

Validation expérimentale d'un modèle de vieillissement de batterie lithium-ion

par

Enric LACHANCE

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DE LA MAÎTRISE
AVEC MÉMOIRE EN GÉNIE ÉLECTRIQUE
M. Sc. A.

MONTRÉAL, LE 11 DÉCEMBRE 2018

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Enric Lachance, 2018



Cette licence [Creative Commons](#) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Louis-A Dessaint, directeur de mémoire
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Kamal Al-Haddad président du jury
Département de génie électrique à l'École de technologie supérieure

M. Souleman Njoya Motapon, examinateur externe
Xzeres Wind

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 7 DÉCEMBRE 2018

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

Validation expérimentale d'un modèle de vieillissement de batterie lithium-ion

Enric LACHANCE

RÉSUMÉ

Le stockage de l'énergie électrique est un enjeu important pour la mise en œuvre d'un projet énergétique propre. Par sa grande densité de stockage électrique, la technologie des batteries au lithium est habituellement favorisée. La faisabilité d'un projet utilisant des accumulateurs au lithium prend en considération le dimensionnement nécessaire, les conditions d'opération et l'usure des composantes. Pour ce faire, les concepteurs doivent être munis d'outils de modélisation simulant les paramètres dynamiques des batteries. Un système d'analyse prenant en compte l'usure et les conditions de fonctionnement doit être pris en compte pour le stockage électrique viable à long terme.

Les modèles de simulations électrochimiques et physiques sont complexes à résoudre et nécessitent de nombreux paramètres internes des cellules chimiques. Pour contrer ces difficultés, un modèle électrique de vieillissement des batteries au lithium a été développé. Cet outil simple permet de modéliser le vieillissement en plus de l'évolution des paramètres des piles. Ce document porte sur la validation expérimentale du modèle de vieillissement de batterie au lithium-ion.

Un protocole de vieillissement est établi pour obtenir les paramètres nécessaires à la validation du simulateur. L'usure accélérée des batteries se fait à deux températures et à plusieurs taux de recharges et de décharges sur cinq piles LiFePO₄ et sur cinq piles LiNiMnCoO₂. L'identification des paramètres a nécessité de 40 jours à 6 mois d'essais en laboratoire pour la pile LFP et en 1 mois pour la pile NMC. Ces résultats expérimentaux sont ensuite comparés aux sorties du modèle de vieillissement pour en vérifier sa capacité de prédiction jusqu'à la fin de vie des piles (10 à 20 % de perte de capacité).

La validation a démontré que le modèle fournit des résultats dans une marge d'erreur relative de moins de 2 % lorsqu'il est comparé aux essais expérimentaux. De plus, le modèle de vieillissement proposé est comparé au modèle Ah-throughput. Les résultats obtenus montrent une meilleure précision du modèle proposé face à la méthode Ah-throughput au niveau du DOD et du taux de recharge.

Mots clés : Validation expérimentale, batterie, lithium-ion, vieillissement, modélisation.

Experimental Validation of a Generic Cycle Aging Model for Lithium-Ion Batteries

Enric LACHANCE

ABSTRACT

The storage of electrical energy is an important issue for the implementation of a clean energy project. Because of its high electrical storage density, lithium battery technology is usually favoured. The feasibility of a project using lithium batteries must consider the necessary dimensioning, the operating conditions and the aging of the components. To do this, designers must be equipped with modelling tools that simulate the dynamic parameters of the batteries. An analysis system that considers wear and operating conditions should be considered for long-term viable electrical storage.

Electro-chemical and physical simulation models are complex to solve and they require many internal parameters from the chemical cells. To counter these difficulties, an electric cycle-aging of lithium batteries has been developed. This simple tool can model aging in addition to the evolution of the battery's parameters based on equivalent cycle counting. This document focuses on the experimental validation of this generic aging model.

An aging protocol is established to obtain the necessary parameters for the simulator. This procedure causes the batteries to age at three temperatures and at several charging and discharging rates on five LiFePO₄ cells and five LiNiMnCoO₂ cells. Parameter identification required 40 days to 6 months of laboratory tests for the LFP battery and 1 month for the NMC battery. These experimental results are then compared to the outputs of the aging model to check its predictive capacity until the end of battery life (10 to 20% loss of capacity).

The validation has shown that the simulation results are within a margin of error of less than 2% compared to experimental trials. Furthermore, the proposed aging model is compared to the Ah-throughput model. The results obtained show a better accuracy of the proposed model against the Ah-throughput method to the variation of the DOD and the charging rate.

Keywords: Aging model, Lithium-ion battery, Experimental validation

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	5
1.1 Introduction.....	5
1.2 Principe chimique des piles	6
1.2.1 Anodes	7
1.2.2 Cathodes.....	8
1.3 Mécanisme de vieillissement d'une pile	9
1.3.1 Influence de la température sur le vieillissement.....	11
1.4 Modèle de vieillissement AH-throughput.....	12
1.5 Conclusion	14
CHAPITRE 2 MODÈLE DE VIEILLISSEMENT DES PILES AU LITHIUM	15
2.1 Introduction.....	15
2.2 Modèle de Shepherd modifié	16
2.2.1 Limitations et hypothèses du modèle électrique	17
2.2.2 Extraction des paramètres pour le modèle de Shepherd modifié.....	18
2.2.3 Validation du modèle de Shepherd modifié.....	19
2.3 Modèle thermique	20
2.3.1 Améliorations et limitations du modèle thermique.....	23
2.3.2 Extraction des paramètres pour le modèle thermique.....	23
2.3.3 Validation du modèle thermique.....	24
2.4 Modèle de vieillissement proposé.....	25
2.4.1 Estimation des paramètres du modèle.....	30
2.4.2 Limitations du modèle vieillissement	32
2.5 Conclusion	33
CHAPITRE 3 MÉTHODE DE VALIDATION EXPÉRIMENTALE DES PILES	35
3.1 Introduction.....	35
3.2 Protocole de test.....	35
3.2.1 Protocole d'essais du modèle Ah-throughput	37
3.3 Montage expérimental	38
3.4 Méthode de validation avec le modèle de vieillissement.....	39
3.5 Conclusion	41
CHAPITRE 4 VALIDATION EXPÉRIMENTALE DES PILES AU LITHIUM.....	43
4.1 Introduction.....	43
4.2 Analyse des résultats de la pile LFP	43
4.3 Analyse des résultats de la pile NMC	49
4.4 Analyse du modèle AH-throughput avec nos essais expérimentaux	55
4.5 Discussion	66

4.6	Conclusion	67
CONCLUSION.....		69
ANNEXE I	Fiche technique de l'appareil de cyclage	71
BIBLIOGRAPHIE.....		73

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 3.1	Plan de vieillissement des piles A123 (LFP)
Tableau 3.2	36 Plan de vieillissement des piles NMC
Tableau 4.1	49 Les paramètres obtenus avec le modèle pour la chimie LFP.....
Tableau 4.2	55 Les paramètres obtenus avec le modèle pour la chimie NMC.....

LISTE DES FIGURES

	Page	
Figure 0.1	Capacité volumétrique (Wh/L) et capacité massique (Wh/kg) selon le type de batterie. Tirée de Väyrynen (2012).....	2
Figure 0.2	Représentation d'une pile au lithium-ion constitué de la cathode, l'anode et l'électrolyte. L'échange ionique se fait dans l'électrolyte au travers du séparateur. Le transfert électronique transite entre les 2 électrodes par le circuit électrique externe.	3
Figure 1.1	Liste de différentes électrodes utilisées pour la confection de piles au lithium. Les caractéristiques qualitatives, la capacité électronique par unité de masse et la différence de potentiel sont représentées pour chaque chimie distincte.....	7
Figure 1.2	Différentes structures cristallines des cathodes : a) structure en couche (NMC), b) structure en groupe du spinelle (LMO) et c) structure olivine (LFP).	9
Figure 1.3	Illustration de la composition de la couche SEI à la surface de l'anode au graphite d'une pile au li-ION	10
Figure 1.4	Illustre la variation du volume de l'anode durant le processus d'intercalation en recharge.....	11
Figure 2.1	Bloc de simulation d'une pile dans le logiciel Simulink™	15
Figure 2.2	Le modèle de Shepherd modifié schématisé pour la simulation.....	16
Figure 2.3	Exemple typique d'une courbe de décharge d'une pile fournit par le manufacturier. Cette courbe permet de déterminer les points d'opération pour utiliser le modèle.	18
Figure 2.4	Courbes de recharge et décharge dynamique d'une pile au lithium-ion.....	20
Figure 2.5	Le modèle thermique constitué du modèle de Shepherd modifié (Block A) augmenté des blocs de calcul des paramètres thermiques de la pile.	21

Figure 2.6	Courbes de décharge en courant continu de la pile pour deux températures d'utilisation T_2 et T_a nominale. Les 8 points d'opérations recherchés sont représentés sur les courbes.....	24
Figure 2.7	Graphique des erreurs relatives entre la simulation et les résultats expérimentaux pour différentes températures d'opération. Les graphiques de gauche pour les essais en décharge et graphique de droite pour les recharge.....	25
Figure 2.8	Le modèle de vieillissement ajoute un bloc de simulation du vieillissement au modèle thermique. Tirée de Njoya M. (2018).	26
Figure 2.9	Représentation du DOD et du courant moyen de la pile dérivé du SOC.....	27
Figure 2.10	Exemple du nombre maximal de cycles (N_c) possible pour différente conditions d'opération.....	29
Figure 2.11	Courbes de vieillissements typiques obtenues sur une fiche technique.....	31
Figure 3.1	Séquence de cyclage pour le vieillissement d'une cellule au lithium.....	37
Figure 3.2	Le modèle de vieillissement des piles AH-throughput dans Simulink TM	38
Figure 3.3	Schéma du montage expérimental.....	39
Figure 3.4	Interface Simulink du modèle de vieillissement.....	40
Figure 4.1	La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 2 C et recharge 1 C. Le point N_2 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.....	44
Figure 4.2	La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 2 C et recharge 1,5 C. Le point N_3 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.....	45
Figure 4.3	La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 3 C et	

recharge 1 C. Le point N ₄ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	46
Figure 4.4	
La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 40 °C, DOD de 100 %, décharge 3 C et recharge 1 C. Le point N ₅ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	47
Figure 4.5	
La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 25 %, décharge 2 C et recharge 1,5 C. Le point N ₁ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	48
Figure 4.6	
La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. Le point N ₂ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	50
Figure 4.7	
La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 1,5 C. Le point N ₃ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	51
Figure 4.8	
La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 1,5 C et recharge 0,8 C. Le point N ₄ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	52
Figure 4.9	
La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 45 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. Le point N ₅ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation.	53

Figure 4.10	La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 25 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. Le point N ₁ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La 2 ^e courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation	54
-------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CV	Constant Voltage
CC	Constant Current
CC-CV	Constant Current to Constant Voltage
LFP	LiFePO ₄
NMC	LiNiMnCoO ₂
DOD	Depth Of Discharge
SEI	Solid Electrolyte Interface
NCA	LiNiCoAlO ₂
LTO	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
SOC	State of charge
BOL	Beginning of life
EOL	End of life
NiMH	Nickel metal hydride battery
NiCad	Nickel cadmium battery

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Q	Capacité de la batterie (Ah)
Q_{EOL}	Capacité de la batterie en fin de vie (Ah)
Q_{BOL}	Capacité de la batterie au début de sa vie utile (Ah)
R	Résistance interne de la batterie (Ω)
R_{EOL}	Résistance interne de la batterie en fin de vie (Ω)
R_{BOL}	Résistance interne de la batterie au début de sa vie utile (Ω)
I_c	Courant de recharge de la batterie (A)
I_d	Courant de décharge de la batterie (A)
N	Nombre de cycle effectué par la batterie (cycles)
C	Taux de recharge ou décharge de la batterie (Ah)
E_0	Tension à l'équilibre (V)
I_{c_ave}	Courant de recharge moyen de la batterie (A)
I_{d_ave}	Courant de décharge moyen de la batterie (A)
ξ	Le facteur exponentiel du DOD
θ	Le facteur exponentiel du vieillissement
γ_1	Facteur exponentiel de décharge
γ_2	Facteur exponentiel de recharge
R_g	Constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

INTRODUCTION

La consommation mondiale d'énergie dépend en majorité de l'exploitation des carburants fossiles (BP (2017)). Dans une dynamique de développement durable, il est nécessaire de diminuer notre dépendance à ces ressources énergétiques polluantes non renouvelables tels que le pétrole et le charbon. Certaines solutions de remplacement renouvelables sont offertes comme les panneaux photovoltaïques et les éoliennes. Malheureusement, ces sources de générations électriques propres dépendent des conditions environnementales externes comme l'ensoleillement et le vent. Elles produisent donc de l'énergie de façon intermittente. Afin d'assurer une continuité de l'approvisionnement électrique, il faut emmagasiner l'énergie pour contrer les périodes creuses de production. De plus, il est possible d'optimiser la distribution et la consommation d'énergie électrique à l'aide des réseaux intelligents. Ceux-ci gèrent les ressources disponibles en fonction de la production et de la consommation actuelle et prévue.

Cependant, toutes ces technologies sont limitées par les procédés de stockage énergétique actuels. Sur le plan purement électrique, il existe deux méthodes de stockage : l'accumulation sous forme de champ électrique dans un condensateur et le stockage chimique dans des piles. Une pile est une cellule électrochimique dans laquelle des électrons sont accumulés par un procédé chimique d'oxydoréduction. Cette réaction chimique transforme l'énergie de ses ions actifs en énergie électrique par échange d'électrons. Les piles au lithium-ion constituent une technologie de stockage électrique populaire grâce à leur grande densité énergétique et leur performance de cyclage (Choi et al. (2011)).

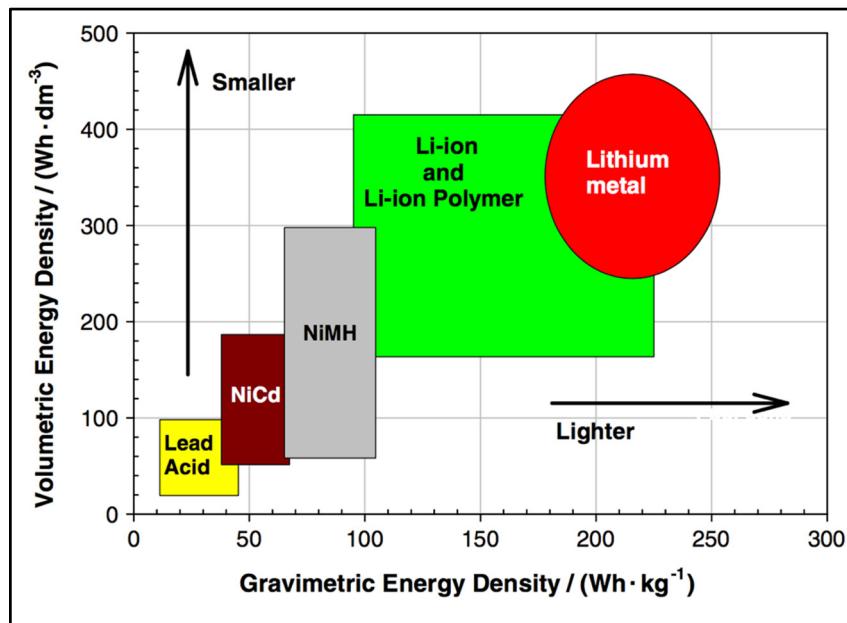


Figure 0.1 Capacité volumétrique (Wh/L) et capacité massique

(Wh/kg) selon le type de batterie

Tiré de Väyrynen (2012)

Cette technologie est utilisée dans les véhicules électriques, les appareils électriques portatifs, le stockage des systèmes d'énergies renouvelables et les réseaux intelligents. Effectivement, la durée de vie des accumulateurs au lithium-ion influence la viabilité économique et écologique à long terme de cette technologie.

Une pile au lithium-ion est constituée de trois parties importantes : une cathode, une anode et un électrolyte. Comme il est illustré à la figure 0.2, en décharge, les ions actifs de lithium et les électrons naviguent de l'anode vers la cathode. Les ions transitent dans l'électrolyte au travers d'un séparateur. Les électrons se déplacent dans le circuit électrique jusqu'au collecteur de la cathode. En recharge, le processus se déroule de manière inverse.

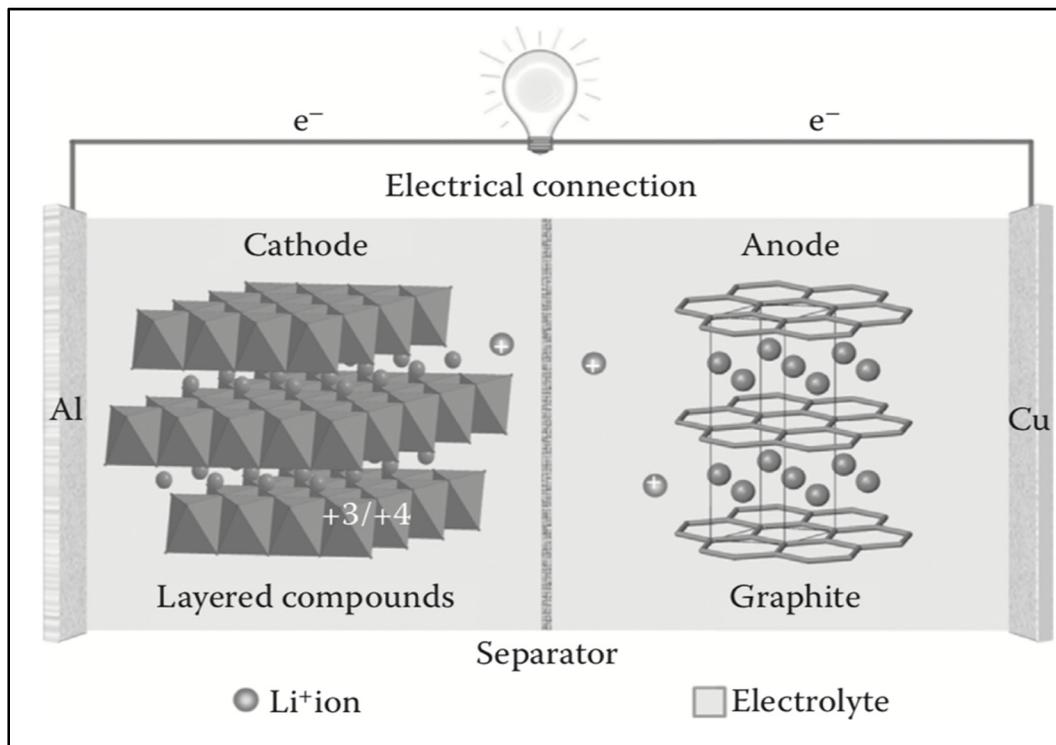


Figure 0.2 Représentation d'une pile au lithium-ion constituée de la cathode, l'anode et l'électrolyte. L'échange ionique se fait dans l'électrolyte au travers du séparateur. Le transfert électronique transite entre les deux électrodes par le circuit électrique externe
Tiré de Choi et al. (2011)

Malheureusement, les recharges et les décharges occasionnées par l'utilisation des piles diminuent graduellement la capacité énergétique totale de la cellule électrochimique. Ce processus de vieillissement est inévitable. Ce problème doit être pris en compte lors de la conception d'un réseau de stockage électrique. Pour évaluer la vie utile des accumulateurs dans un projet, les concepteurs ont besoin d'outils de modélisation. Les modèles expérimentaux et électrochimiques de simulation du vieillissement des piles sont souvent très complexes à résoudre et nécessitent une quantité importante de données difficilement accessibles. Lors d'une étude de faisabilité d'un projet utilisant des batteries, on ne souhaite pas mobiliser des quantités considérables de ressources pour la cueillette de données et la puissance de calculs. Un modèle électrique de vieillissement des piles moins lourd a donc été proposé dans ce document. Ce modèle permet de déterminer la perte de capacité en fonction du nombre de cycles de vieillissement équivalents de la batterie en utilisant seulement les

paramètres de la fiche technique du fabricant (Njoya M.2018). L'objectif de ce travail est de valider, de façon expérimentale, la conformité du modèle électrique de vieillissement pour les cellules au lithium de type LiFeP04 et NMC en prenant en compte les effets de la température, du courant et de la résistance interne sur son rendement. Si nécessaire, des modifications seront apportées au modèle de vieillissement à partir des résultats expérimentaux.

Pour effectuer ce travail, la structure suivante a été utilisée. Premièrement, une revue de littérature exposant les principes chimiques et les mécanismes de vieillissement des piles au lithium. Ensuite, le modèle de vieillissement de batterie et tout ce qui le compose seront analysés. Afin de recueillir des données expérimentales, des piles au lithium et un protocole de test seront mis au banc d'essai. La validation se fera en comparant les résultats de simulation du modèle proposé avec les données expérimentales obtenues. Ce modèle sera ensuite comparé à une autre technique de simulation du vieillissement. Pour conclure, les différences entre les deux méthodes de simulation et l'expérimentation seront analysées pour établir la validité et les avantages du modèle proposé.

Les parties de ce document sont divisées comme suit :

Chapitre 1 : revue de littérature sur les principes chimiques des piles et du processus de vieillissement.

Chapitre 2 : explication du modèle de vieillissement, du modèle thermique et du modèle de Shepherd et identification des paramètres utiles pour le modèle de simulation à partir de la fiche technique du fabricant.

Chapitre 3 : présentation du banc d'essai, de l'équipement et du protocole de test pour obtenir les données de comparaison nécessaires à l'analyse.

Chapitre 4 : validation expérimentale de la pile LiFePO₄ en comparant les résultats expérimentaux avec la simulation.

Conclusion : dans cette étape finale, un résumé de ce travail sera présenté ainsi que les améliorations possibles et une perspective vers les travaux futurs potentiels.

CHAPITRE 1

REVUE DE LITTÉRATURE

1.1 Introduction

Le stockage de l'énergie électrique est un enjeu important pour la gestion des systèmes de génération d'électricité propre et pour la mise en œuvre des réseaux électriques intelligents. Cette énergie est habituellement emmagasinée chimiquement dans des piles. Les piles au lithium-ion constituent une technologie de stockage électrique populaire grâce à leur grande densité énergétique et leur performance de cyclage. Malheureusement, l'accumulation chimique a des limites telles la sécurité d'exploitation, la température d'opération et la dégradation de la cellule. Il est donc important de bien représenter les paramètres des piles afin de déterminer leur viabilité dans un projet. Pour ce faire, il faut des outils de simulation fiables modélisant les paramètres internes des accumulateurs. Un modèle prenant en compte l'usure doit être considéré pour le stockage électrique à long terme.

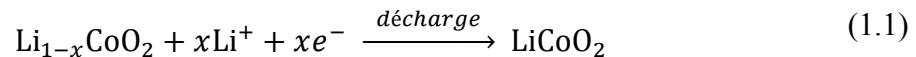
Différentes méthodes d'analyse du vieillissement des piles existent déjà. La plupart des modèles utilisés sont de nature électrochimique et physique. Ces techniques offrent des résultats représentant, de façon précise, les variations internes des piles dues au vieillissement. Cependant, ces types de modèles sont lourds car ils nécessitent des résolutions d'équations différentielles partielles non linéaires et complexes (Gambhire, P. et al. 2014). De plus, dans plusieurs occasions, il n'est pas nécessaire de représenter les variations physiques telles l'augmentation de la couche d'électrolyte solide, la perte d'ions actifs, la variation du volume de l'anode et les dégradations chimiques pour simuler la perte de capacité des piles.

