de charge rapide qui évite le déclenchement de cette réaction indésirable.

Notre étude est réalisée sur une cellule cylindrique 22650 de 2,3 Ah, constituée d’électrode positive (PE) LiFePO₄ et d’électrode négative (NE) graphite. Les hypothèses de construction du modèle, la démarche du paramétrage de ce dernier et les résultats obtenus sont brièvement décrits dans la suite de ce document. Une description plus complète sera présentée dans l’article final.

2. MÉTHODOLOGIE DE LA MODÉLISATION POUR LA CHARGE AU PLUS JUSTE

2.1. Construction du modèle

Au cours de charge des batteries Li-ion à forts courants ou à basses températures, la RDLM devient possible lorsque le potentiel de l’électrode négative (NE) graphite devient inférieur ou égal au potentiel d’équilibre de la réaction d’oxydoréduction du couple Li^+/Li^0 . Ce potentiel d’équilibre est égal à 0 V par rapport au couple Li^+/Li^0 . Derrière la survenance de la RDLM, les trois phénomènes qui entrent en compte sont: (i) le potentiel d’équilibre de l’électrode graphite (OCP_{NE}). En ef-

fet, le potentiel d’équilibre de l’électrode graphite est compris dans l’intervalle [0-0,22] V vs. Li^+/Li^0 , ce qui implique que la marge de surtension vis-à-vis de l’activation de la RDLM est intrinsèquement faible. Cette marge de surtension est d’autant plus petite que l’état de charge de la batterie est élevé. (ii) La limitation du processus de transfert de charge (TC) et (iii) la limitation du processus de diffusion solide (DS) [2]. Durant la charge, ces processus vont donc contrôler la marge de surtension de cette électrode par rapport à la survenance de la RDLM.

De ces considérations, le courant de charge au plus juste (I_{CPJ}) de la batterie se définit comme étant le courant auquel les surtensions de transfert de charge et diffusion solide de l’électrode graphite annulent le potentiel d’équilibre de cette électrode. Le circuit électrique équivalent (CEE) de la NE graphite qui traduit cette définition est montré sur la figure 1. $V_{TC,NE}$ et $R_{DS,NE}$ représentent respectivement la surten-

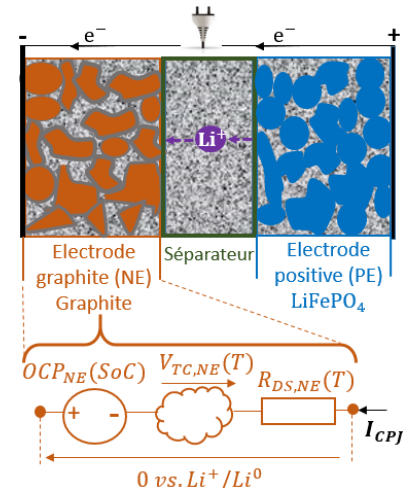


Figure 1. Schéma électrique équivalent de l’électrode négative pour piloter la charge au plus juste (CPJ) de la batterie.

sion de transfert de charge et la résistance de diffusion solide de l’électrode graphite. $V_{TC,NE}$ dépend de la température et du courant selon la loi de Butler-Volmer, ce qui explique sa représentation avec le nuage dans le CEE sur la figure 1. $R_{DS,NE}$ ne dépend que de la température. OCP_{NE} est la seule grandeur qui dépend du SoC de la batterie.

2.2. Détermination du courant de charge au plus juste

La détermination du courant I_{CPJ} repose sur l’identification de OCP_{NE} , $V_{TC,NE}$ et $R_{DS,NE}$. L’ OCP_{NE} a été préalablement identifié (Figure 2.a), dans une étude précédente [3]. Quant à $V_{TC,NE}$ et $R_{DS,NE}$, ces derniers sont respectivement contenus dans la surtension de transfert de charge et la résistance de diffusion de l’ensemble de la cellule. On notera V_{TC} la surtension de transfert de charge de l’ensemble de la cellule et R_D la résistance de diffusion de l’ensemble de la cellule. Il est à noter que dans V_{TC} , la contribution de l’électrode LiFePO₄ est également présente. R_D regroupe les résistances de diffusion solide et de diffusion liquide de deux électrodes. Les figures 2.b et 2.c montrent la surtension V_{TC} et la résistance R_D , lesquelles sont obtenues en exploitant les mesures de la cel-

lule issues de tests GITT (*Galvanostatic Intermittent Titration Technique*) à différents courants et différentes températures et d'EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) à différentes températures.