Cette revue présente les mécanismes chimiques influençant le fonctionnement des piles au lithium. Le modèle mathématique de simulation est présenté au chapitre suivant.

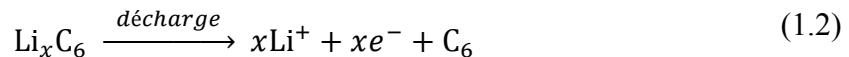
1.2 Principe chimique des piles

Les piles au lithium accumulent l'énergie électrique par intercalation des composés de lithium aux deux électrodes. Ce processus s'effectue par oxydoréduction entre l'anode et la cathode. Les équations 1.1, 1.2 et 1.3 expriment le mouvement chimique par oxydoréduction d'une pile LiCoO_2 avec une anode au graphite Li_xC_6 .

Réduction à la cathode :



Oxydation à l'anode :



La réaction complète de la cellule en décharge :



Durant la décharge, les ions Li^+ sont dissociés de l'anode (équation 1.1) pour être ensuite réinsérés dans la cathode (équation 1.2). Les ions Li^+ transitent dans l'électrolyte au travers d'un séparateur. Les électrons fournis par l'anode se déplacent dans le circuit électrique jusqu'au collecteur de la cathode. En recharge, le processus se déroule de manière inverse. La tension provient de la différence de potentiel chimique entre les deux électrodes. Les valeurs de potentiel sont illustrées à la figure 1.1. Dans l'exemple de la pile LiCoO_2 , le potentiel à la cathode LiCoO_2 est de 3,9 V et le potentiel de l'anode au graphite est de 0,2 V. Le potentiel total de la cellule est la différence de tension entre les deux électrodes donc 3,7 V dans ce cas.

Type	Chemistry	Specific Capacity in mAh/g (theoretical/ observed)	Potential vs. Li ⁺ /Li	Note
Cathode	LiCoO ₂	273/160	3.9	First cathode, expensive
	LiNiO ₂	274/180	3.6	Cheaper than LiCoO ₂
	LiNi _x Co _y Mn _z O ₂	~270/150–180	3.8	Cheap and stable
	LiNi _x Co _y Al _z O ₂	~250/180	3.7	Stable
	LiMn ₂ O ₄	148/130	4.1	Unstable cycling
	LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	146/130	4.7	High voltage, cheap
	LiFePO ₄	170/160	3.45	Low voltage, safe, cheap
	LiMnPO ₄	171/80–150	4.1	Slow kinetics, cheap, high voltage
	LiNiPO ₄	166/-	5.1	No suitable electrolyte
	LiCoPO ₄	166/60–130	4.8	Expensive
	Li ₂ FeSiO ₄	165/160	2.8	Cheap, low voltage
	Li ₂ MnSiO ₄	166/140	~4.0	Cheap
	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	131/130	4.1/3.6	Two voltage plateau
	LiFeBO ₃	220/~150	2.7	Cheap, air sensitive
Anode	LiMnBO ₃	222/-	3.7	Cheap, difficult to make active
	TiS ₂	239/200	2.0	Low voltage, Li metal anode
	VS ₂	233/210	2.2	Low voltage, Li metal anode
	Graphite	372/330	0.1–0.2	LiC ₆ , vol. change: ~11%
	Soft Carbon	-/<700	<1	High capacity, sloping voltage profile
	Hard Carbon	-/600	<1	High capacity, sloping voltage profile
	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	175/170	1.55	High voltage, no vol. change
	TiO ₂ (anatase/rutile)	168/168	1.85	Cheap, vol. change: ~4%
	SnO ₂	782/780	<0.5	Large initial irreversible loss
	Sn	993/990	<0.5	Poor cycling, vol. change: 257%
	Si	4198/<3500	0.5–1	Poor cycling, vol. change: 297%
	Al	2235	<0.3	Poor cycling, vol. change: 238%
	Bi	385	<0.8	Vol. change: 115%

Figure 1.1 Liste des différentes électrodes utilisées pour la confection de piles au lithium. Les caractéristiques qualitatives, la capacité électronique par unité de masse et la différence de potentiel sont représentées pour chaque chimie distincte

Tiré de Choi et al. (2011)

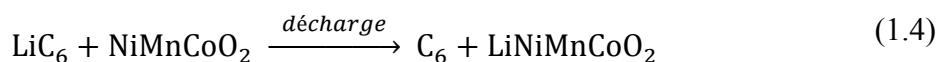
1.2.1 Anodes

L'anode est l'électrode qui fournit les électrons durant la décharge. Comme représenté à la figure 1.1, plusieurs matériaux servent à sa fabrication. À ce jour, presque uniquement des

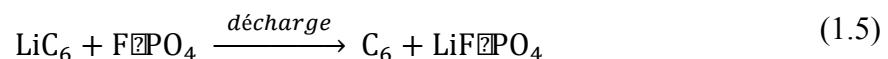
électrodes en graphite sont utilisées dans les piles au lithium (Choi (2011)). De ce fait, seules les anodes en graphite (LiC_6) avec un potentiel de 0,1 à 0,2 V seront utilisées dans ce projet. L’intercalation du lithium dans l’anode au carbone dépend de sa structure chimique, de sa cristallinité, de sa texture en surface et de sa morphologie. La capacité massique théorique d’une électrode au graphite est de 372 mAh/g. Un défaut de cette anode est la variation de son volume d’environ 11 %. Cette fluctuation accentue l’usure physico-chimique de la cellule.

1.2.2 Cathodes

La cathode est l’électrode qui reçoit les électrons durant la décharge. Pour des piles au lithium, il existe une multitude de combinaisons chimiques constituant la cathode. Les chimies les plus populaires dans leurs conceptions sont : LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), LiNiMnCoO_2 (NMC), LiFePO_4 (LFP) et LiNiCoAlO_2 (NCA). Par contrainte de temps, seuls le NMC et le LFP sont analysés expérimentalement dans ce projet. La cathode de NMC fournit un potentiel de 3,8 V et permet d’atteindre une densité massique de 220 Wh/kg. Les cellules NMC-graphite sont principalement utilisées comme batteries dans les véhicules électriques. L’équation 1.4 montre l’échange ionique de cette chimie de structure cristalline en couches durant la décharge.



La technologie LFP offre un potentiel électrique de 3,3 V avec une densité massique de 120 Wh/kg. En raison de son volume plus imposant, les cellules LFP-graphites sont habituellement utilisées dans des systèmes de stockage stationnaires ou dans des véhicules imposants comme des autobus. L’équation 1.5 représente l’échange de matériel de la chimie LFP de structure olivine.



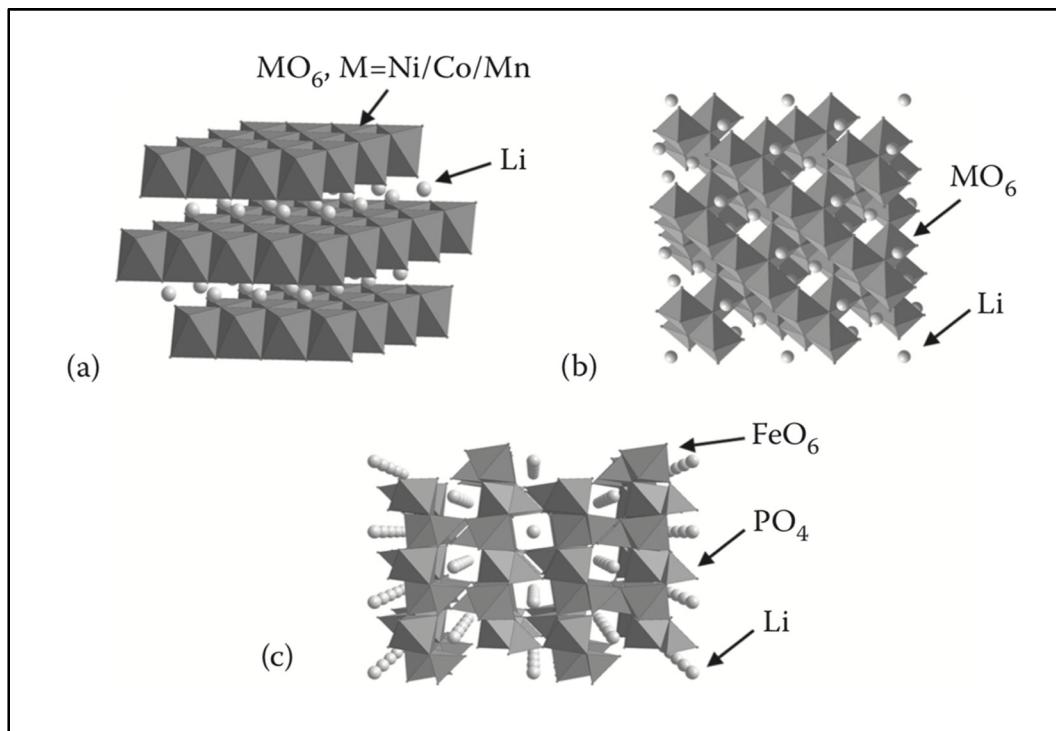


Figure 1.2 Différentes structures cristallines des cathodes : a) structure en couche (NMC), b) structure en groupe du spinelle (LMO) et c) structure olivine (LFP)
Tiré de Choi et al. (2011)

1.3 Mécanisme de vieillissement d'une pile

Comme présenté par Nordh (2013), la pile lithium-ion est constituée d'une anode au graphite opérant à environ -2,5 V et une cathode ayant un potentiel d'environ 1,0 V. Ceci donne une plage d'opération de la pile d'environ 3,5 V dans laquelle l'électrolyte demeure stable chimiquement pour la recharge et la décharge. En réalité, les électrolytes ne sont pas entièrement stables durant toute la plage d'opération. Habituellement, l'anode agit comme un catalyseur sur lequel l'électrolyte et les sels organiques inclus dans l'électrolyte réagissent pour former une nouvelle substance à la surface de l'anode. Il s'agit d'une couche de passivation à la surface de l'électrode appelée interface d'électrolyte solide (SEI).

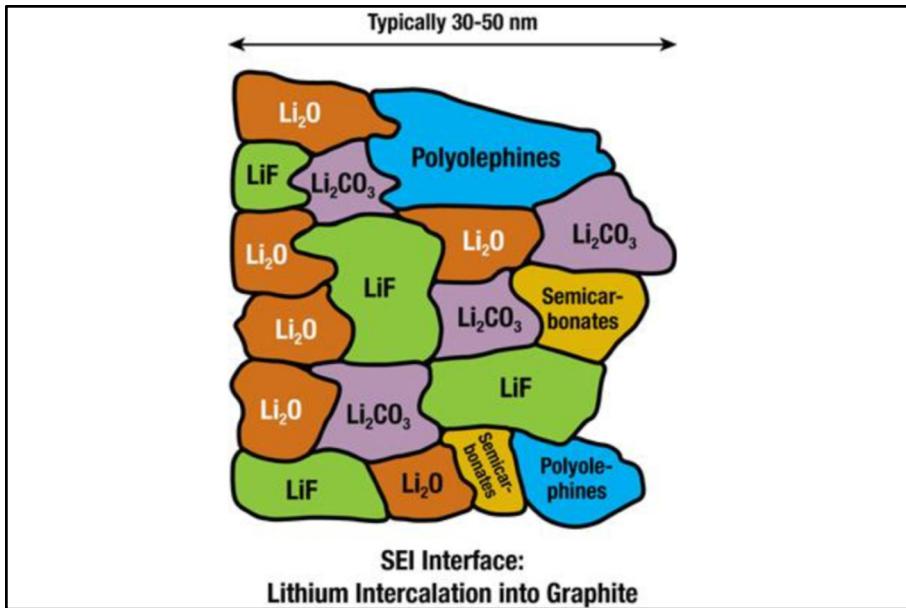


Figure 1.3 Illustration de la composition de la couche SEI à la surface de l'anode au graphite d'une pile au li-ION
Tirée de Nordh (2013)

La figure 1.3 présente une combinaison des molécules constituant l'interface d'électrolyte solide ainsi que l'épaisseur typique de la couche d'environ 30 à 50 nm. À la base, cette couche de passivation est avantageuse pour la pile car elle permet de protéger l'anode des réactions chimiques avec l'électrolyte. Cependant, le SEI diminue, de façon importante, la transmission des ions dans l'électrolyte ce qui réduit l'énergie maximale utilisable de la batterie. De plus, le matériel chimique utilisé à la formation du SEI consomme des matériaux actifs de l'électrolyte augmentant encore davantage la perte de capacité de l'accumulateur. Durant les recharges et les décharges, le processus d'intercalation et de dé-intercalation fait varier le volume de l'anode en graphite d'environ 11 % (Choi (2011)). Ce processus est illustré à la figure 1.4. Ces changements de volume fendillent le SEI et une nouvelle interface se forme dans la fissure, aggravant de ce fait la perte de capacité. Lors du cyclage, les recharges et décharges répétées de la pile amplifient ce processus de détérioration. En résumé, le vieillissement de la batterie provient de l'accroissement du SEI occasionnant une augmentation de la résistance interne de la pile en consommant le matériel actif de l'électrolyte.

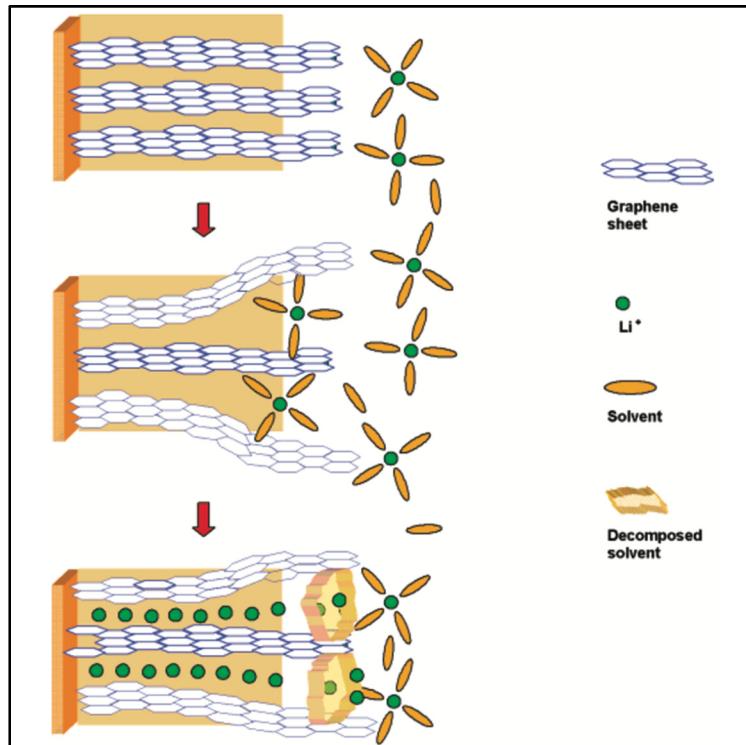


Figure 1.4 Illustré la variation du volume de l'anode durant le processus d'intercalation en recharge
Tirée de Xu (2004)

Comme le processus de vieillissement des piles est de nature chimique, il sera nécessaire de vérifier l'influence de la température sur la perte de capacité de l'accumulateur. La relation entre la température et l'augmentation de la réactivité d'une pile sera présentée à la section suivante.

1.3.1 Influence de la température sur le vieillissement

Arrhénius (1889) a proposé une équation déterminant l'influence de la température sur la vitesse de réaction chimique. Le principe est basé sur le fait que toute réaction chimique doit avoir une quantité d'énergie minimale pour réagir. Ceci s'applique aux réactions chimiques réversibles d'une pile. L'équation 1.6 représente mathématiquement le taux de réaction chimique dépendant de la température d'Arrhénius :

$$k = A e^{\frac{-E_a}{R_g T}} \quad (1.6)$$

où k est le taux de réaction ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), A le facteur de fréquence (s^{-1}), E_a est l'énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R_g la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) et T la température (K). Arrhénius montre que la température influence de façon exponentielle la rapidité des réactions chimiques. La température aura donc un impact considérable sur l'usure de la pile et ses pertes de capacité.

1.4 Modèle de vieillissement Ah-throughput

Une technique de simulation couramment utilisée pour déterminer la perte de capacité des piles utilise la quantité totale de charges fournies par la pile au cours de sa vie. Comme formulé par l'auteur (Cordoba-Arenas, Andrea (2015)), le nombre de charges cumulatives s'exprime de façon générale par l'équation suivante :

$$A_h(t) = \int_0^t |I(\tau)| d\tau \quad (1.7)$$

avec $|I(t)|$ le courant instantané échangé par la cellule indépendamment du sens du courant et $A_h(t)$ les ampères-heures cumulatifs transigés par la pile au temps t . Cette nouvelle variable représente le Ah-throughput de la batterie. Cette valeur est utilisée en remplacement du temps dans les simulateurs. De cette façon, les modèles prennent en considération l'utilisation chimique de la pile lors de la production d'électrons.

Plus spécifiquement, John Wang (2011) a déterminé expérimentalement que la perte de capacité (Q_{loss}) d'une pile suit le taux de réaction d'Arrhénius selon l'équation :

$$Q_{loss} = B \cdot (e^{\frac{-E_a}{R_g T_c}}) \cdot (A_h)^z \quad (1.8)$$

où

$$A_h = (\text{nombre d'cycles}) \cdot (\text{DOD}) \cdot (\text{capacité maximale de la pile}) \quad (1.9)$$

Avec B le facteur de fréquence (s^{-1}), T_c la température de la cellule et z le facteur de loi de puissance. A_h représente la quantité totale d'ampères-heures transités par la pile permettant de quantifier la perte de capacité pour différents taux de recharge et de décharge.

À partir de l'équation 1.8, on détermine la capacité totale restante de la pile par :

$$Q = \left(1 - \frac{B}{100} \cdot (e^{\frac{-E_a}{R_g T_c}}) \cdot (A_h)^z \right) \cdot Q_{BOL} \quad (1.10)$$

où Q équivaut à la capacité restante de la batterie incluant le vieillissement et Q_{BOL} la capacité initiale de la batterie. Dans ce cas, l'énergie d'activation E_a a été déterminée empiriquement en fonction du taux de décharge I_{dis} et de la capacité nominale Q_{rated} :

$$E_a = 31700 - 370,3 \cdot \frac{I_{dis}}{Q_{rated}} \quad (1.11)$$

On observe, à partir des équations 1.9, 1.10 et 1.11, que l'effet du DOD est pris en charge par la variable A_h . Cependant, l'effet du taux de recharge n'est pas considéré par cette méthode. Les paramètres z et B sont déterminés en utilisant les équations 1.12 et 1.13 :

$$z = \frac{\ln(20) - \ln(4)}{\ln(A_{h20}) - \ln(A_{h4})} \quad (1.12)$$

$$B = e^{\left(\ln(20) + \frac{E_a}{R_g T_c} - z \cdot \ln(A_{h20}) \right)} \quad (1.13)$$

Avec A_{h20} et A_{h4} , les ampères-heures déchargés avant l'atteinte de 20 % (EOL) et 4 % de perte de capacité de la pile. Ces valeurs peuvent être facilement déterminées avec la capacité nominale de la pile et les courbes de perte de capacités.

1.5 Conclusion

Comme expliqué précédemment, une pile est un système complexe de stockage chimique d'électricité. Les réactions chimiques internes des cellules sont dépendantes des conditions d'opération et des matériaux utilisés. Un modèle de simulation des piles doit prendre en compte ces conditions afin de représenter adéquatement les paramètres dynamiques de fonctionnement. Au chapitre suivant, un modèle électrique de vieillissement des piles au lithium sera proposé. Ce modèle ajoute la caractérisation de l'usure de la batterie sur un modèle dynamique de simulation des piles déjà existant. La théorie du modèle proposé sera exposée dans cette même section. Au chapitre 3, le protocole de validation du simulateur sera expliqué. La partie validation du chapitre 4 exposera les résultats expérimentaux comparés au modèle de vieillissement ainsi que les avantages de ce modèle face à la méthode Ah-throughput.

CHAPITRE 2

MODÈLE DE VIEILLISSEMENT DES PILES AU LITHIUM

2.1 Introduction

Selon Tremblay (2007), il existe trois modèles de simulation d'une batterie : expérimentaux, électrochimiques et électriques. Les modèles expérimentaux et électrochimiques ne sont pas adéquats pour représenter les fluctuations dynamiques de l'état de la charge (SOC). De plus, ils requièrent beaucoup de paramètres spécifiques à la cellule analysée tels le volume des électrodes, les concentrations ioniques, les vitesses de réaction, etc. Ces informations ne sont pas disponibles sur les fiches techniques et sont difficiles à obtenir par expérimentation. L'avantage du modèle électrique est qu'il est simple à utiliser avec des paramètres d'utilisation faciles à obtenir. La méthode de simulation étudiée dans ce document est basée sur les équations de Shepherd (1965). Ces équations permettent de déterminer les caractéristiques d'utilisation d'une batterie à partir de la tension, de la résistance, de la tension en circuit ouvert et l'état de la charge. Cette méthode de résolution a été adaptée pour créer un bloc de simulation des piles dans la librairie SimPowerSystemsTM du logiciel SimulinkTM représenté à la figure 2.1.

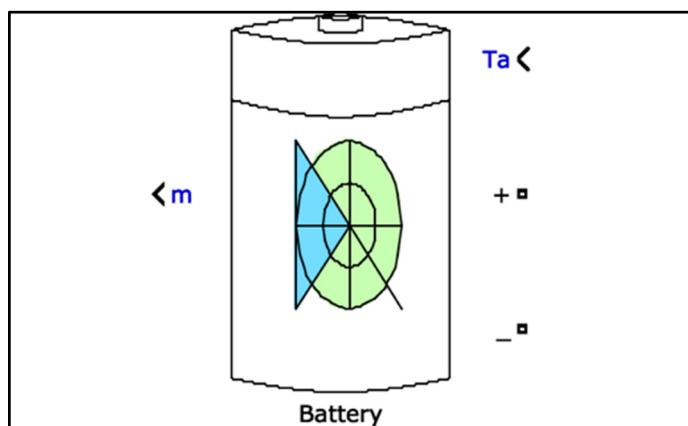


Figure 2.1 Bloc de simulation d'une pile dans le logiciel SimulinkTM

Le modèle de Shepherd modifié initial a été implanté par Tremblay (2007). Par la suite, Njoya M. (2015) a amélioré le modèle en lui ajoutant une partie thermique pour l'évaluation de la température interne d'une batterie. Finalement, Njoya M. (2018) a implanté un algorithme de vieillissement prenant en charge la diminution de capacité de la pile causée par l'usure en amélioration par rapport au modèle thermique.

Ce chapitre sera organisé comme suit :

- explication du modèle de Shepherd modifié;
- présentation du modèle thermique rajouté au modèle générique de Shepherd;
- modèle de vieillissement ajouté pour complémer le modèle thermique qui sera vu en détail.

2.2 Modèle de Shepherd modifié

Tremblay (2007) propose un modèle générique de simulation de batteries se basant sur les équations de Shepherd. Ce modèle de Shepherd modifié peut être utilisé pour quatre technologies de batteries : les piles NiMh, les piles NiCad, les batteries acide-plomb et les piles au lithium-ion. Dans ce document, seule la variante lithium-ion sera étudiée. Ce modèle est illustré à la figure 2.2.

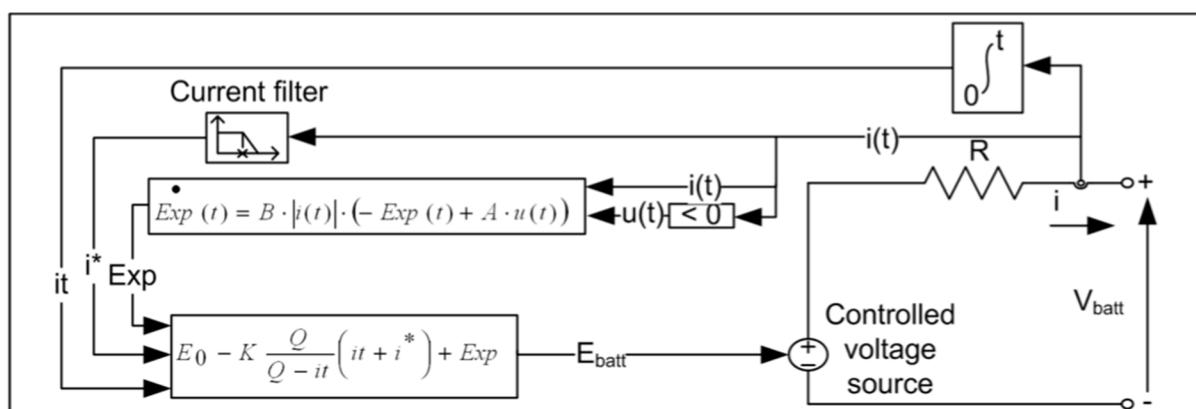


Figure 2.2 Le modèle de Shepherd modifié schématisé pour la simulation
Tirée de Tremblay (2009)

Le modèle comprend une source de tension variable. La tension de cette source E_{batt} pour le lithium-ion opère selon l'équation 2.1 en recharge ou selon l'équation 2.2 en décharge. La résistance interne R est définie par l'équation 2.3.

$$E_{batt} = E_0 - R \cdot i - K \frac{Q}{it - 0,1 \cdot Q} \cdot i^* - K \frac{Q}{Q - it} \cdot it + A \cdot \exp(-B \cdot it) \quad (2.1)$$

$$E_{batt} = E_0 - R \cdot i - K \frac{Q}{Q - it} \cdot (it + i^*) + A \cdot \exp(-B \cdot it) \quad (2.2)$$

Les variables des équations 2.1 et 2.1 sont E_0 la tension en circuit ouvert (V), i le courant de la pile (A), K la constante de polarisation (V/Ah), Q la capacité de la pile (Ah), it la charge actuelle de la batterie (A), i^* est le courant filtré (A), A l'amplitude de la zone exponentielle (V) et B l'inverse de la constante de temps de la zone exponentielle (Ah). Le paramètre R représente la résistance interne (Ω), (Tremblay (2009)).

$$R = V_{nom} \cdot \frac{1 - \eta}{0,2 \cdot Q_{nom}} \quad (2.3)$$

L'équation de la résistance interne est constituée de l'efficacité énergétique η , de la tension nominale V_{nom} (V) et de la capacité nominale de la pile Q_{nom} (Ah). Selon Tremblay (2007), cette formule peut être utilisée pour calculer la résistance interne avec un η de 0,995 lorsque la valeur de la résistance n'est pas disponible à partir des informations du fabricant.

2.2.1 Limitations et hypothèses du modèle électrique

Pour utiliser le modèle électrique de Shepherd modifié en simulation, certaines hypothèses sont essentielles (Tremblay (2007)) :

- la résistance interne est constante durant les cycles et ne varie pas avec la température et le courant d'opération;

- la capacité maximale est constante, peu importe la température d'opération et le courant d'opération;
- la diminution de capacité de la pile due au vieillissement n'est pas prise en compte;
- la décharge en période de repos ou d'entreposage n'est pas représentée;
- la pile n'a pas d'effets mémoires.

2.2.2 Extraction des paramètres pour le modèle de Shepherd modifié

L'avantage principal de ce modèle provient de sa facilité à obtenir les paramètres d'opération. Ces paramètres sont disponibles directement sur la fiche technique du fabricant. Les trois valeurs requises pour utiliser le modèle sont observées sur la courbe de décharge de la pile :

- la tension (E_{full}) de la pile à pleine capacité;
- la tension (E_{exp}) de la pile au début de la zone linéaire en décharge (fin de la zone exponentielle);
- la tension (E_{nom}) de la pile à la fin de la zone linéaire (batterie déchargée).

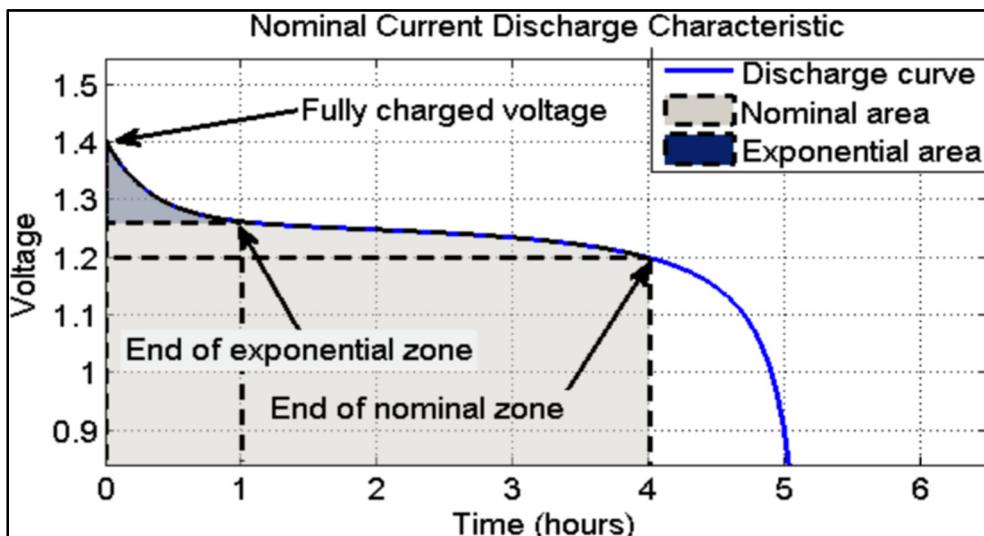


Figure 2.3 Exemple typique d'une courbe de décharge d'une pile fournie par le manufacturier. Cette courbe permet de déterminer les points d'opération pour utiliser le modèle
Tirée de Tremblay (2007)

Les trois tensions nécessaires au calcul des variables du modèle sont illustrées sur la figure 2.3. Avec ces points d'opération issus du graphique, il est possible de calculer les variables du modèle A, B, K et E_0 avec les équations suivantes.

$$A = E_{full} - E_{exp} \quad (2.4)$$

$$B = \frac{3}{Q_{exp}} \quad (2.5)$$

$$K = \frac{E_{full} - E_{nom} + A(\exp(-B \cdot it) - 1) \cdot (Q - Q_{nom})}{Q_{nom}} \quad (2.6)$$

$$E_0 = E_{full} + K + R \cdot i - A \quad (2.7)$$

Avec les variables issues des équations 2.3, 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7, on peut utiliser le modèle en recharge selon l'équation 2.1 et en décharge avec l'équation 2.2.

2.2.3 Validation du modèle de Shepherd modifié

Tremblay (2009) a validé le modèle de Shepherd modifié. Pour ce faire, il a premièrement comparé les résultats expérimentaux avec les données de simulation en décharge constante. Deuxièmement, une validation en utilisation dynamique a été effectuée. Lors de cette validation dynamique, une batterie au lithium-ion a subi plusieurs recharges et décharges à taux variants pour valider la continuité de la simulation. La précision des résultats, illustrée à la figure 2.4, se situe avec une marge d'erreur de 3 %.

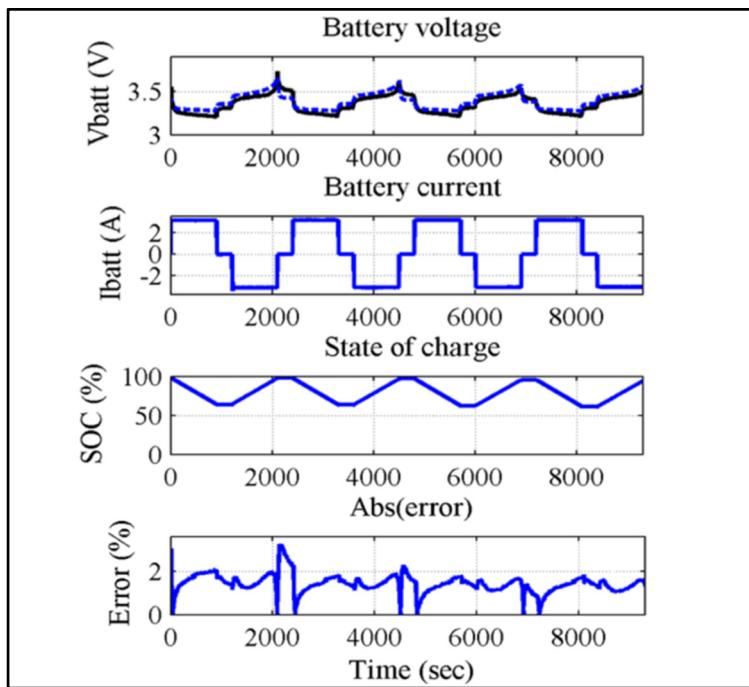


Figure 2.4 Courbes de recharge et décharge dynamique
d'une pile au lithium-ion
Tirée de Tremblay (2009)

Avec une telle précision, il est tout à fait justifié d'utiliser cet outil de simulation pour concevoir un projet utilisant des batteries. Il faut garder à l'esprit les limitations du modèle comme l'influence de la température interne de la pile et la dégradation due au vieillissement.

2.3 Modèle thermique

Pour améliorer le système de simulation, Njoya M. (2015) a ajouté un algorithme au modèle de Shepherd modifié afin de tenir compte de l'effet de la température interne de la pile. Cet ajout permet au modèle de simuler la température interne de la pile de façon dynamique en plus des paramètres de base obtenus avec le modèle générique d'origine. Le modèle thermique est illustré à la figure 2.5.

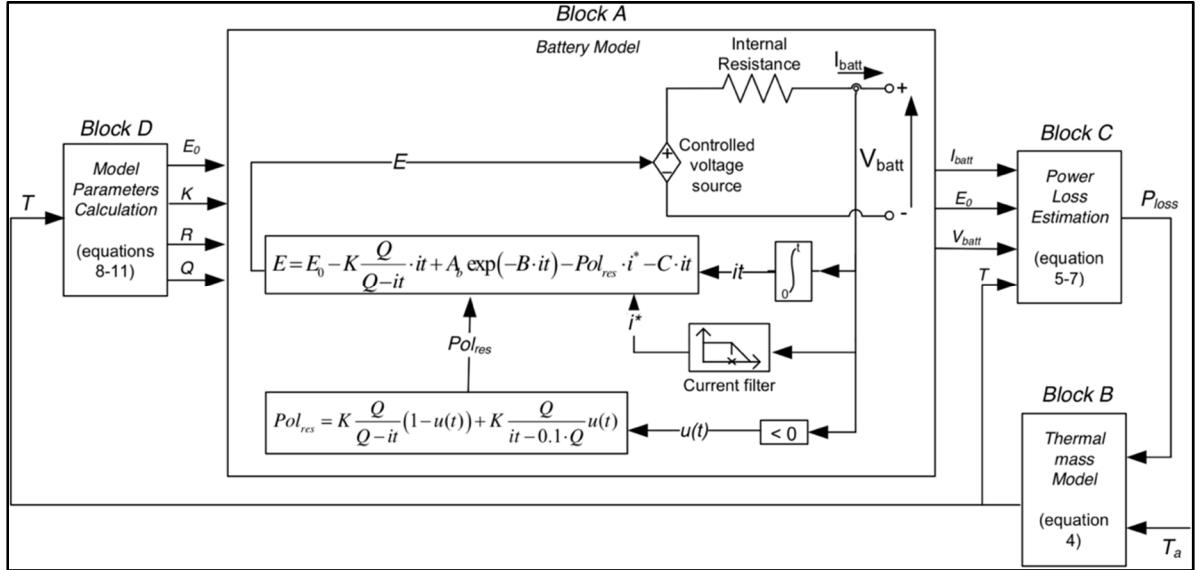


Figure 2.5 Le modèle thermique constitué du modèle de Shepherd modifié (Block A) augmenté des blocs de calcul des paramètres thermiques de la pile
Tirée de Njoya M. (2015)

Ce modèle est construit à partir du modèle générique auquel ont été ajoutées des fonctions calculant les variations thermiques de la cellule. La température interne T est évaluée dans le bloc B selon l'équation 2.8.

$$T(t) = \mathcal{L}^{-1}\left(\frac{1}{1 + s + t_c} \cdot (R_{th} \cdot P_{loss}(s) + T_a(s))\right) \quad (2.8)$$

Les variables de l'équation 2.8 sont $T_a(s)$ la transformée de Laplace de la température ambiante ($^{\circ}\text{C}$), R_{th} la résistance thermique entre la cellule et l'air ($^{\circ}\text{C}/\text{W}$), t_c la constante de temps de la dissipation thermique entre la cellule et l'air (s), $P_{loss}(s)$ la transformée de Laplace de l'estimation de la perte de puissance (W) calculée dans le bloc C défini par l'équation 2.9 en décharge et l'équation 2.10 en recharge.

$$P_{loss}(\text{décharge}) = (E_0(T) - V_{batt}(T)) \cdot i + \frac{\partial E}{\partial T} \cdot i \cdot T \quad (2.9)$$

$$P_{loss}(\text{recharge}) = P_{loss}(\text{décharge}) + \Delta P \quad (2.10)$$

La première partie de l'équation 2.9 représente les pertes causées par la polarisation et la résistance interne (I^2R). La deuxième section de l'équation 2.9 correspond aux pertes provenant de la réaction électrochimique. Le terme ΔP de l'équation 2.10 est la perte supplémentaire durant la recharge (W).

Les paramètres de la tension à l'équilibre E_0 , la constante de polarisation K, la résistance interne d'une cellule R et la capacité disponible de la pile Q à être incorporée au modèle de Shepherd modifié sont calculés en fonction de la température dans le bloc D du modèle thermique :

$$E_0(T) = E_0|_{T_{ref}} + \frac{\partial E}{\partial T}(T - T_{ref}) \quad (2.11)$$

$$K(T) = K|_{T_{ref}} \cdot \exp\left(\alpha\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (2.12)$$

$$R(T) = R|_{T_{ref}} \cdot \exp\left(\beta\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) \quad (2.13)$$

où T est la température de la batterie ($^{\circ}\text{C}$), T_{ref} la température de référence de la batterie ($^{\circ}\text{C}$), $\frac{\partial E}{\partial T}$ est le coefficient de température proportionnel au changement d'entropie provenant des réactions électrochimiques (V/K). α est la constante de polarisation d'Arrhenius de la résistance et β la constante de polarisation d'Arrhenius de la résistance interne de la pile.

$$Q(T_a) = Q|_{T_{ref}} + \frac{\Delta Q}{\Delta T}(T_a - T_{ref}) \quad (2.14)$$

Les variables servant au calcul de la capacité disponible de la batterie sont : la température ambiante T_a et $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ le coefficient de température de la capacité de la batterie.

2.3.1 Améliorations et limitations du modèle thermique

Le modèle électrique thermique améliore grandement le modèle générique. Il intègre maintenant :

- la variation de la résistance interne durant les cycles en fonction de la température et le courant d'opération;
- la variation de la capacité maximale en fonction de la température et du courant d'opération.

Cependant, en simulation, certaines hypothèses doivent toujours être faites :

- la diminution de capacité de la pile due au vieillissement n'est pas prise en compte;
- la décharge en période de repos ou d'entreposage n'est pas représentée;
- la pile n'a pas d'effets mémoireux.

2.3.2 Extraction des paramètres pour le modèle thermique

Les paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle thermique de Njoya M. (2015) sont obtenus directement sur la fiche technique du fabricant. Les données sont déterminées à partir de huit points d'opération observés sur deux courbes de décharge. La figure 2.6 illustre les points d'opération servant au calcul de la simulation.

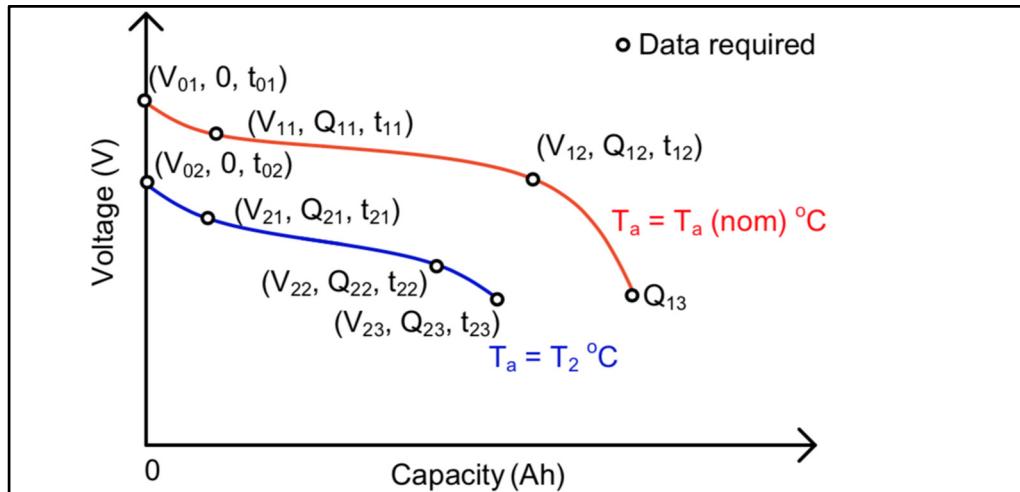


Figure 2.6 Courbes de décharge en courant continu de la pile pour deux températures d'utilisation T_2 et T_a nominales. Les huit points d'opération recherchés sont représentés sur les courbes

Tirée de Njoya M. (2015)

Les valeurs utiles extraites de ces courbes sont les tensions V_{ij} (V), les capacités Q_{ij} (Ah) et les temps t_{ij} (s). Le temps est calculé selon l'équation 2.1515.

$$t_{ij} = \frac{Q_{ij}}{i_{décharge}} \quad (2.16)$$

Avec ces valeurs, on peut calculer les paramètres E , E_0 , K et R des équations 2.11 à 2.14 utilisés dans le modèle de Shepherd modifié.

2.3.3 Validation du modèle thermique

Lupien-Bedard (2016) a validé expérimentalement le modèle thermique. Pour ce faire, il a comparé les résultats expérimentaux avec les données de simulation. Les essais en recharge sont faits en CC-CV et en décharge en CC. Les valeurs expérimentales ont été obtenues sur une batterie de 12 V, 40 Ah de chimie LFP. La précision des résultats est représentée à la figure 2.7.

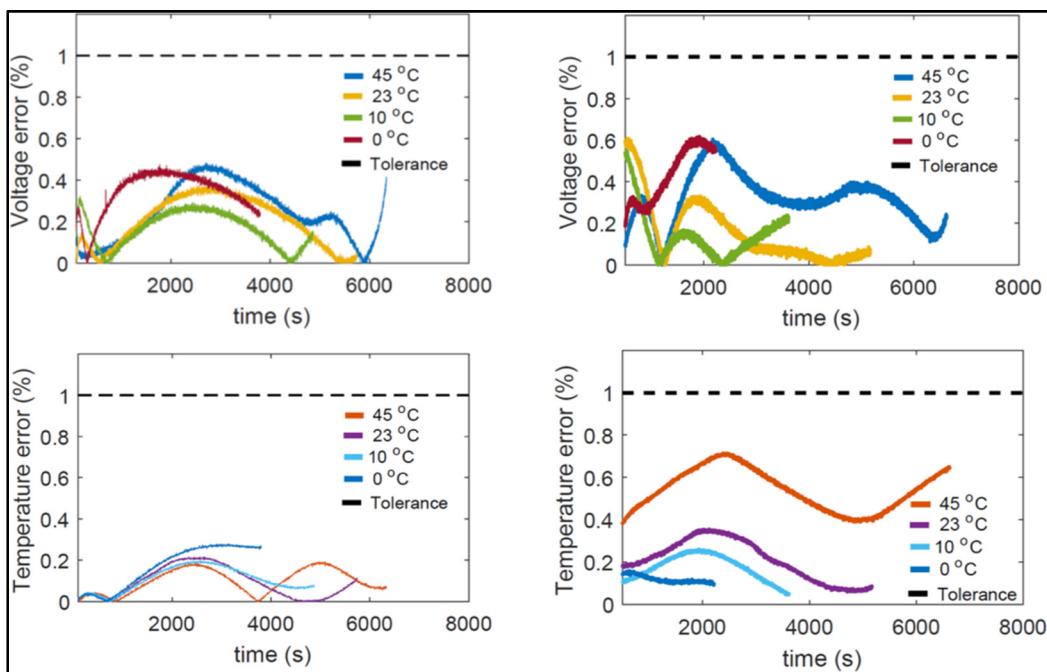


Figure 2.7 Graphique des erreurs relatives entre la simulation et les résultats expérimentaux pour différentes températures d’opération. Les graphiques de gauche pour les essais en décharge et les graphiques de droite pour les recharges
Tirée de Lupien-Bedard (2016)

Les erreurs de simulation sont de moins de 1 %. On constate que le modèle thermique est un outil très efficace pour évaluer les variations internes de température des batteries. De plus, les données nécessaires à son utilisation se trouvent habituellement sur les fiches techniques du fabricant. Néanmoins, le modèle ne prend pas en charge la dégradation due au vieillissement de la pile. Un modèle de vieillissement sera présenté au sous-chapitre suivant pour remédier à cette lacune.

2.4 Modèle de vieillissement proposé

L’utilisation répétée des batteries au lithium occasionne une détérioration chimique de celles-ci. L’augmentation du SEI et la perte des ions actifs de la pile diminuent la capacité maximale disponible de l’accumulateur. Lors de la conception d’un projet électrique muni de batteries, il est donc nécessaire, pour des facteurs économiques et écologiques, de prendre en considération le vieillissement des piles. Pour ce faire, un outil de simulation est proposé par

Njoya M. (2018). Ce modèle de vieillissement rehausse le modèle thermique et le modèle de Shepherd modifié vu précédemment en simulant la détérioration de la pile. Cet ajout simule la perte de capacité de la pile dynamiquement en continuant de calculer les valeurs provenant du modèle thermique. Le modèle de vieillissement est illustré à la figure 2.8.