D'une part, dans [4], Illig *et al.* ont montré que le transfert de charge de leur cellule LiFePO₄/graphite était dominé par la contribution l'électrode graphite et, d'autre part, les nombreuses études de Jow *et al.* [5, 6] et celle de Abe *et al.* [7] tendent à confirmer la prédominance de transfert de charge de l'électrode graphite dans les batteries Li-ion à cause de la SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Sur la base de ces études, nous avons fait l'hypothèse suivante: $V_{TC,NE} \simeq V_{TC}$.

Pour $R_{DS,NE}$, nous avons considéré que ce dernier est relié à R_D comme suit :

$$R_{DS,NE} = \beta R_D. \quad (1)$$

avec, $0 \leq \beta \leq 1$. L'identification de β s'impose pour extraire la contribution de l'électrode graphite dans R_D . Pour cela, l'idée consiste à ce qui suit: (i) connaissant $V_{TC,NE}$, on calcule I_{CPJ} en variant β de 0 à 1, avec une incrémentation de 0,1. (ii) Ensuite, on réalise des tests expérimentaux de déclenchement de la RDLM avec ces courants calculés. De cette manière, la valeur minimale de β dont le test expérimental n'aboutit pas au déclenchement de la RDLM définira la part de $R_{DS,NE}$ dans R_D .

Pour travailler avec des courants calculés constants, les tests de déclenchement de la RDLM doivent-être réalisés sur une zone de SoC où l' OCP_{NE} est constant. Le choix est fait sur la zone où l' $OCP_{NE}=0,12$ V (Figure 2.a). Puisque la RDLM est facilitée à froid avec des forts courants de charge, nous avons choisi de réaliser ces tests à 0 °C.

Il est à noter que la confirmation du déclenchement de la RDLM se base sur l'identification de la signature de perte du lithium cyclable de la cellule avec l'analyse de la tension différentielle. Cet aspect sera amplement détaillé dans l'article final.

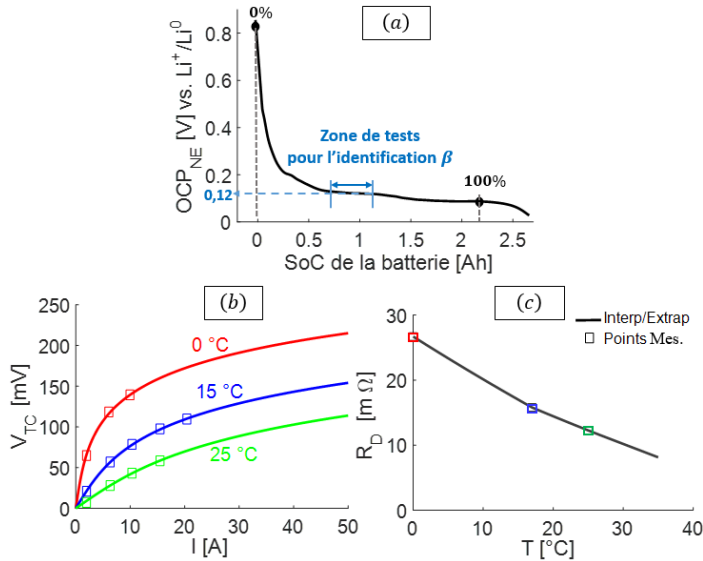


Figure 2. (a) Courbe d' OCP_{NE} vs. Li^+/Li^0 en fonction du SoC de la cellule. (b) Surtensions de transfert de charge de l'ensemble de la cellule en fonction du courant de charge à 0, 15 et 25 °C. (c) Résistance de diffusion de l'ensemble de la cellule en fonction de la température.