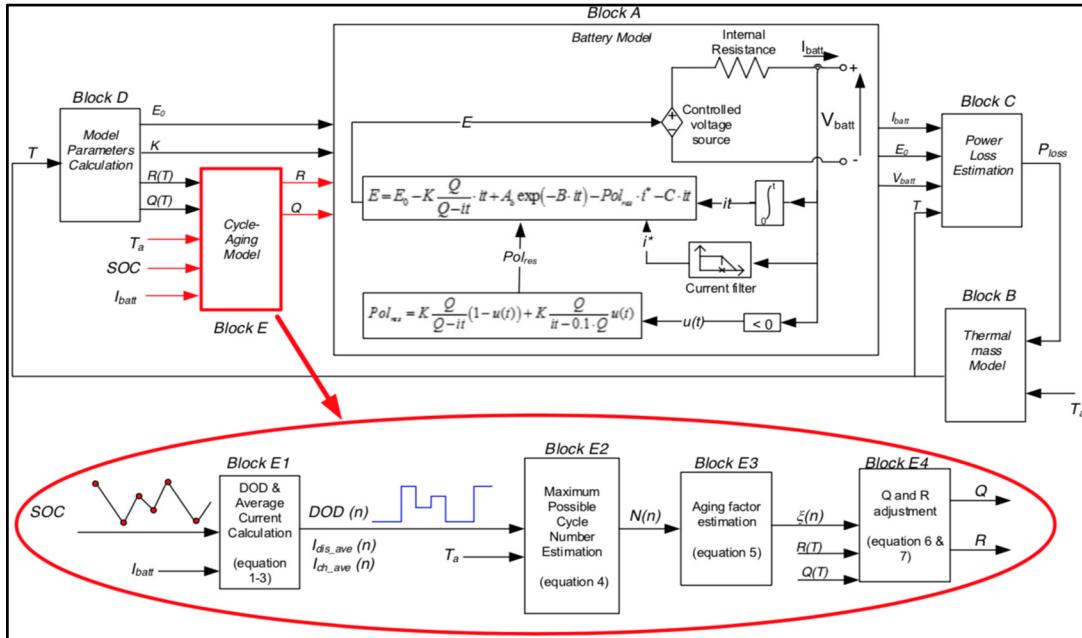


Figure 2.8 Le modèle de vieillissement ajoute un bloc de simulation du vieillissement au modèle thermique

La capacité maximale et la résistance interne de la pile sont évaluées en fonction de l'âge de la batterie dans le bloc E à la figure 2.8. Le module de vieillissement est construit à partir de quatre autres blocs de calcul (blocs E1 à E4). Le bloc E1 détermine la profondeur de décharge (DOD) et la valeur moyenne du courant transité dans la pile. Le bloc E2 calcule le nombre maximum de cycles de la batterie pour les conditions d'opération déterminées par le bloc E1. Le module E3 mesure le facteur de vieillissement en cycles équivalents. L'ajustement de la capacité et de la résistance interne de la pile est réalisé dans le bloc E4 en fonction du facteur de vieillissement.

Le calcul du DOD et de la moyenne de courant qui transite par la pile sont obtenus à partir de l'état de la charge (SOC) et du profil de courant de la batterie, avec k l'échantillon à intervalle ΔT du simulateur.

$$DOD(k) = 1 - SOC(k) \quad (2.17)$$

$$\Delta SOC(k) = SOC(k) - SOC(k-1) \quad (2.18)$$

Le DOD au début et à la fin de chaque cycle de recharge et de décharge est basé sur le signe du $\Delta SOC(k)$.

$$DOD(n) = \begin{cases} DOD(k), & \text{si } a \neq b \\ DOD(n-1), & \text{si } a = b \end{cases} \quad (2.19)$$

Avec $a =$ au signe de $\Delta SOC(k)$ et $b =$ au signe de $\Delta SOC(k-1)$, n est le nombre d'échantillons à l'intervalle de temps au demi-cycle $T_h(n)$ pour $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$.

Le DOD de cycle est définie en tant que DOD au début d'un cycle de recharge. On observe à la figure 2.9 un DOD de cycle de 60 % entre 0 s et 300 s.

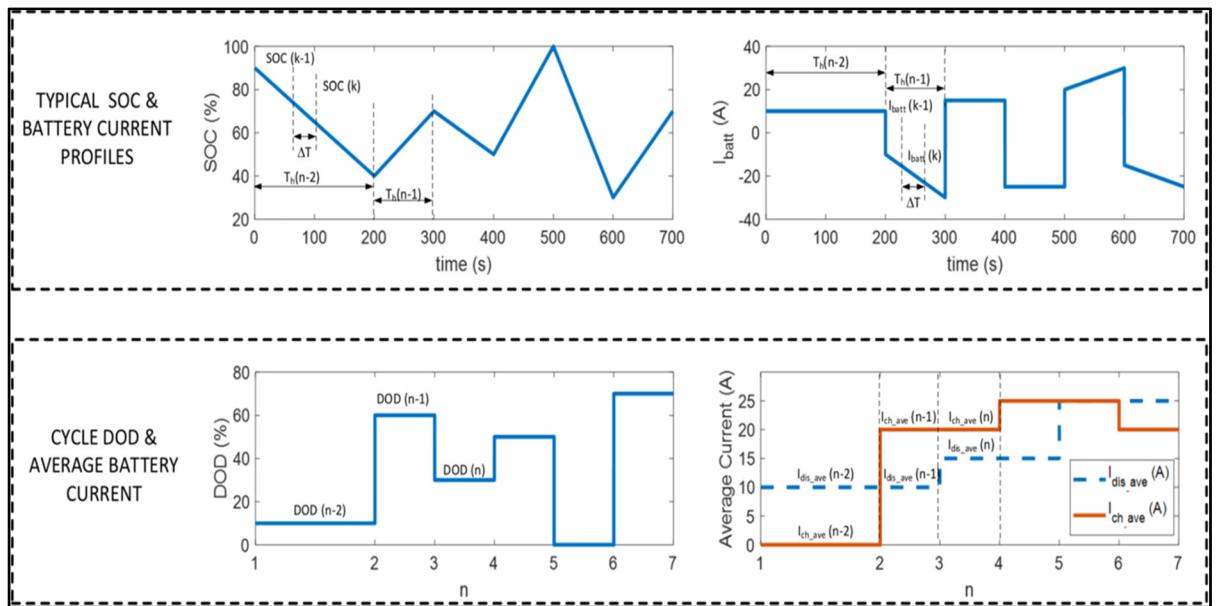


Figure 2.9 Représentation du DOD et du courant moyen de la pile dérivé du SOC

Le courant moyen durant chaque cycle est obtenu par les équations suivantes :

$$I_{dis_ave}(n) = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_{k|a \neq b}^N |I_{batt}(k)|, & \text{si } DOD(n-1) < DOD(n) \\ I_{dis_ave}(n-1), & \text{si } DOD(n-1) \geq DOD(n) \end{cases} \quad (2.20)$$

$$I_{ch_ave}(n) = \begin{cases} \frac{1}{N} \sum_{k|a \neq b}^N |I_{batt}(k)|, & \text{si } DOD(n-1) \geq DOD(n) \\ I_{ch_ave}(n-1), & \text{si } DOD(n-1) < DOD(n) \end{cases} \quad (2.21)$$

où $N = T_h(n)/\Delta T$ est le nombre d'échantillons dans l'intervalle de temps $T_h(n)$.

Le bloc E2 utilise le DOD et le courant moyen de chaque demi-cycle précédemment calculé ainsi que la température ambiante pour déterminer le nombre maximal de cycles possibles $N_c(n)$. Ce nombre représente la quantité maximale de cycles effectués par la pile dans des conditions constantes (DOD, courant moyen et température ambiante) pour atteindre une perte de 20 % de sa capacité maximale.

$$N_c(n) = H \left(\frac{DOD(n)}{100} \right)^{-\xi} \cdot \exp \left(-\psi \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_a(n)} \right) \right) \cdot \left(\frac{I_{dis_ave}}{I_{dis_ref}} \right)^{-\gamma_1} \cdot \left(\frac{I_{ch_ave}}{I_{ch_ref}} \right)^{-\gamma_2} \quad (2.22)$$

Où H est la constante du nombre de cycles, ξ est le facteur exponentiel du DOD, ψ est la constante du nombre de cycles en provenance du taux d'Arrhénius, γ_1 le facteur exponentiel en décharge et γ_2 le facteur exponentiel en recharge. Les paramètres I_{dis_ref} et I_{ch_ref} sont les courants de référence en décharge et en recharge. La figure 2.10 montre un exemple du $N_c(n)$ pour plusieurs conditions d'opération.

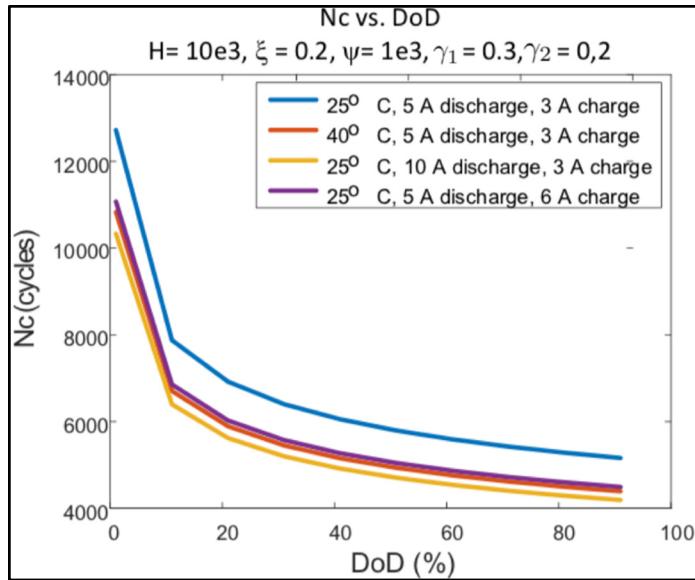


Figure 2.10 Exemple du nombre maximal de cycles (N_c) possible pour différentes conditions d'opération

À partir du nombre de cycles déjà complété et du nombre maximal de cycles, le bloc E3 estime le facteur de vieillissement $\epsilon(n)$ de la pile. Pour un certain DOD (DOD_x) de décharge suivie d'une recharge complète, le facteur de vieillissement d'un cycle ϵ est donné par :

$$\epsilon = \frac{1}{N_c(DOD_x)} \quad (2.23)$$

Le DOD_x est déterminé par une décharge à partir d'un SOC de 100 % à un SOC_x (1 - DOD_x). Comme le SOC au début et à la fin d'une recharge ou d'une décharge n'est pas toujours à 100 %, le concept de nombre de cycles équivalent est introduit. Ce nombre correspond au nombre de cycles comme si on opérait à un SOC de 100 % au début de la décharge et à la fin de la recharge. Par exemple, si la pile est déchargée d'un SOC de 80 % ($DOD_{(n-2)}$ de 20 %) à un SOC de 40 % ($DOD_{(n-1)}$ de 60 %) pour ensuite être rechargée à un SOC de 60 % (DOD_n de 40 %) durant un cycle, le nombre équivalent de cycles est calculé comme suit :

$$N_{eq} = 0,5 \cdot \left(1 - \frac{20\%}{60\%}\right) + 0,5 \cdot \left(1 - \frac{40\%}{60\%}\right) \quad (2.24)$$

De façon plus générale en déterminant les DOD à partir de la figure 2.9,

$$N_{eq} = 0,5 \cdot \left(1 - \frac{DOD_{(n-2)}}{DOD_{(n-1)}} \right) + 0,5 \cdot \left(1 - \frac{DOD_{(n)}}{DOD_{(n-1)}} \right) \quad (2.25)$$

À partir de cela, le bloc E3 calcule le facteur de vieillissement cumulatif à l'échantillon n avec l'équation 2.26.

$$\epsilon(n) = \begin{cases} \epsilon(n-1) + \frac{0,5}{N_c(n-1)} \left(2 - \frac{DOD_{(n-2)} - DOD_{(n)}}{DOD_{(n-1)}} \right), & c \neq 0 \\ \epsilon(n-1), & c = 0 \end{cases} \quad (2.26)$$

Avec c le modulo entre n et 2.

Finalement, on calcule la capacité et la résistance interne de la pile à l'échantillon (n).

$$Q(n) = \begin{cases} Q_{BOL} - \epsilon(n)^\theta \cdot (Q_{BOL} - Q_{EOL}), & c \neq 0 \\ Q(n-1), & c = 0 \end{cases} \quad (2.27)$$

$$R(n) = \begin{cases} R_{BOL} + \epsilon(n)^\theta \cdot (R_{BOL} - R_{EOL}), & c \neq 0 \\ R(n-1), & c = 0 \end{cases} \quad (2.28)$$

Où Q_{BOL} et Q_{EOL} sont les capacités maximales (Ah) en début de vie (BOL) et en fin de vie (EOL), R_{BOL} et R_{EOL} sont les résistances internes (Ω) en début et en fin de vie et θ le facteur exponentiel de vieillissement ($\theta \leq 1$) inclus pour représenter les effets non linéaires du vieillissement sur la capacité et la résistance interne de la pile.

2.4.1 Estimation des paramètres du modèle

L'équation 2.22 nécessite cinq paramètres indépendants (H , ξ , ψ , γ_1 et γ_2) pour être évaluée. Il faut donc cinq points d'opération. La figure 2.11 illustre les conditions requises soit cinq cycles maximaux possibles pour différents DOD, courants de recharge et de décharge et

températures ambiantes. Ces informations peuvent être obtenues sur les fiches techniques exposant les pertes de capacité en fonction du nombre de cycles. Il est possible d'obtenir ces renseignements empiriquement en effectuant des essais de vieillissement par cyclage.

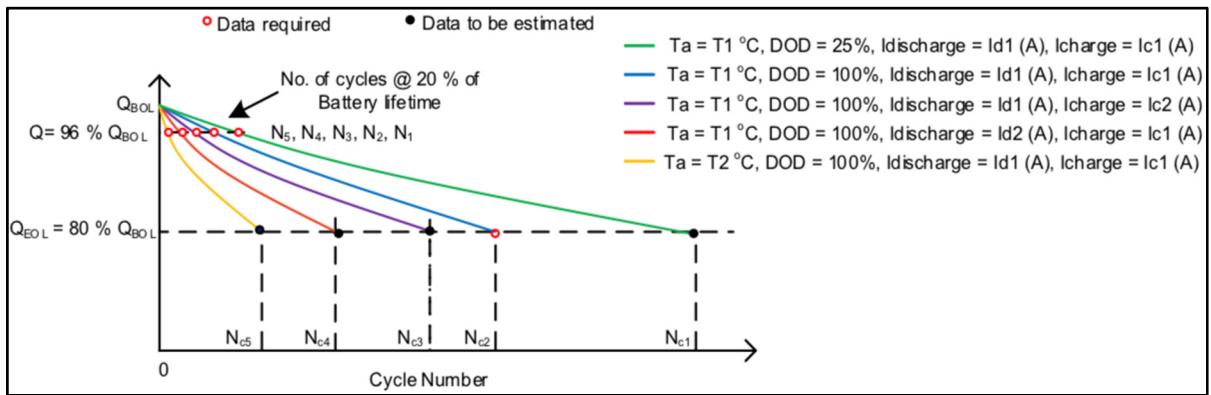


Figure 2.11 Courbes de vieillissement typiques obtenues sur une fiche technique

De la figure 2.11, le facteur exponentiel de vieillissement θ est obtenu à partir du nombre maximal de cycles possibles en conditions normales d'opération (courbe en bleu).

$$\theta = \frac{\ln\left(\frac{100 - 96}{100 - 80}\right)}{\ln\left(\frac{N_2}{N_{c2}}\right)} \quad (2.29)$$

Les nombres de cycles N_1 à N_5 représentés à la figure 2.11 lorsque la pile a perdu 20 % de sa vie utile (correspondant à 4 % de sa capacité maximale) permettent de déterminer les nombres de cycles maximaux N_{c1} à N_{c5} .

$$N_{ci} = \frac{N_i}{\left(\frac{100 - 96}{100 - 80}\right)^{\frac{1}{\theta}}} \quad (2.30)$$

Avec $i = 1, 2, 3, 4, 5$.

Grâce aux cycles nominaux N_{c1} à N_{c5} et à l'équation 2.22, on détermine les cinq paramètres souhaités suivant :

$$\xi = \frac{\ln\left(\frac{N_{c1}}{N_{c2}}\right)}{\ln(0.25)} \quad (2.31)$$

$$\psi = \frac{\ln\left(\frac{N_{c5}}{N_{c2}}\right)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}} \quad (2.32)$$

$$\gamma_1 = -\frac{\ln\left(\frac{N_{c4}}{N_{c2}}\right)}{\ln\left(\frac{I_{d2}}{I_{d1}}\right)} \quad (2.33)$$

$$\gamma_2 = -\frac{\ln\left(\frac{N_{c3}}{N_{c2}}\right)}{\ln\left(\frac{I_{c2}}{I_{c1}}\right)} \quad (2.34)$$

$$H = -\frac{N_{c2}}{I_{d1}^{-\gamma_1} \cdot I_{c1}^{-\gamma_2}} \quad (2.35)$$

2.4.2 Limitations du modèle vieillissement

Le modèle vieillissement tel que construit à ce jour permet d'obtenir :

- les paramètres de la pile de façon dynamique (tension courant capacité et SOC);
- la variation de la résistance interne durant les cycles en fonction de la température et du courant d'opération;
- la variation de la capacité maximale en fonction de la température et du courant d'opération;
- la diminution de capacité et la variation de la résistance de la pile due au vieillissement.

La résistance interne à la fin du vieillissement R_{EOL} doit être connue ou estimée.

Les paramètres potentiellement utiles n'étant pas évalués par le modèle sont :

- la décharge en période de repos ou d'entreposage;
- les effets mémoires de la pile.

2.5 Conclusion

Comme expliqué précédemment, le modèle de vieillissement créé par Njoya M. (2018) permet de représenter en simulation tous les paramètres des batteries de façon dynamique grâce au modèle de Shepherd modifié. L'influence de la température interne de la pile est prise en compte depuis l'ajout du système thermique. Avec l'ajout de l'algorithme de vieillissement, il exprime la diminution de capacité en fonction de l'utilisation de la batterie. Le système de vieillissement est validé expérimentalement pour des piles de deux conceptions chimiques différentes. Au chapitre 3, le protocole de validation du simulateur sera expliqué. La validation permet d'obtenir la perte de capacité de la pile en fonction du nombre de cycles. Les résultats de validation pour les piles LFP et NMC seront présentés dans le chapitre 4 et 5 respectivement.

CHAPITRE 3

PROTOCOLE DE VALIDATION EXPÉRIMENTALE DES PILES

3.1 Introduction

Afin de certifier la conformité du modèle de vieillissement avec la réalité, il est impératif de valider expérimentalement le fonctionnement du simulateur. Le vieillissement accéléré des piles au lithium fournira les données expérimentales permettant une comparaison avec le modèle de vieillissement pour des conditions similaires. Pour ce faire, une chambre climatique et un appareil de cyclage des piles sont mis en œuvre. À partir des valeurs expérimentales, on évalue les erreurs entre les résultats du simulateur et la réalité provenant du banc de test. Par contrainte de temps, la validation est effectuée sur seulement deux chimies au lithium couramment utilisées dans l'industrie soit le LFP et le NMC.

Le chapitre est divisé ainsi :

- les données à recueillir et le protocole des essais;
- le montage expérimental;
- méthode de comparaison entre le modèle et les résultats expérimentaux.

3.2 Protocole de test

Comme vu dans la section 2.4.1, cinq points d'opération sont nécessaires sur cinq courbes de vieillissement. Les courbes doivent être obtenues pour des conditions d'usures différentes tels la température, le taux de recharge, le taux de décharge et la profondeur de décharge. Pour obtenir ces valeurs, on fait vieillir cinq piles jusqu'à ce qu'elles aient perdu 4 % de leurs capacités maximales initiales. Le vieillissement se fera donc à deux températures, deux taux de décharge, deux taux de recharge et deux profondeurs de décharge (DOD) pour les cinq cellules d'une chimie. Les tableaux 3.1 et 3.2 présentent le plan de vieillissement pour les piles de chimies LiFePO₄ (LFP) et LiNiMnCoO₂ (NMC).

Tableau 3.1 Plan de vieillissement des piles A123 (LFP)

Cellules	1	2	3	4	5
Températures	22°C	22°C	22°C	22°C	40°C
DOD	100 %	100 %	100 %	25 %	100 %
Décharge	2 C	3 C	2 C	2 C	3 C
Recharge	1 C	1 C	1,5 C	1,5 C	1 C

Tableau 3.2 Plan de vieillissement des piles NMC

Cellules	1	2	3	4	5
Températures	25°C	25°C	25°C	25°C	45°C
DOD	100 %	100 %	100 %	25 %	100 %
Décharge	0,8 C	1,5 C	0,8 C	0,8 C	0,8 C
Recharge	0,8 C	0,8 C	1,5 C	0,8 C	0,8 C

Ces plans de vieillissement permettent d'obtenir les points d'analyse du simulateur et de comparer l'influence de la chimie et des caractéristiques du cyclage sur l'espérance de vie des piles. Les redondances des caractéristiques servent de point de comparaison en isolant une à une les variables du cyclage. Les températures utilisées dans le simulateur sont les valeurs mesurées à la surface de la cathode des piles. Pour valider les capacités de prédiction du simulateur, l'usure des piles se poursuivra jusqu'à ce que les piles aient perdu au moins 10 % de leurs capacités maximales. Les piles de chimies LiNiCoAlO₂ et Li₄Ti₅O₁₂ ne seront pas analysées pour limiter la durée des essais.

La séquence utilisée pour cycler les piles est constituée d'une initialisation des caractéristiques de la pile suivie d'une alternance du test de résistance et de m cycles. Voir figure 3.1. Une résolution « m » dynamique du test de résistance a été utilisée. Une résolution fine près du BOL et du EOL et une résolution plus grossière en milieu de vie de 50 cycles

maximum pour les piles avec un DOD de 100 % et de 200 cycles au maximum pour les piles avec un DOD de 25 % pour le vieillissement.

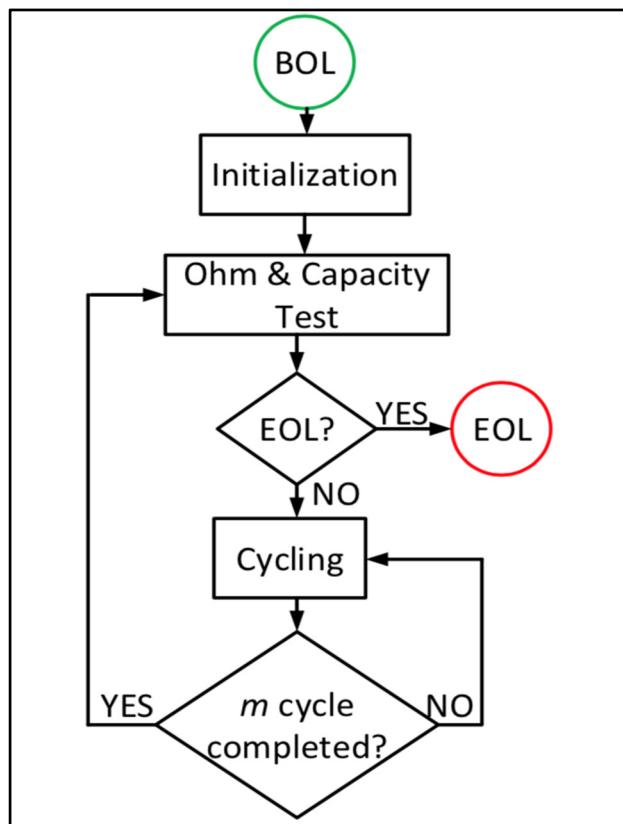


Figure 3.1 Séquence de cyclage pour le vieillissement d'une cellule au lithium

La période d'échantillonnage est déterminée par la capacité maximale d'une pile divisée par 200 pour obtenir une résolution de 0,5 %. Cette résolution est prédéterminée par l'appareil de mesure. Dans notre expérience, la capacité maximale des cellules est de 2 500 mAh pour la chimie LFP et 2 000 mAh pour la chimie NMC produisant ainsi une résolution de 12,5 mAh et 10 mAh par point d'enregistrement.

3.2.1 Protocole d'essais du modèle Ah-throughput

Afin de comparer le modèle de vieillissement proposé avec le modèle de simulation Ah-throughput, il est nécessaire d'évaluer les résultats prédicts par cette méthode. Ainsi, une

simulation est implantée dans le logiciel Simulink™. La figure 3.2 illustre le schéma bloc du modèle de vieillissement Ah-throughput utilisant les équations 1.10 et 1.11.

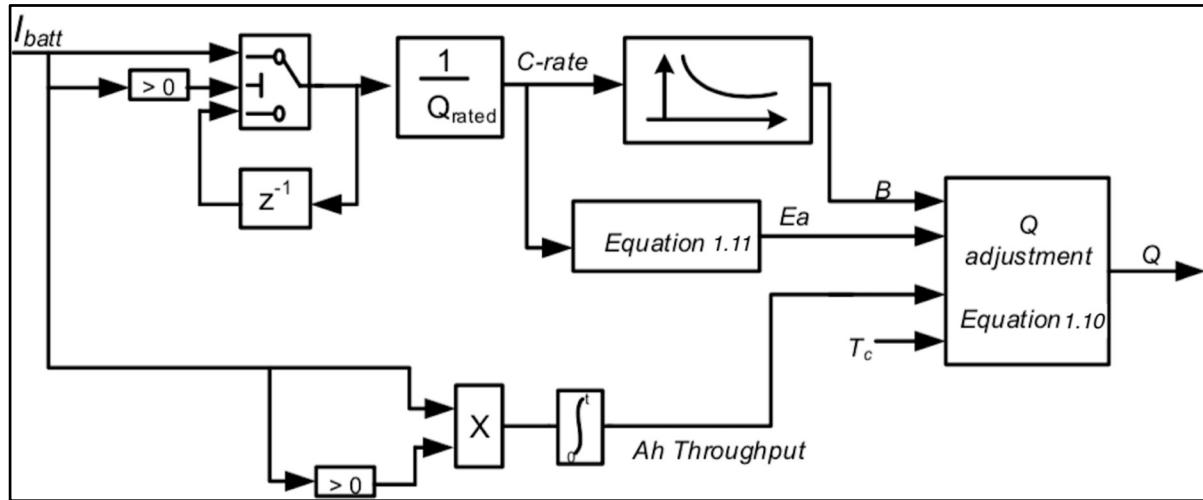


Figure 3.2 Le modèle de vieillissement des piles Ah-throughput dans Simulink™

Les équations 1.10 et 1.11 illustrent que la méthode Ah-throughput considère, de façon indirecte, le DOD à l'intérieur de la variable A_h , et ne tient pas compte du taux de recharge de la pile. Les essais expérimentaux seront comparés à la méthode Ah-throughput pour exposer la divergence entre les deux modèles au chapitre 4.

3.3 Montage expérimental

Le schéma du banc de test utilisé pour effectuer le vieillissement accéléré est illustré à la figure 3.3. Ce montage est constitué d'une chambre climatique servant au maintien des températures chaudes (40°C) et d'un appareil de cyclage permettant de faire des recharges et des décharges selon les conditions voulues sur quatre piles en parallèle. L'ordinateur recueille les données générées par l'appareil de cyclage dans une base de données. Les essais seront effectués sur cinq piles LFP et cinq piles NMC.

Les équipements du laboratoire sont :

- une chambre climatique Thermotron XSE600;
- un appareil de cyclage (PCBA 5010-4) fabriqué par la compagnie ESI technologie;

- un ordinateur utilisant Windows 7 avec la base de données Access;
- cinq piles LiFePO₄ de tension 3,3 V et de capacité 2,5 Ah de la compagnie A123;
- cinq piles LiNiMnCoO₂ génériques de tension 3,6 V et de capacité de 2 Ah.

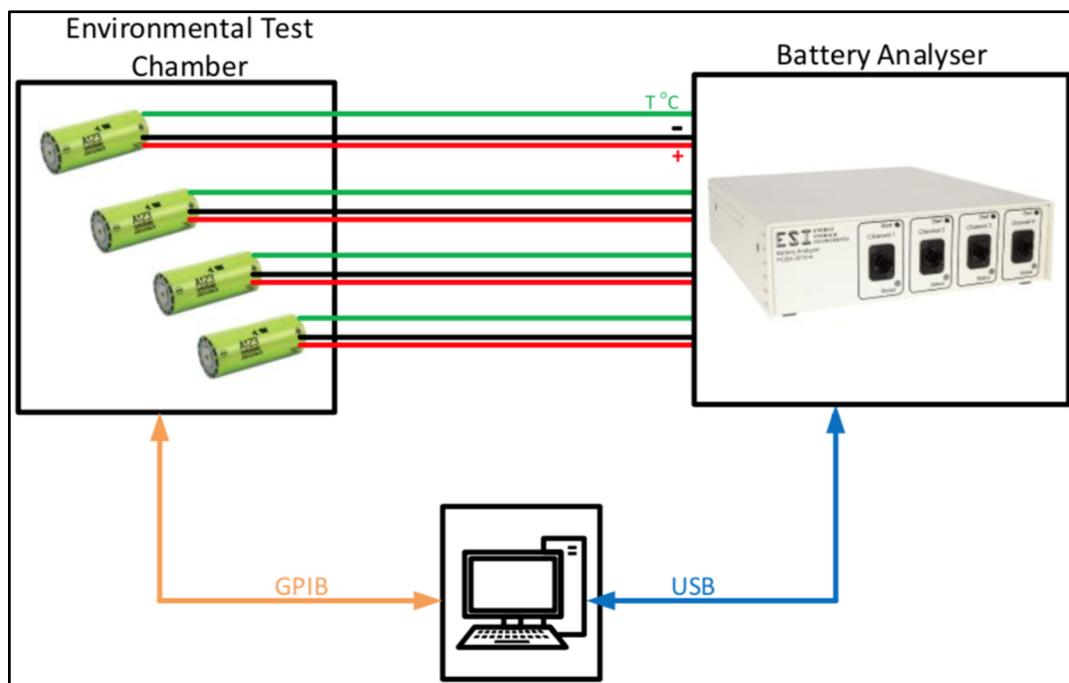


Figure 3.3 Schéma du montage expérimental

3.4 Méthode de validation avec le modèle de vieillissement

Les essais expérimentaux permettent de trouver les nombres de cycles N_i utiles au simulateur pour les différentes conditions d'utilisation. Ces valeurs se retrouvent sur les courbes de vieillissement lorsque la pile a perdu 4 % de sa capacité initiale. Ces informations sont utilisées comme valeurs d'entrée du simulateur. Les résultats produits par le modèle sont ensuite comparés, sous forme d'erreurs, aux résultats obtenus pour déterminer la précision du modèle de vieillissement.

La figure 3.4 montre les valeurs nécessaires à l'exécution du modèle dans Simulink™. Les nombres de cycles nécessaires N_i pour atteindre le EOL pour différentes conditions d'opérations sont :

- N_1 à 100 % DOD, $I_{\text{dis_nom}}$, $I_{\text{ch_nom}}$, à température ambiante;

- N₂ à 100 % DOD, I_{dis_max}, I_{ch_nom}, à température ambiante;
- N₃ à 100 % DOD, I_{dis_nom}, I_{ch_max}, à température ambiante;
- N₄ à 25 % DOD, I_{dis_nom}, I_{ch_max}, à température ambiante;
- N₅ à 100 % DOD, I_{dis_nom}, I_{ch_nom}, à haute température.

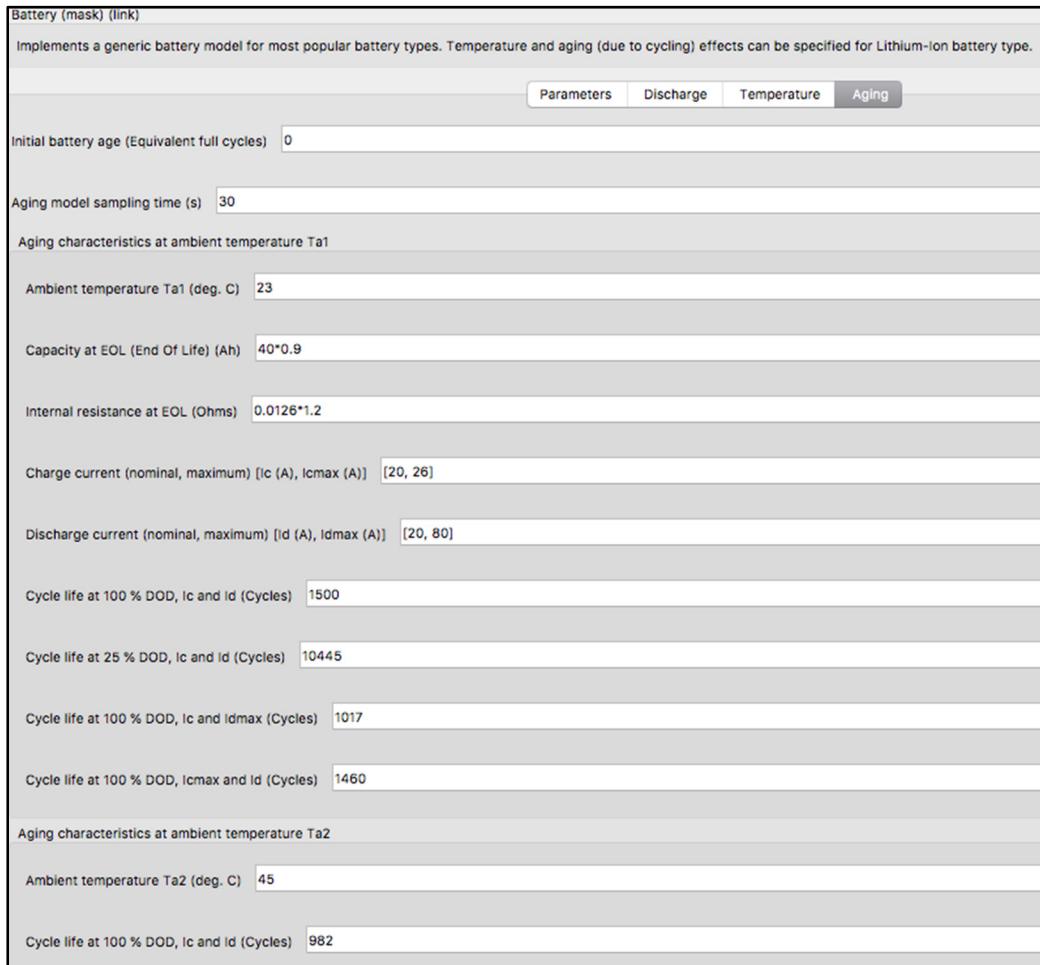


Figure 3.4 Interface Simulink du modèle de vieillissement

Les autres valeurs comme les courants de recharge et de décharge maximaux et en utilisation nominale (I_c, I_d, I_{cmax}, I_{dmax}), les températures (T_a, T_{a2}), la capacité de la pile en fin de vie et le nombre de cycles de vieillissement déjà subi sont déterminées par les conditions d'utilisation de la pile. Dans notre expérience, la résistance en fin de vie est obtenue en mesurant la résistance de la pile à la fin du vieillissement expérimental.

3.5 Conclusion

Le protocole d'essai permet d'obtenir les données nécessaires à la validation du modèle de vieillissement. Les valeurs expérimentales sont comparées aux réponses du simulateur sous forme de graphique d'erreur pour en déterminer la précision. Pour confronter la méthode Ah-throughput avec le modèle proposé, on compare les courbes de vieillissement obtenus durant les essais avec les courbes prédites par les deux simulateurs pour les deux chimies. Le prochain chapitre analysera les résultats obtenus.

CHAPITRE 4

VALIDATION EXPÉRIMENTALE DES PILES AU LITHIUM

4.1 Introduction

La validation expérimentale du modèle de vieillissement se fait par le cyclage des piles présenté dans le chapitre 3. Les données recueillies servent à obtenir les courbes de vieillissement ainsi que les paramètres d'utilisation des simulateurs. L'usure accélérée de dix piles fournit les informations servant à la comparaison entre l'expérimentation, le modèle de vieillissement proposé et le modèle Ah-throughput.

Ce chapitre sera organisé comme suit :

- analyse des résultats expérimentaux et de simulations du modèle de vieillissement proposé pour les piles LFP et NMC;
- analyse du modèle Ah-throughput pour nos essais;
- discussion portant sur les résultats obtenus;
- conclusion.

4.2 Analyse des résultats de la pile LFP

Les essais sur les cinq piles LFP ont produit les courbes de vieillissement représentées aux figures 4.1 à 4.5. On détermine les paramètres pour chacune des cinq conditions d'usure sur les courbes lorsque la pile a perdu 4 % de sa capacité initiale. Les valeurs des N_i obtenues sont identifiées dans le tableau 4.1. Dans ce même tableau, on expose les valeurs des N_{ci} calculées avec l'équation 2.30 ainsi que les paramètres $H, \xi, \psi, \theta, \gamma_1$ et γ_2 obtenus avec les équations 2.31 à 2.35.

Avec ces paramètres, on lance la simulation avec le modèle proposé. Les courbes du simulateur (en pointillé noir) sont superposées sur les graphiques 4.1 à 4.5. De plus, sur ces mêmes figures, l'erreur relative est illustrée avec la deuxième courbe entre les valeurs mesurées et les résultats du simulateur.

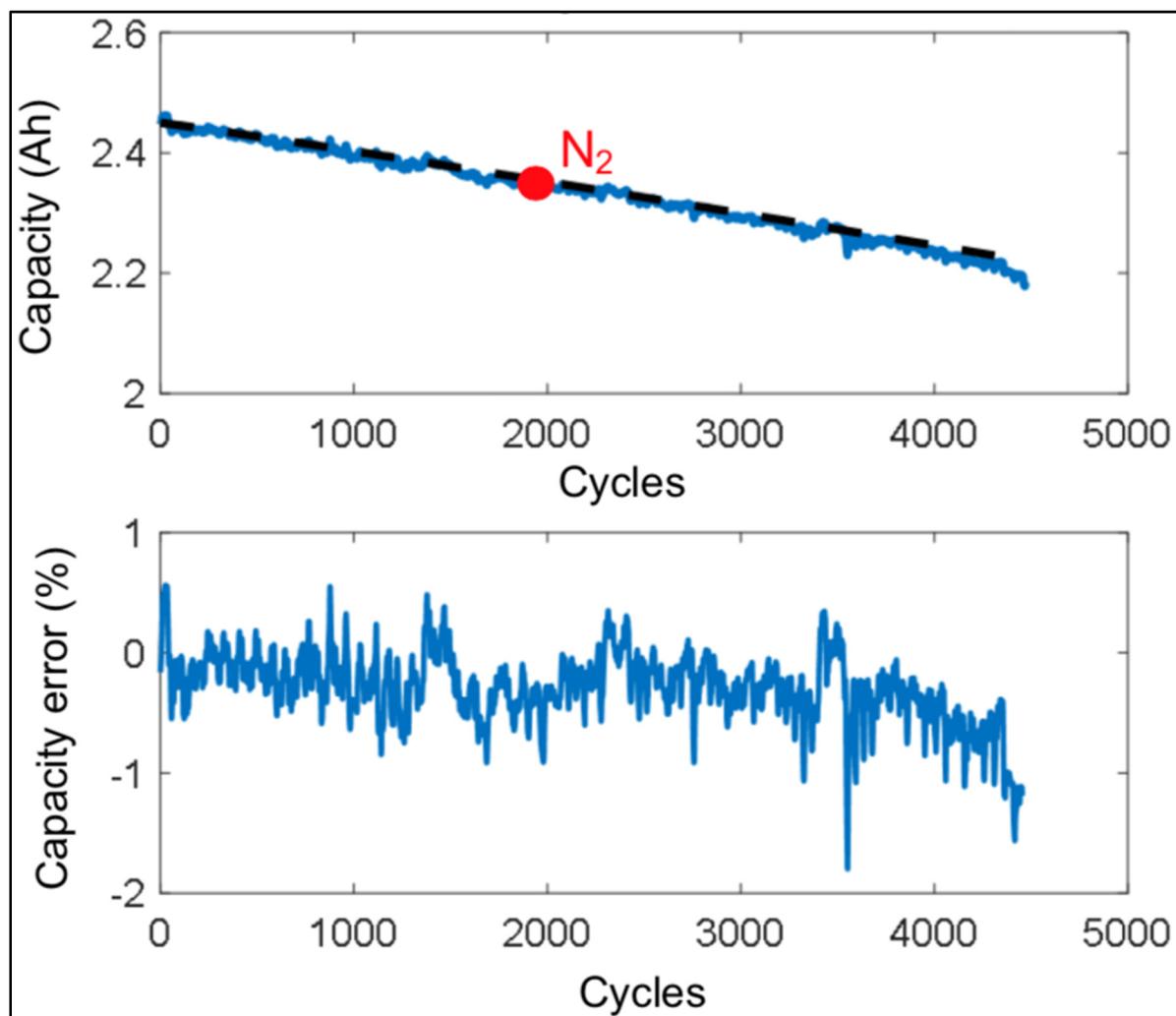


Figure 4.1 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 2 C et recharge 1 C. Le point N_2 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

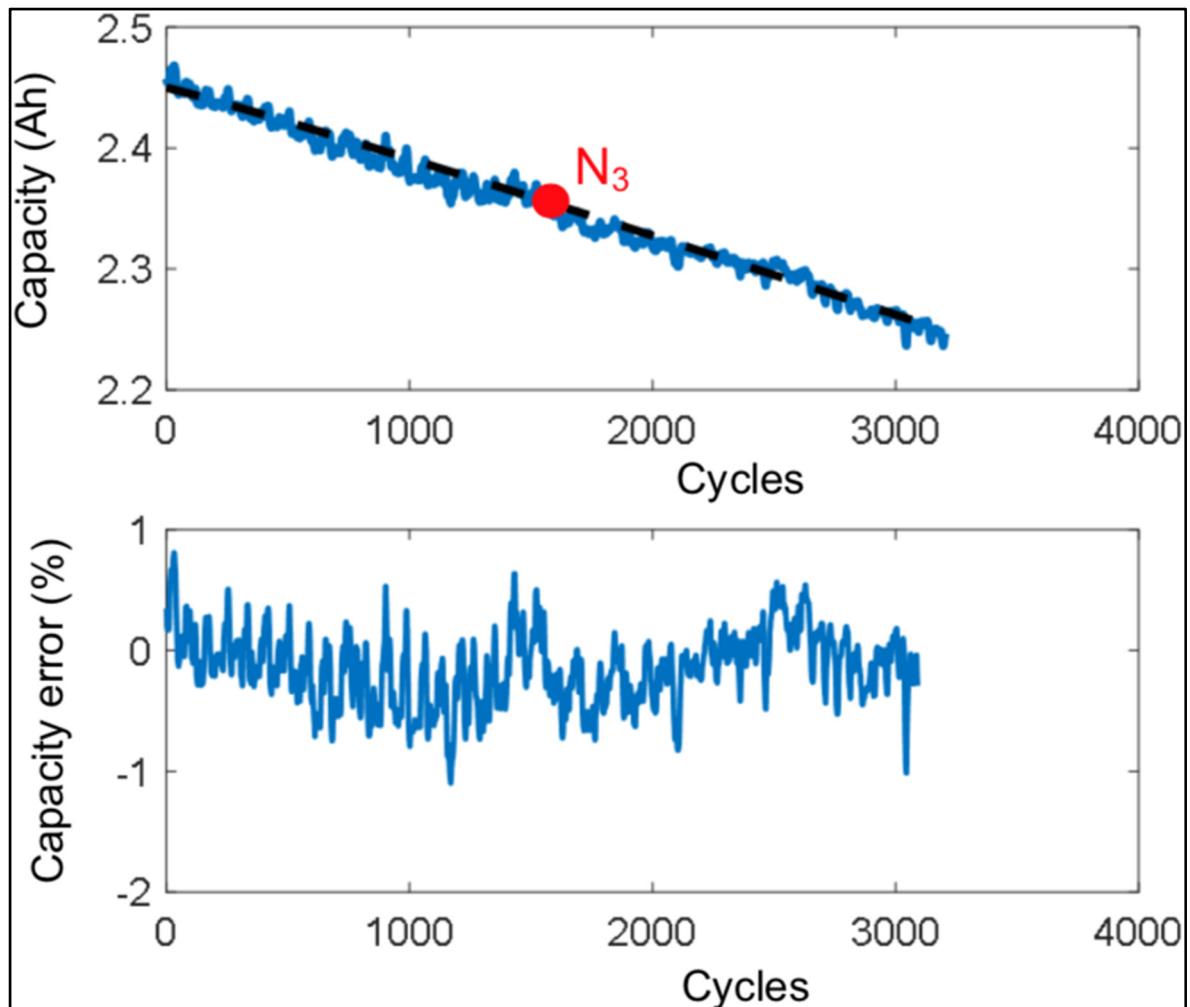


Figure 4.2 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 2 C et recharge 1,5 C. Le point N_3 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

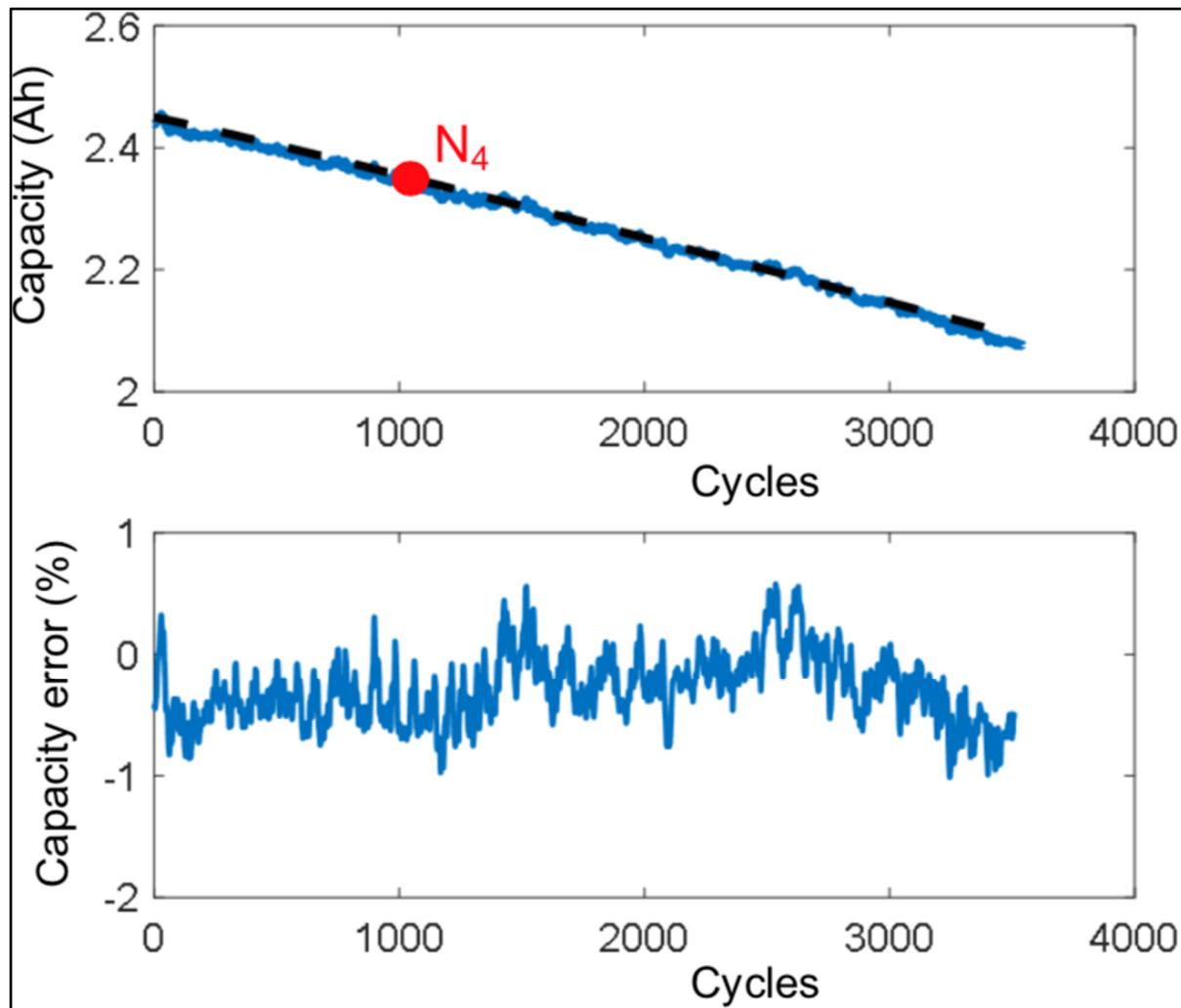


Figure 4.3 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 3 C et recharge 1 C. Le point N₄ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