2.3. Résultats et discussions

En procédant tel que décrit précédemment, nous avons pu cerner un domaine réduit d'appartenance de β , soit [0-0,1]. Puisque, ces valeurs supérieure et inférieure de β sont très proches, nous avons donc considéré $\beta=0,1$ afin d'estimer le courant I_{CPJ} . La figure 3 montre les profils de courant I_{CPJ} calculés à 0, 15 et 25 °C. Ces résultats montrent que les niveaux de courant obtenus en fonction du SoC sont très élevés. Noter qu'à des bas SoC (zone encadrée sur la figure 3), nous pensons que l'incertitude sur les valeurs de courant est très élevée du fait de la non-prise en compte de la dépendance en SoC du transfert de charge et de la diffusion solide.

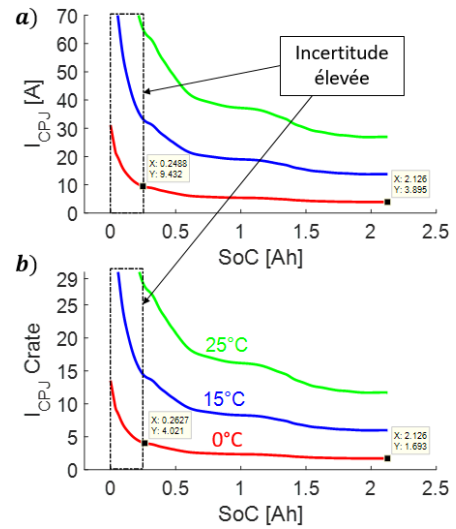


Figure 3. Courant acceptable pour éviter la RDLM: (a) en Ampère et (b) en Crate.

Plus la température est élevée, plus le courant de charge devient important. Les niveaux de courant à 25 °C suggèrent que l'élévation de température risque d'apparaître comme le mécanisme limitant durant la charge à des températures initialement élevées.

3. CONCLUSIONS ET TRAVAUX EN COURS

Nous avons étudié la charge rapide des batteries Li-ion au regard de la réaction indésirable de dépôt de lithium métal sur l'électrode graphite. Ceci à l'aide d'un modèle simplifié représentant le fonctionnement électrique et le comportement électrochimique de l'électrode négative graphite des batteries Li-ion. Le modèle conduit à des courants de charge élevés, lesquels s'adaptent à la température et à l'état de charge de la batterie.

Actuellement, nous travaillons sur la validation du protocole de recharge qui découle de cette étude. Nous espérons pouvoir réaliser cela dans le délai pour appréhender les aspects positifs et négatifs liés à l'application de ce protocole afin de les aborder dans l'article final.

4. REMERCIEMENTS

Nous remercions le ministère de l'Éducation Nationale de la France et la région des Hauts-de-France pour le financement de ces travaux de recherche en thèse.

5. RÉFÉRENCES

- [1] T. Waldmann, B.-I. Hogg, and M. Wohlfahrt-Mehrens, « Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—A review », *J. Power Sources*, vol. 384, p. 107–124, 2018.
- [2] 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 », *J. Power Sources*, vol. 245, p. 208–216, 2014.
- [3] K. Mergo-Mbeya, N. Damay, G. Friedrich, C. Forgez, M. Juston, « Off-line method of the separation of the electrodes equilibrium state of the Li-ion batteries », *ELECTRIMACS 2019 - Salerno, Italy*, 21st-23rd May 2019.
- [4] J. Illig, J. P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, « Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells », *J. Power Sources*, vol. 239, p. 670–679, 2013.
- [5] T. R. Jow, M. B. Marx, and J. L. Allen, « Distinguishing Li^+ Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, A604–A612, 2012.
- [6] T. R. Jow, S. A. Delp, J. L. Allen, J.-P. Jones, M. C. Smart, « Factors Limiting Li^+ Charge Transfer Kinetics in Li-Ion Batteries », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, A361–A367, 2018.
- [7] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, « Solvated Li-Ion Transfer at Interface Between Graphite and Electrolyte », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, A1120–A1123, 2004.