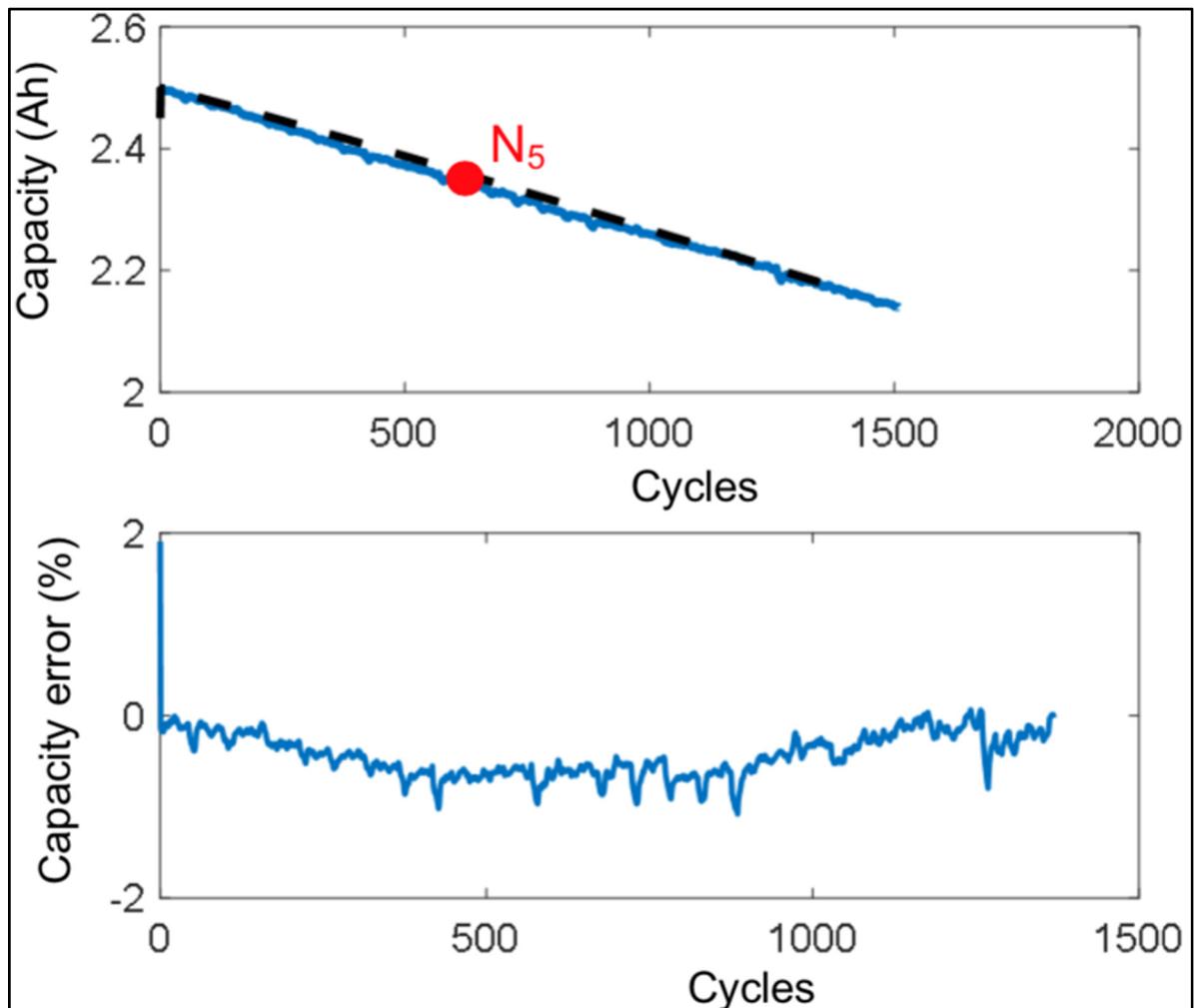


Figure 4.4 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 40 °C, DOD de 100 %, décharge 3 C et recharge 1 C. Le point N_5 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

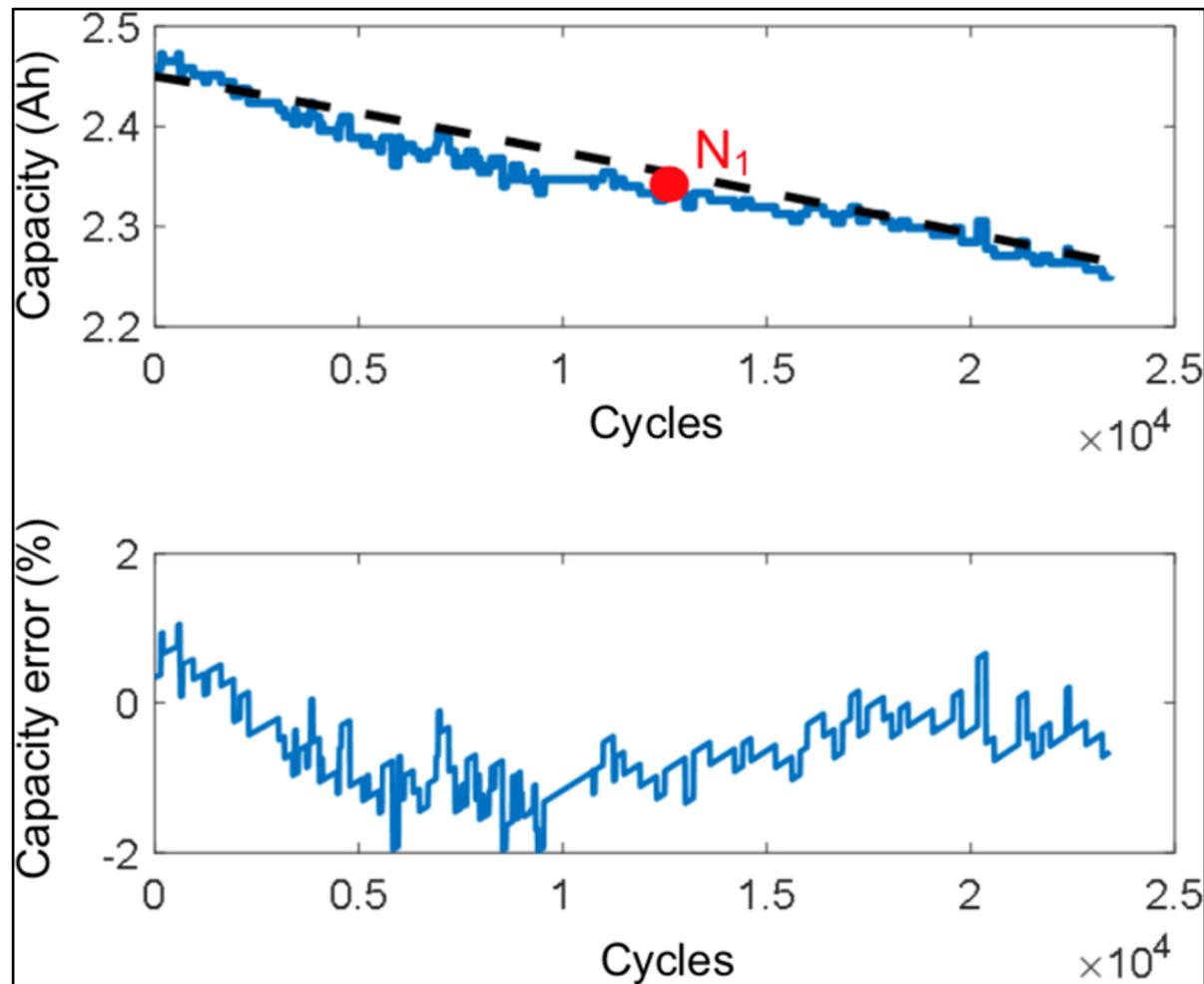


Figure 4.5 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 25 %, décharge 2 C et recharge 1,5 C. Le point N_1 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

Le tableau 4.1 résume les paramètres de la chimie LFP utilisés pour le modèle de simulation. Les N_i sont lus directement sur les courbes de capacité. Les nombres maximaux de cycles N_{ci} et les paramètres du modèle sont calculés dans les équations 2.30 à 2.35.

Tableau 4.1 Les paramètres obtenus avec le modèle pour la chimie LFP

Paramètres extraits des courbes de vieillissement				
N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
12 812	2 000	1 620	1 030	650
Nombre de cycles maximaux estimé				
N _{c1}	N _{c2}	N _{c3}	N _{c4}	N _{c5}
$5,87 \cdot 10^4$	9 175	7 430	4 725	2 213
Paramètres estimés pour le modèle de vieillissement				
H	ξ	Ψ	γ ₁	γ ₂
$2,05 \cdot 10^5$	1,49	$3,89 \cdot 10^3$	1,63	0,52
				1,056

On observe que le nombre de cycles nécessaire à l'obtention des paramètres de la chimie LFP varie de 650 cycles (avec 100 % DOD, 3 C de décharge, 1 C de recharge à 40 °C) à 12 800 cycles (avec 25 % DOD, 2 C de décharge, 1,5 C de recharge à 22 °C). Les graphiques d'erreur des figures 4.1 à 4.5 montrent que le modèle de vieillissement proposé représente adéquatement l'usure réelle des piles LFP. L'erreur maximale relative est de 2 % entre les essais expérimentaux et les résultats de la simulation pour un vieillissement de 10 % de la capacité maximale initiale des piles.

4.3 Analyse des résultats de la pile NMC

Les essais sur les cinq piles NMC sont représentés par les courbes de vieillissement illustrées dans les graphiques 4.6 à 4.10. Grâce au même processus utilisé pour la chimie LFP, on détermine les paramètres pour chacune des cinq conditions d'usure sur les courbes lorsque la pile a perdu 4 % de sa capacité initiale pour en extraire les paramètres du tableau 4.2.

Les courbes du simulateur (en pointillé noir) sont superposées sur les courbes de capacité des figures 4.6 à 4.10. L'erreur relative est illustrée sur le deuxième graphique entre les valeurs mesurées et les résultats du simulateur.

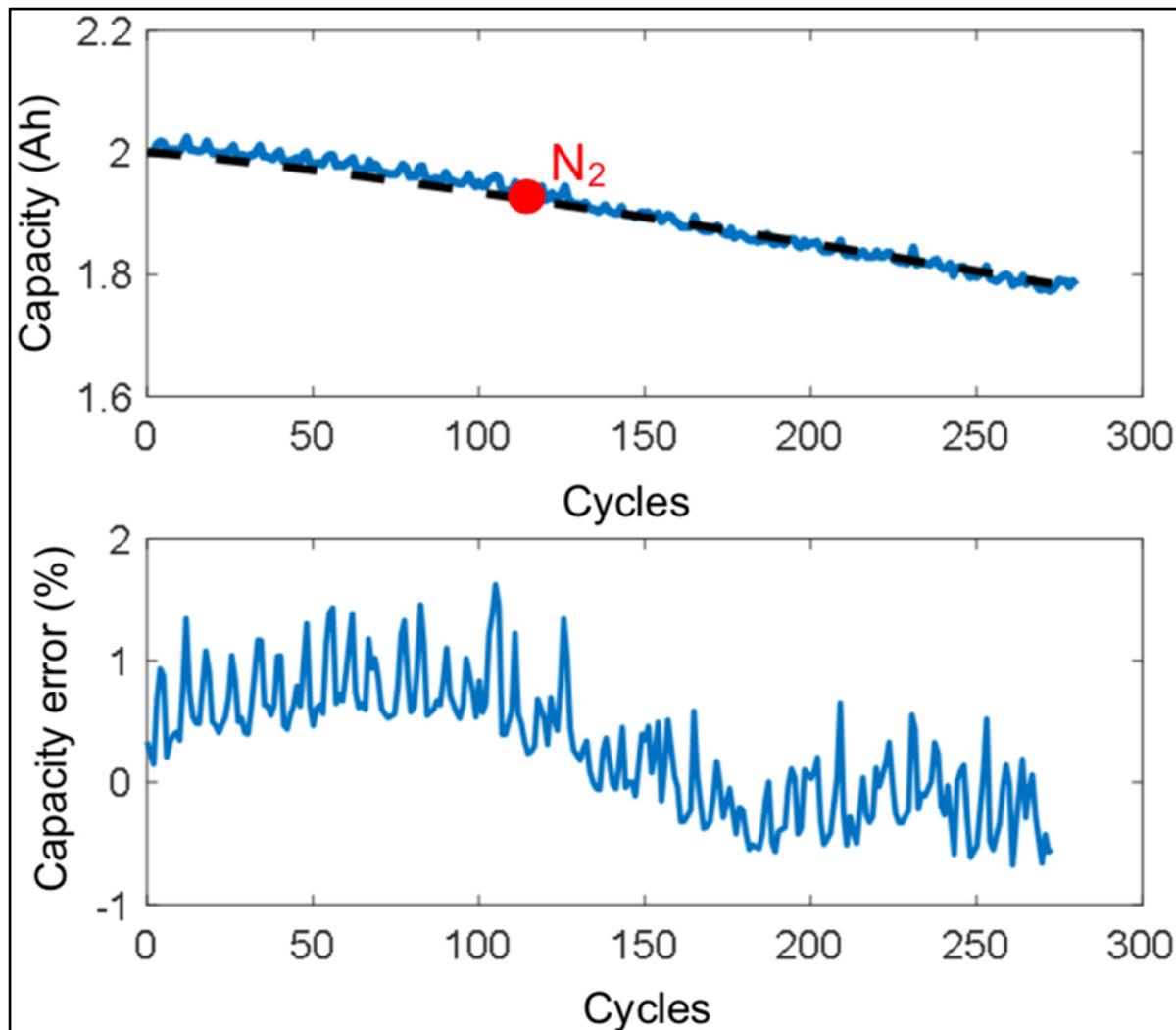


Figure 4.6 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. Le point N_2 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

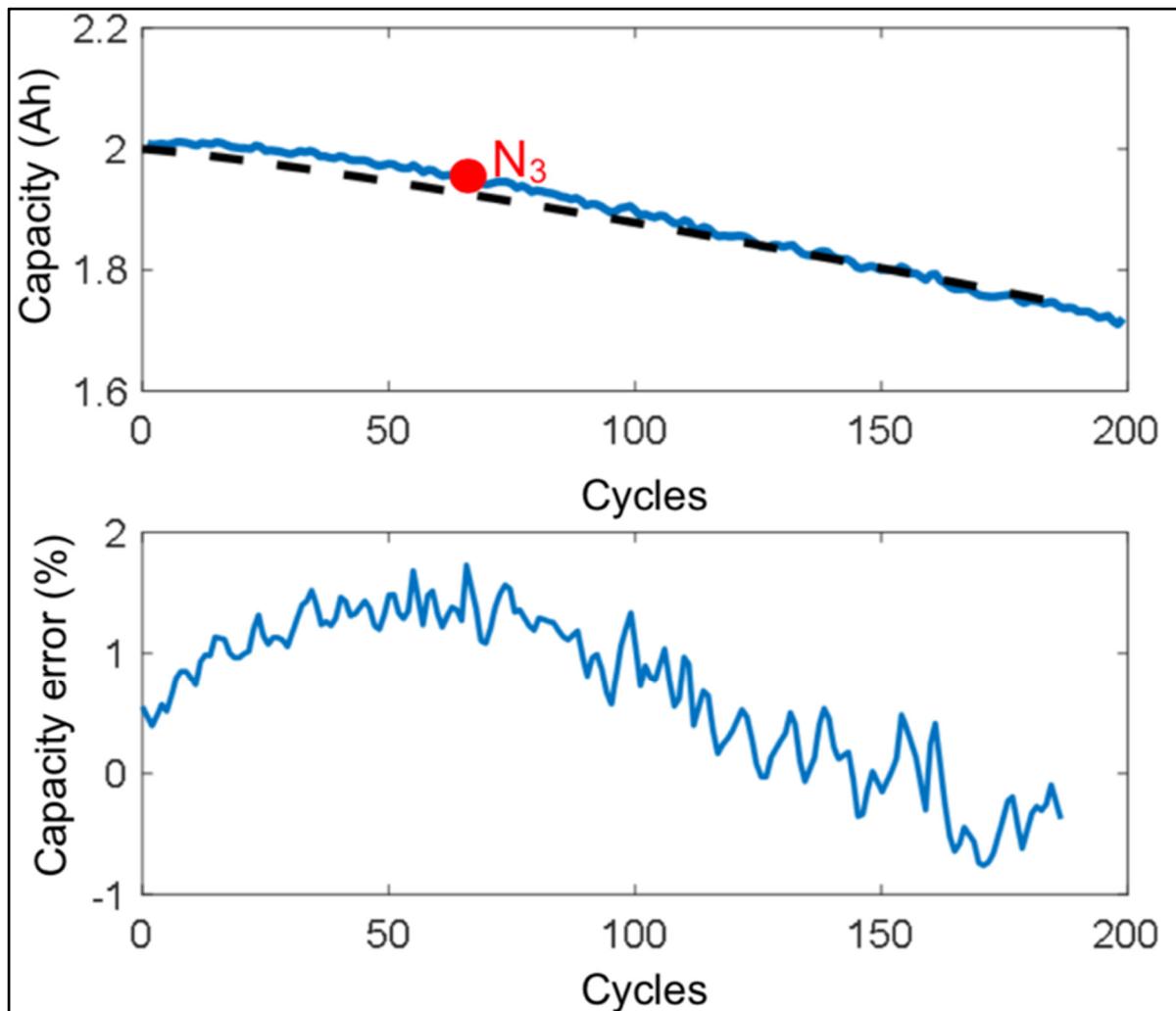


Figure 4.7 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 1,5 C. Le point N_3 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

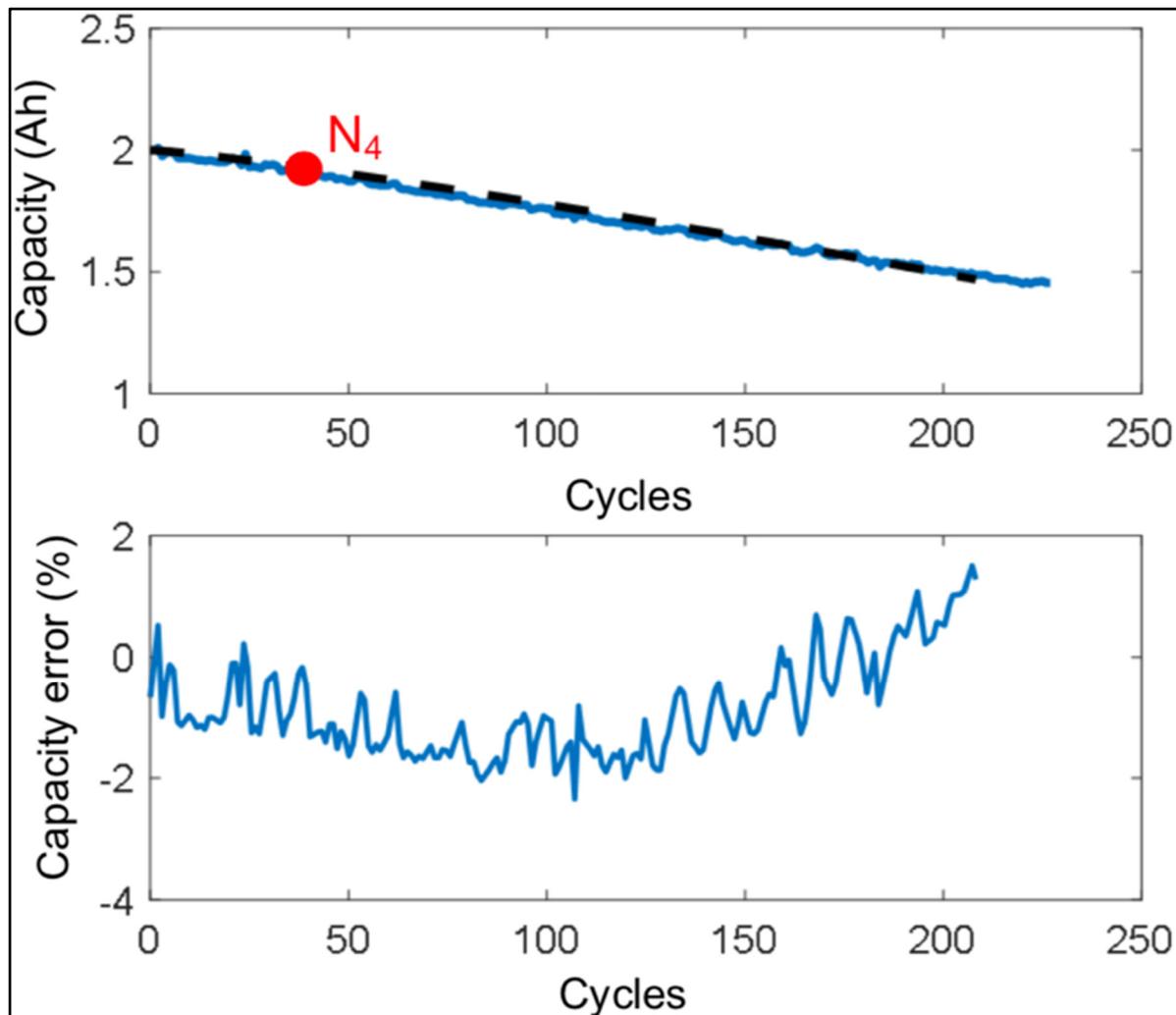


Figure 4.8 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 1,5 C et recharge 0,8 C. Le point N_4 identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

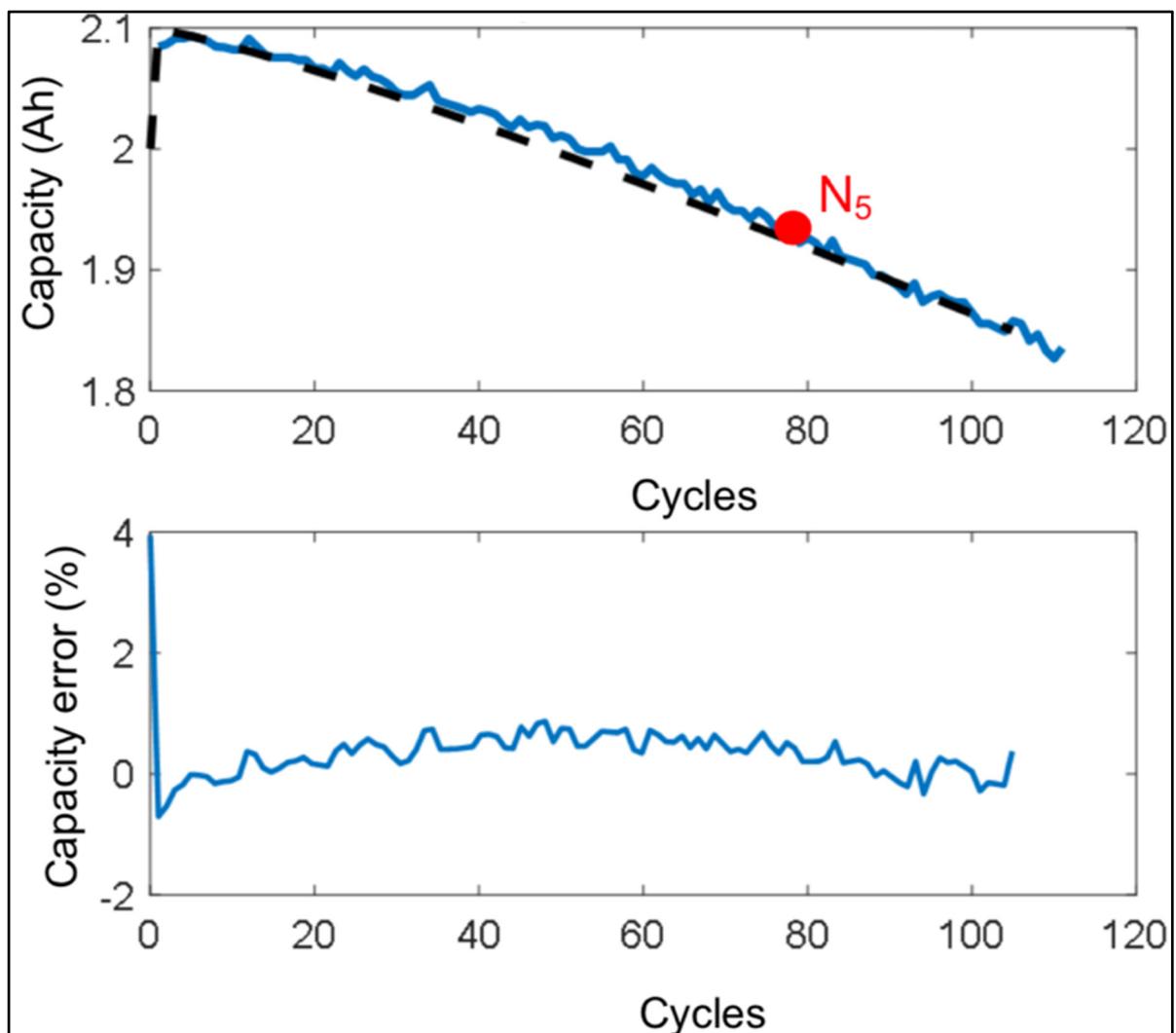


Figure 4.9 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 45 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. Le point N₅ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

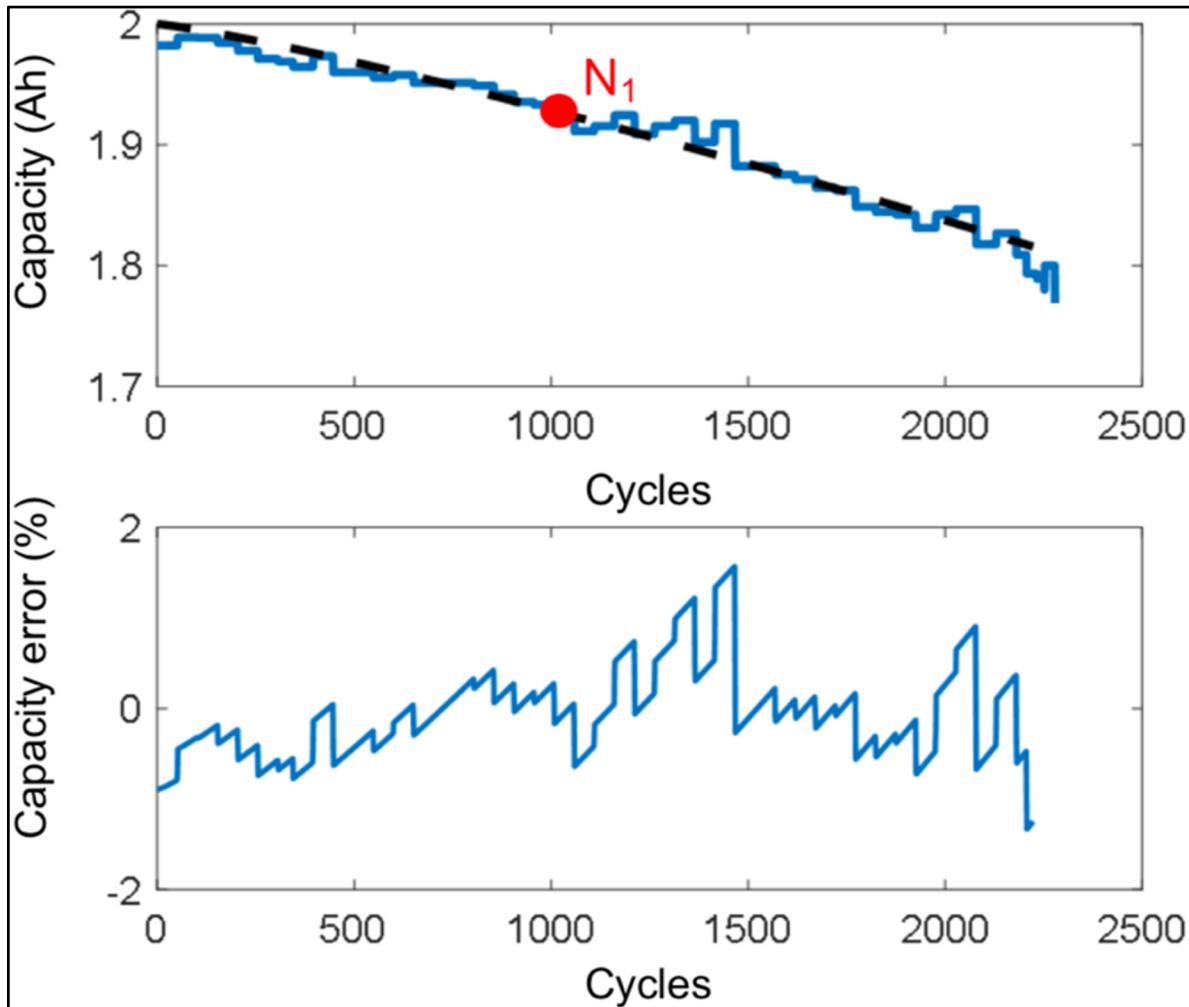


Figure 4.10 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 25 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. Le point N₁ identifié à 4 % de perte de capacité. La courbe simulée avec le modèle est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

Le tableau 4.2 résume les paramètres du modèle obtenus expérimentalement pour la chimie NMC. Ces valeurs ont été utilisées pour la simulation afin de tracer les courbes en noir pointillé.

Tableau 4.2 Les paramètres obtenus avec le modèle pour la chimie NMC

Paramètres extraits des courbes de vieillissement				
N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
1 098	118	70	42	77
Nombre de cycles maximaux estimé				
N _{c1}	N _{c2}	N _{c3}	N _{c4}	N _{c5}
4 280	460	273	164	188
Paramètres estimés pour le modèle de vieillissement				
H	ξ	Ψ	γ ₁	γ ₂
$1,47 \cdot 10^3$	1,61	$4,22 \cdot 10^3$	1,64	0,83
				1,183

On observe que le nombre de cycles nécessaire à l'obtention des paramètres de la chimie NMC varie de 42 cycles (avec 100 % DOD, 1,5 C de décharge, 0,8 C de recharge à 25 °C) à 1 098 cycles (avec 25 % DOD, 0,8 C de décharge, 0,8 C de recharge à 25 °C). Les graphiques d'erreur des figures 4.6 à 4.10 montrent que le modèle de vieillissement proposé représente adéquatement l'usure réelle des piles NMC. L'erreur maximale relative est de 2 % entre les essais expérimentaux et les résultats de la simulation pour un vieillissement allant jusqu'à la perte 20 % de la capacité maximale initiale des piles.

4.4 Analyse du modèle Ah-throughput avec nos essais expérimentaux

Dans la section 3.2.1, il est expliqué que la méthode Ah-throughput considère indirectement le DOD et ne tient pas compte du taux de recharge de la pile. La comparaison entre les essais expérimentaux et cette technique sert à exposer l'impact du taux de recharge et du DOD sur cette méthode.

Pour les essais de la chimie LFP, les paramètres du modèle Ah-throughput sont extraits à partir de la courbe de perte de capacité à 100 % DOD, 22 °C à un taux de recharge de 1 C et un taux de décharge de 2 C. Le calcul des valeurs utilisées se fait avec les équations 1.10 à 1.13.

Avec ces paramètres, on lance la simulation avec le modèle Ah-throughput. Pour les cinq essais expérimentaux, les courbes de la simulation (en pointillé rouge) sont superposées sur les courbes de capacité des figures 4.11 à 4.15. L'erreur relative entre les valeurs expérimentales et les résultats du simulateur est illustrée sur le deuxième graphique de chacune des figures.

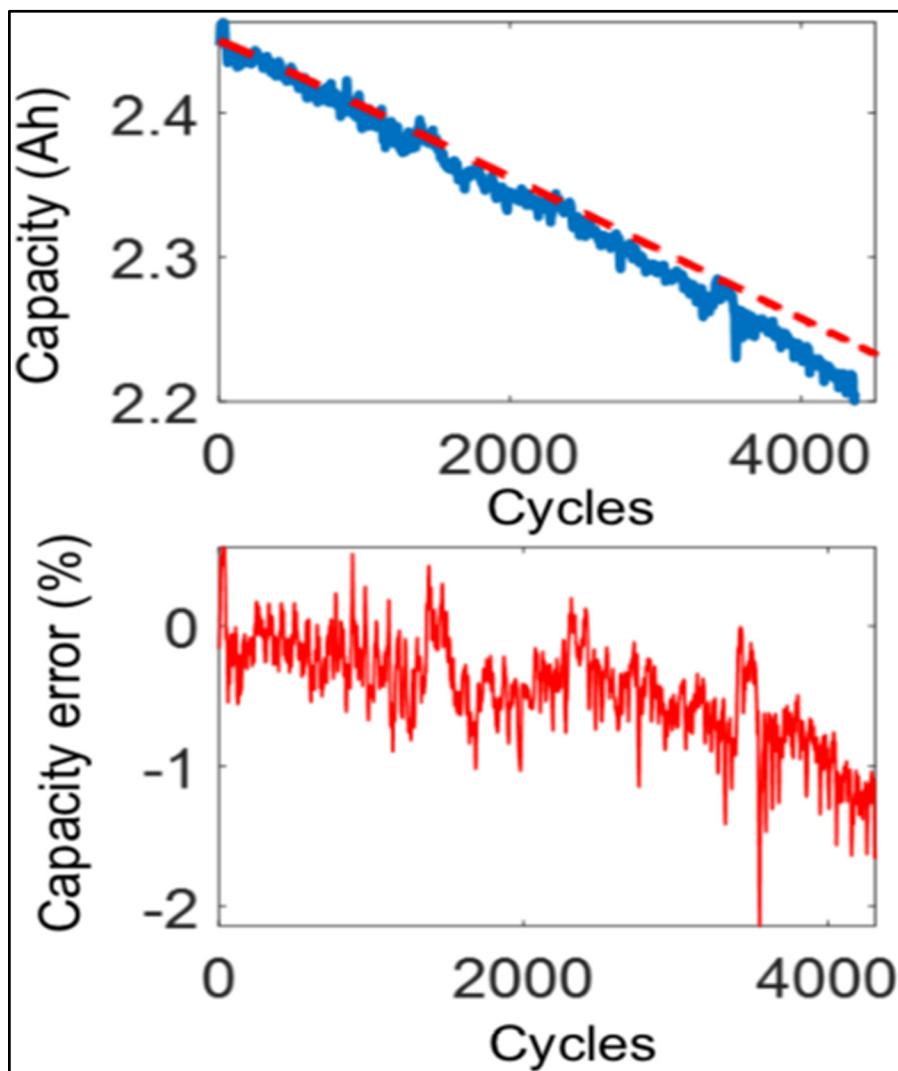


Figure 4.11 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 2 C et recharge 1 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

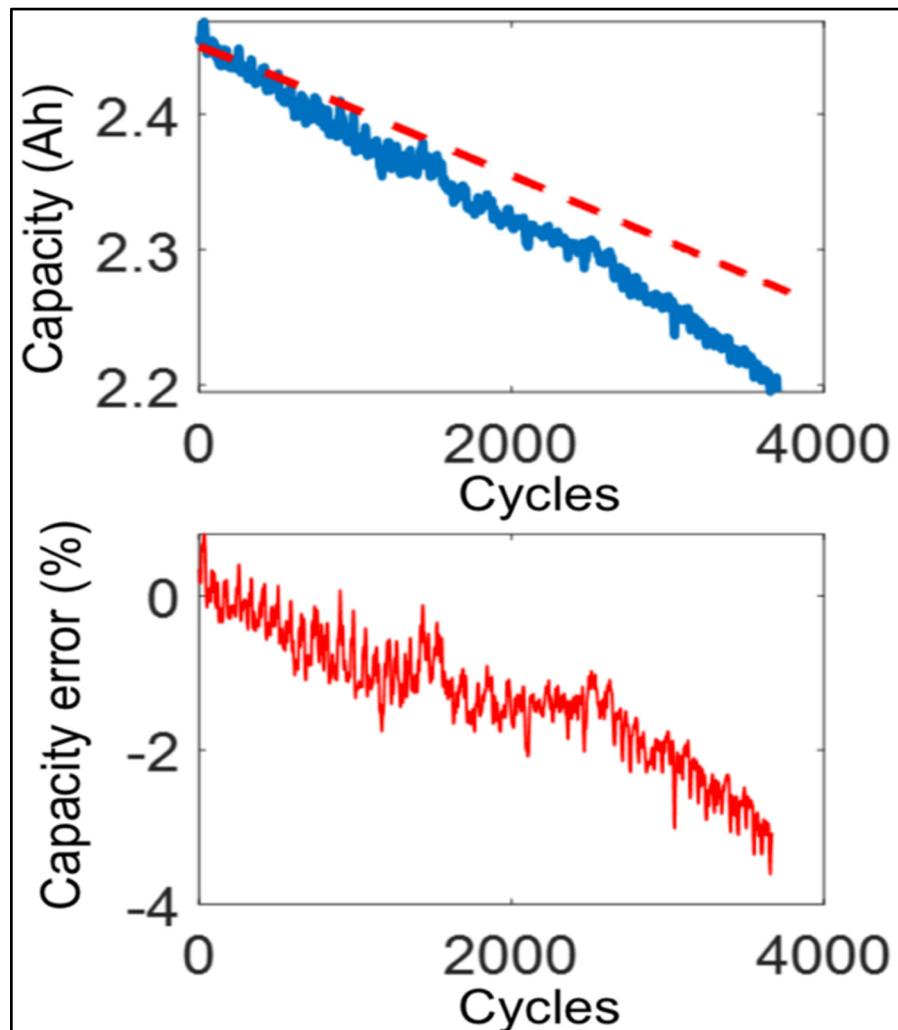


Figure 4.12 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 2 C et recharge 1,5 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

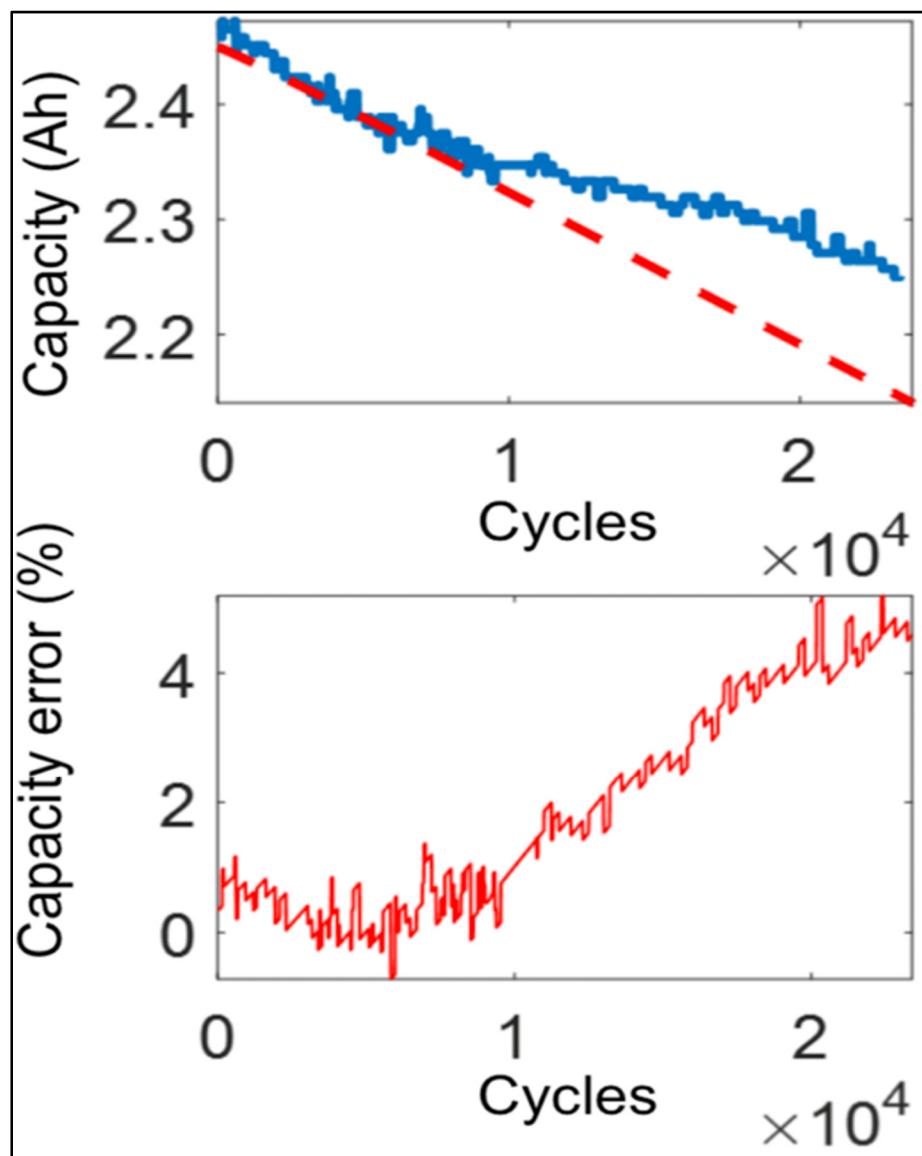


Figure 4.13 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 25 %, décharge 2 C et recharge 1,5 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

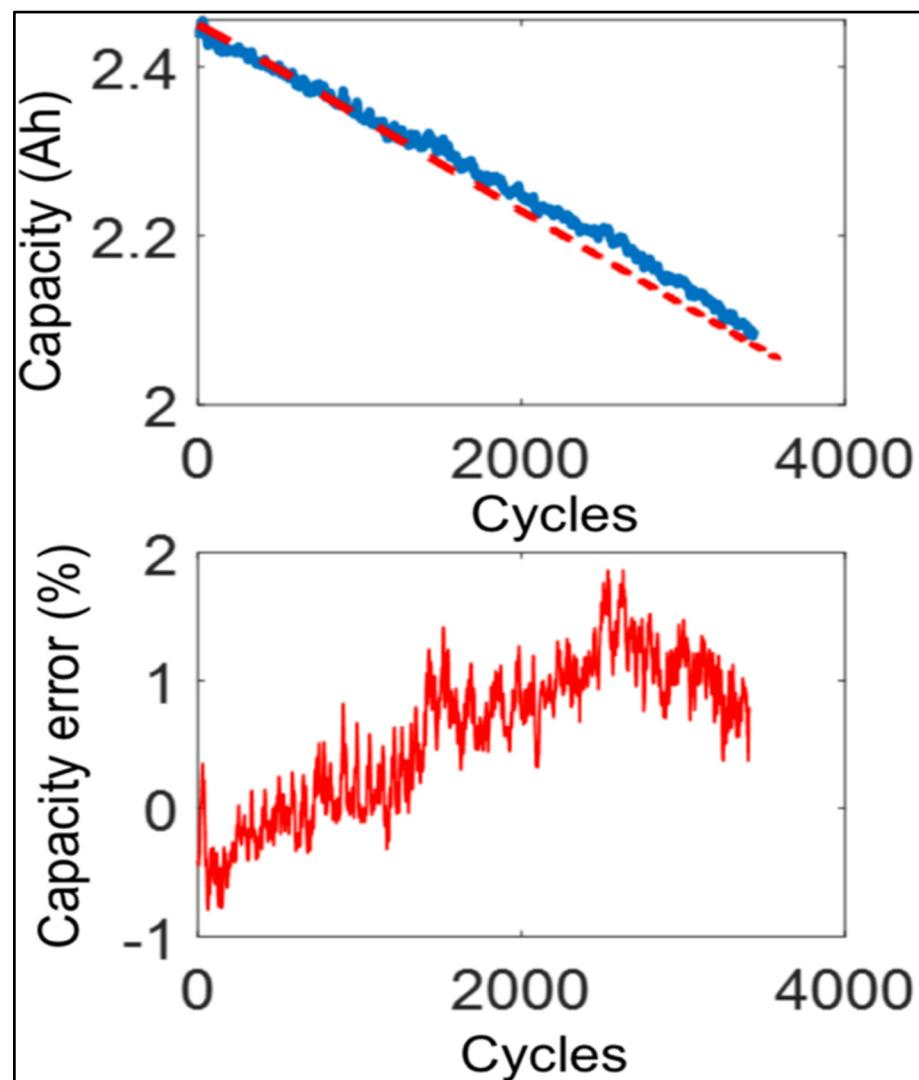


Figure 4.14 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 22 °C, DOD de 100 %, décharge 3 C et recharge 1 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

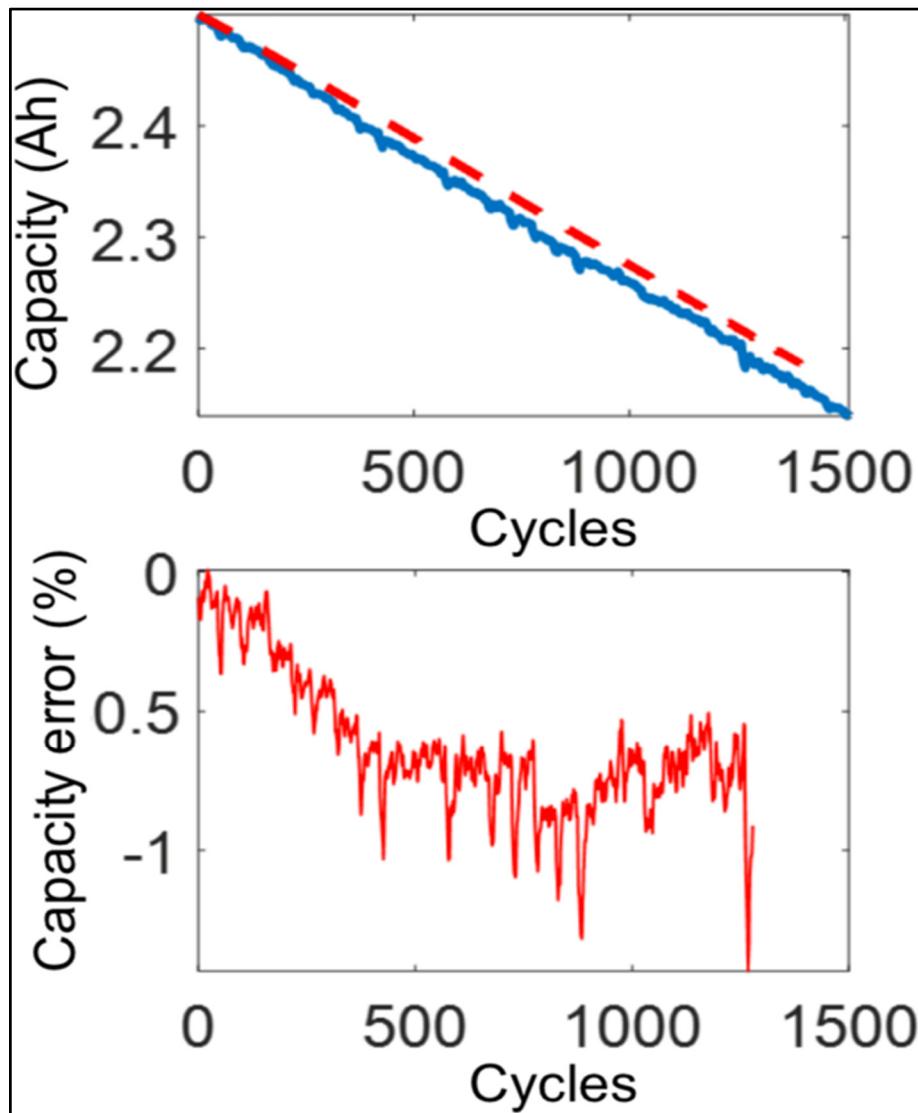


Figure 4.15 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile LFP à 40 °C, DOD de 100 %, décharge 3 C et recharge 1 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

Pour les essais de la chimie NMC, les paramètres du simulateur Ah-throughput sont extraits à partir de la courbe de perte de capacité à 100 % DOD, 25 °C à un taux de recharge de 0,8 C et un taux de décharge de 0,8 C. Les courbes issues de la simulation (en pointillé rouge) sont superposées sur les courbes de capacités expérimentales des figures 4.16 à 4.20. L'erreur

relative entre les valeurs expérimentales et les résultats du simulateur est illustrée sur le deuxième graphique de chaque illustration.

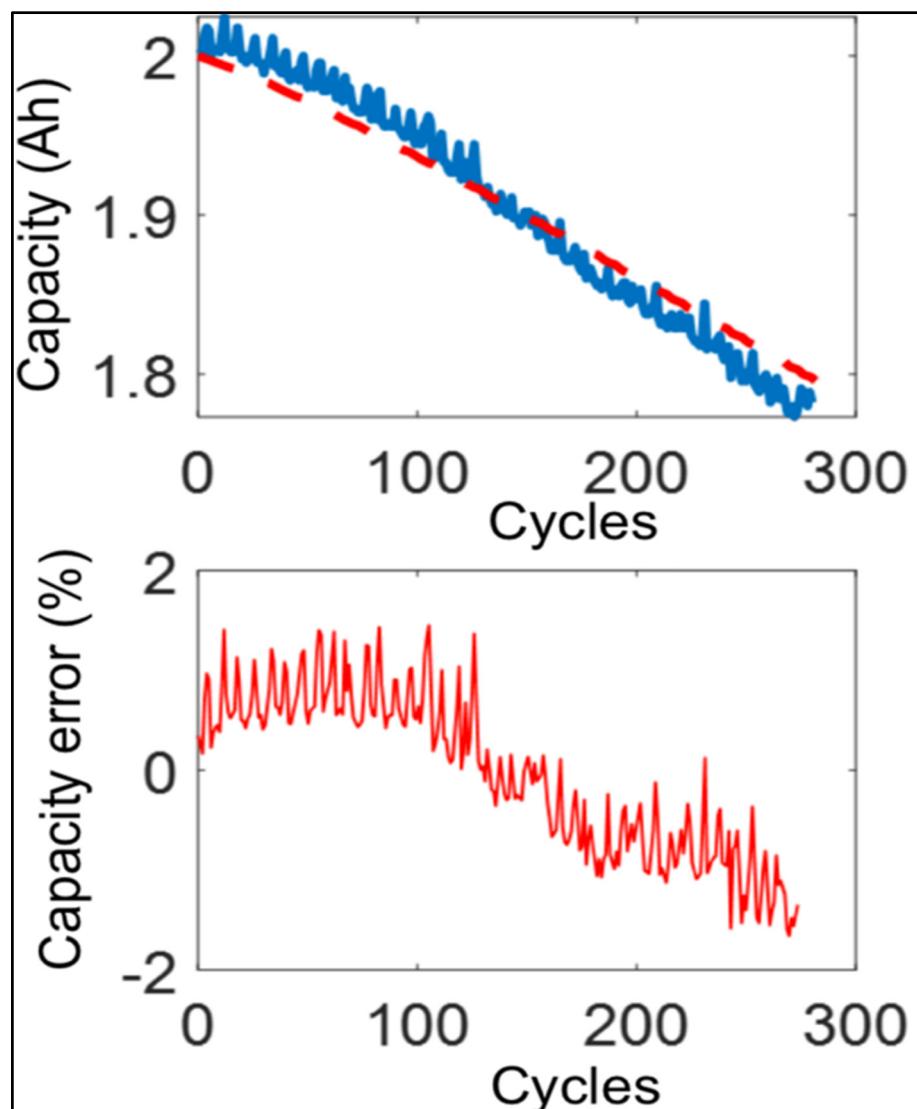


Figure 4.16 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

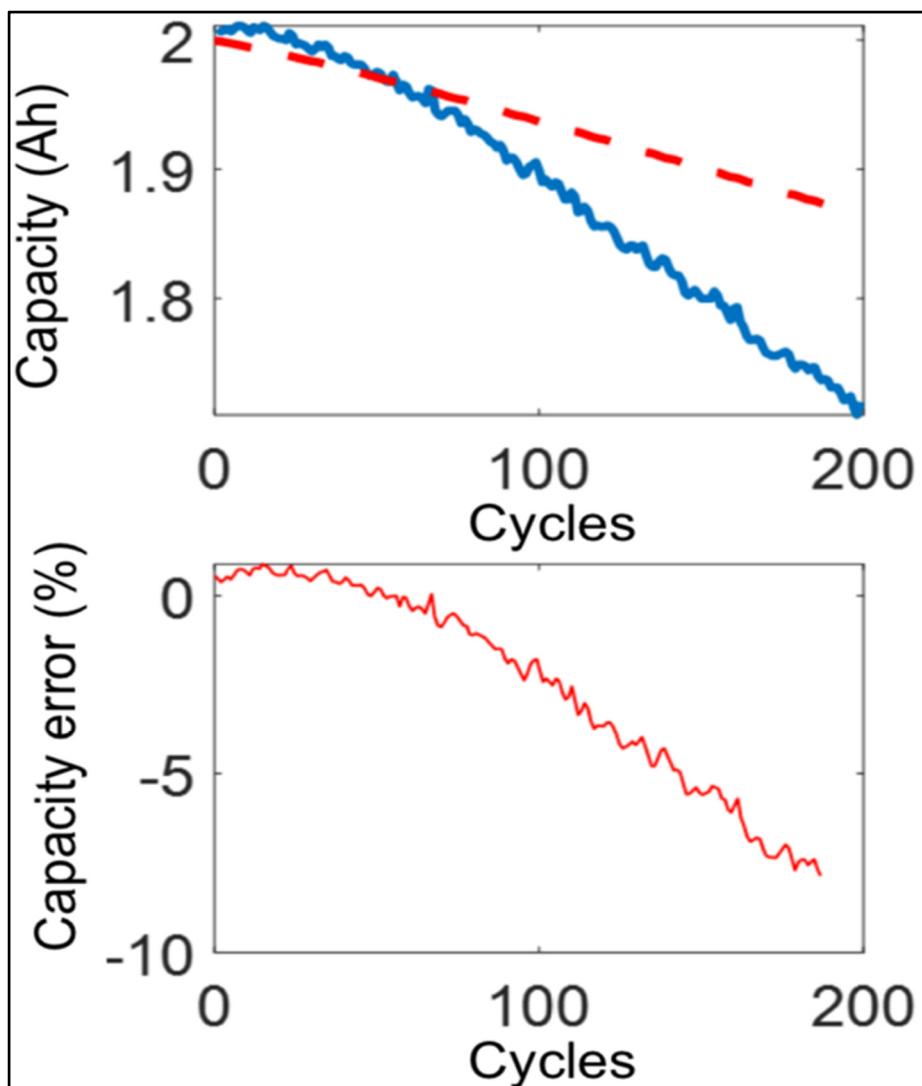


Figure 4.17 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 1,5 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

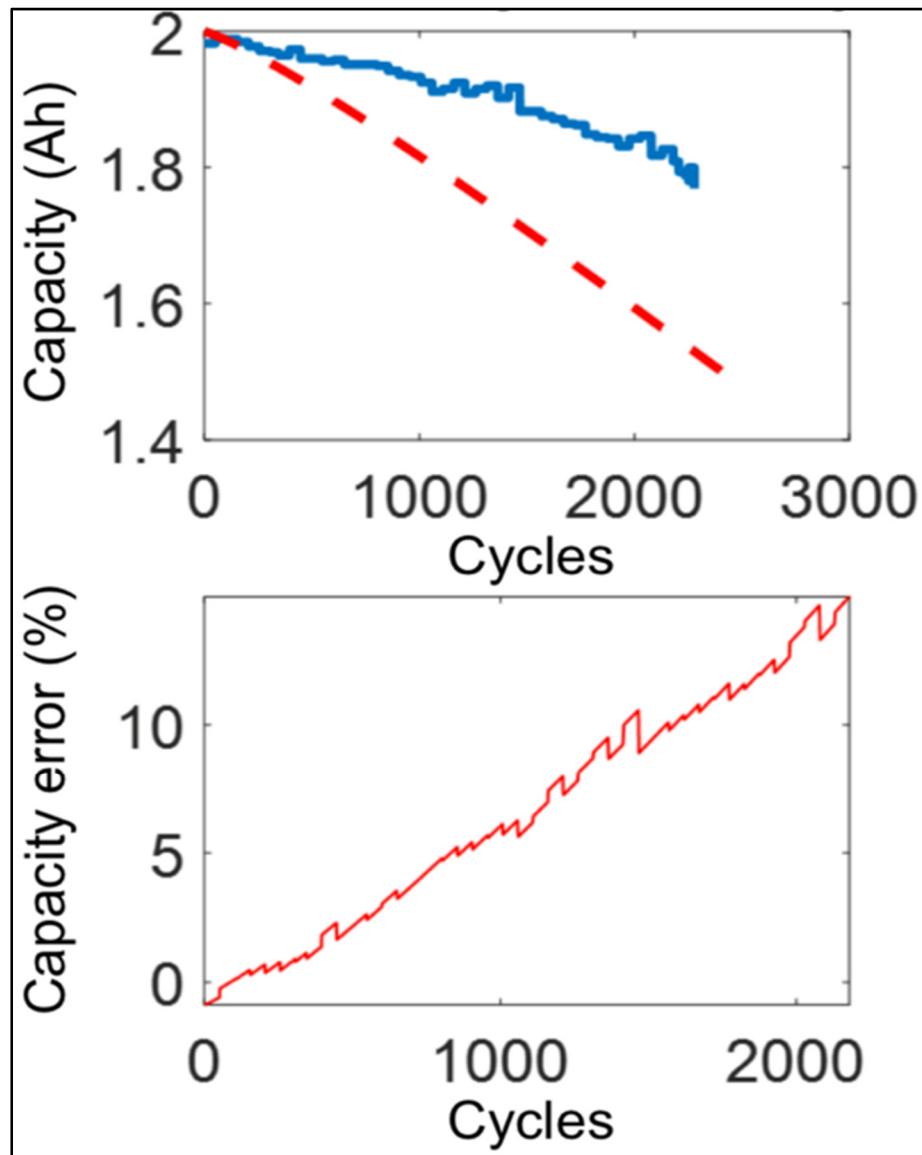


Figure 4.18 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 25 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

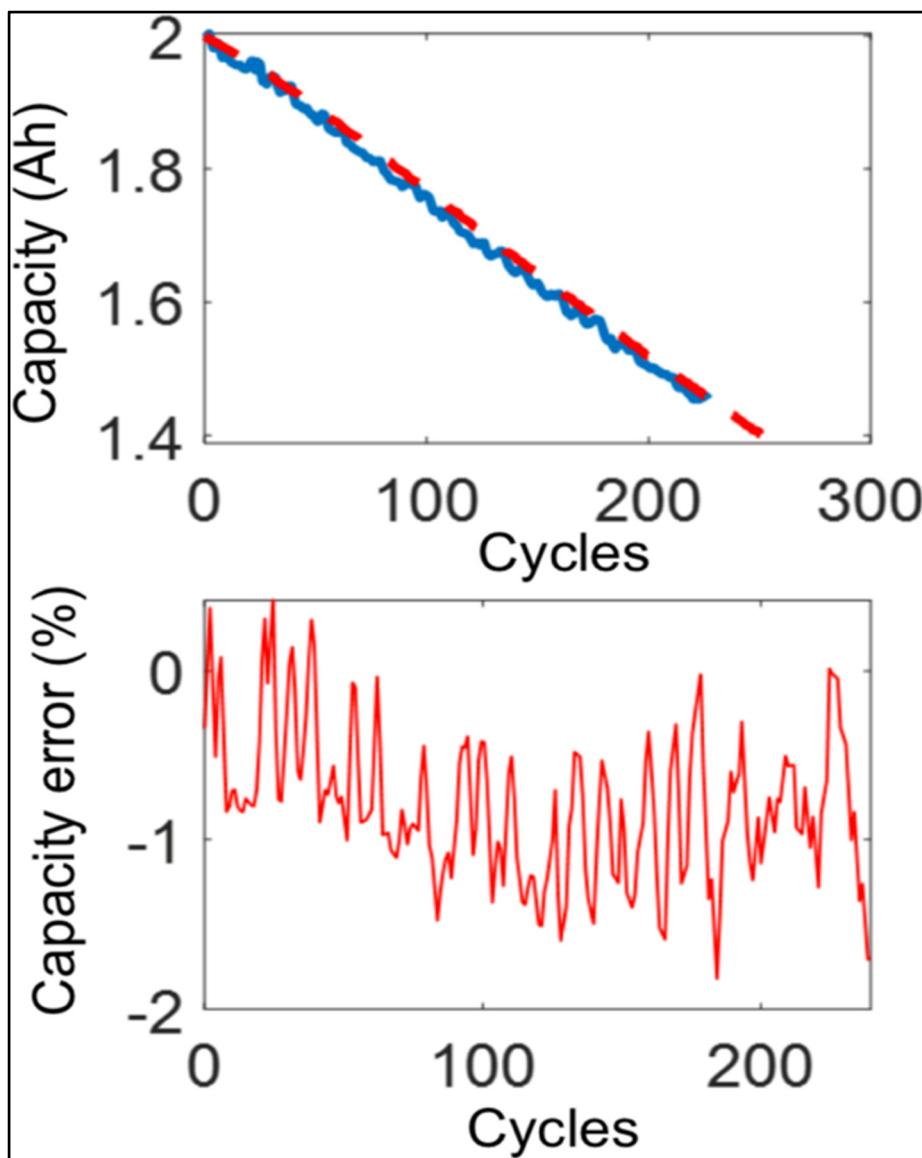


Figure 4.19 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 25 °C, DOD de 100 %, décharge 1,5 C et recharge 0,8 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

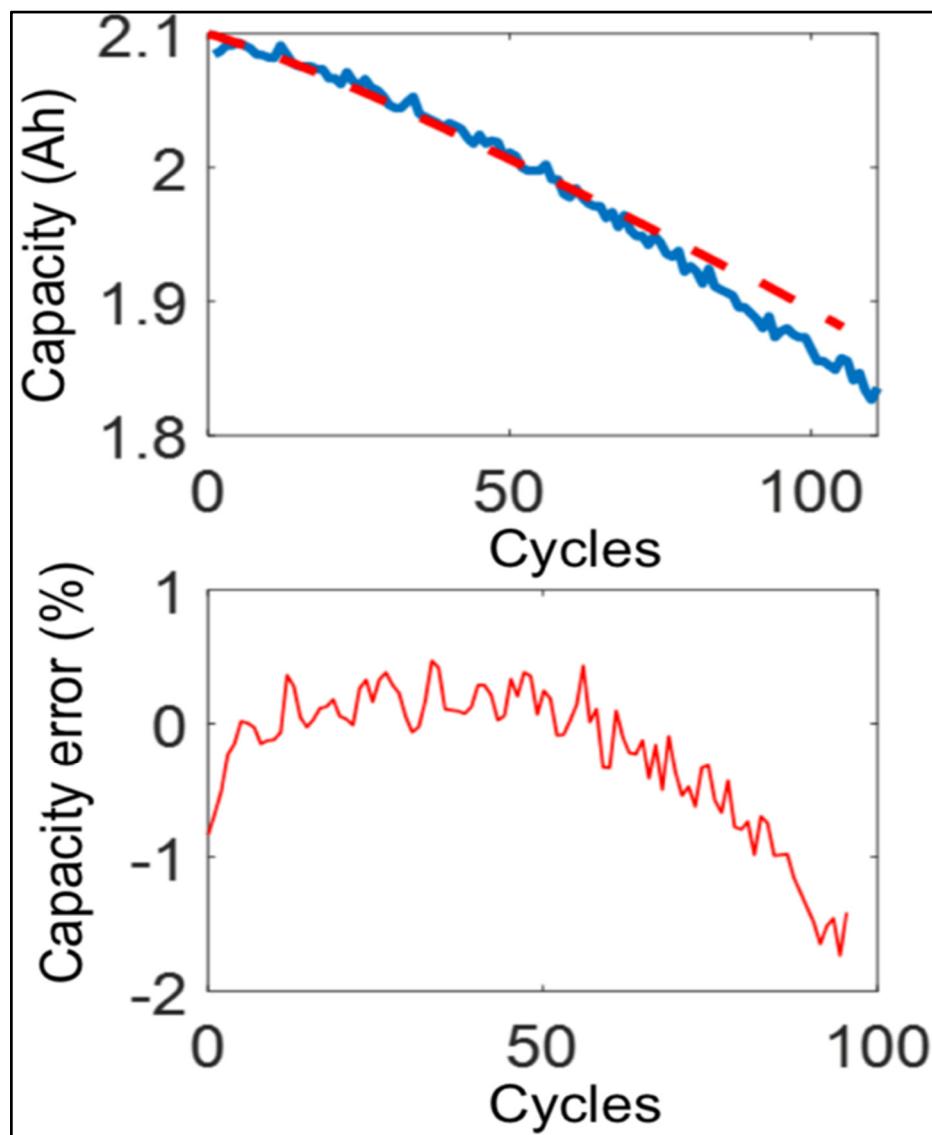


Figure 4.20 La courbe de capacité (Ah) en fonction du nombre de cycles d'une pile NMC à 45 °C, DOD de 100 %, décharge 0,8 C et recharge 0,8 C. La courbe simulée avec la méthode Ah-throughput est en pointillé noir. La deuxième courbe représente l'erreur relative entre le simulateur et l'expérimentation

Les figures 4.11, 4.14 et 4.15 montrent que l'erreur relative est minime pour des taux de décharge différents (2 C et 3 C) et pour les deux températures analysées (22 °C et 40 °C) sur le vieillissement de la pile LFP avec un DOD de 100 %. Cette erreur est de moins de 2 %. Des résultats similaires sont obtenus avec la chimie NMC avec un DOD de 100 %. Les figures 4.16, 4.19 et 4.20 montrent une erreur relative de moins de 2 % pour des taux de

décharge différents (0,8 C et 1,5 C) et pour les deux températures analysées (25 °C et 45 °C) pour cette chimie. Ces résultats montrent que la technique Ah-throughput exprime bien les variations du taux de décharge et les changements de température lors du vieillissement des piles. Cependant, cette méthode ne tient pas compte de l'impact du taux de recharge et considère la variation du DOD seulement de manière indirecte. On observe clairement, sur les graphiques 4.12, 4.13, 4.17 et 4.18, que les résultats des simulations divergent de l'expérimentation pour des variations de recharge et de DOD. L'erreur relative pour la pile LFP atteint 5 %. Pour la pile NMC, la divergence va jusqu'à 15 %.

4.5 Discussion

La validation expérimentale du modèle de vieillissement proposé a été effectuée sur cinq piles LFP de 2 500 mAh et cinq piles NMC de 2 000 mAh. Les résultats de validation obtenus sont satisfaisants car ils ont une marge d'erreur inférieure à 2 %. Les paramètres ne sont pas toujours facilement identifiables. Ils peuvent être obtenus des courbes de vieillissement des fabricants lorsque ceux-ci fournissent ces graphiques pour cinq conditions d'opération. La résistance interne de fin de vie est rarement fournie par les constructeurs. Les valeurs essentielles à l'utilisation du modèle nécessitent donc habituellement des essais expérimentales de vieillissement. Malheureusement, l'acquisition de ces paramètres requiert du temps : entre 40 jours à six mois, pour la pile LFP et 30 jours pour la pile NMC. Cependant, une fois les paramètres d'une chimie spécifique identifiés, ils peuvent être utilisés dans le simulateur sans essais supplémentaires.

Les résultats du modèle proposé ont été comparés aux valeurs obtenues du modèle Ah-throughput exposant ainsi la faiblesse de cette méthode de simulation pour des taux de recharge et des DOD variant. Les erreurs des deux simulateurs sont de moins de 2 % pour les essais avec un DOD et un taux de recharge constant, mais lorsque ces deux paramètres varient, la technique Ah-throughput diverge de la réalité avec des erreurs allant jusqu'à 15 %. Le modèle proposé tolère parfaitement ces fluctuations avec des erreurs de moins de 2 %.

4.6 Conclusion

La validation par vieillissement accéléré du modèle proposé a été réalisé pour les chimies LFP et NMC. Les erreurs entre la simulation et les données expérimentales sont faibles. Elles se situent dans une plage de moins de 2 % pour des pertes de capacité initiale de 10 %. Ce modèle est robuste pour des variations du taux de recharge, du taux de décharge, du DOD et de la température. Ceci expose les avantages du modèle de vieillissement comparé à la simulation Ah-throughput pour des DOD et des taux de recharge variant.

CONCLUSION

Cette section conclut les travaux de recherche de ce mémoire. Le but de ce travail était de valider expérimentalement le modèle de vieillissement des piles au lithium-ion. La contribution principale de ce nouveau modèle est la prédiction adéquate du vieillissement des piles, peu importe les conditions de détérioration. Les paramètres d'utilisation sont identifiés à partir des fiches techniques du constructeur et de quelques essais de vieillissement accéléré. L'avantage est d'avoir un simulateur fiable nécessitant peu de ressources et offrant des résultats dynamiques de vieillissement, de température, de tension et de courant des piles au lithium-ion. De plus, le nouveau modèle proposé a l'avantage de bien prévoir les variations du taux de recharge et du DOD comparé au modèle Ah-throughput.

Les données de validation sur les chimies LiFePO₄ et LiNiMnCoO₂ montrent que le modèle de vieillissement proposé prédit adéquatement l'usure réelle avec des erreurs de moins de 2 % pour des vieillissements de plusieurs mois, ceci en simulant toutes les variables internes de la pile durant cette période. Il s'agit d'un outil de modélisation très performant lors d'études de faisabilité des projets d'électricité nécessitant du stockage. Le modèle de vieillissement proposé est intégré dans la librairie SimPowerSystemsTM du logiciel SimulinkTM.

Les limitations actuelles du modèle sont l'évaluation de la perte de charge maximale des piles durant leur entreposage et l'usure avec des températures sous le point de congélation. Pour les températures inférieures à 0 °C, il ne s'agit pas de conditions d'emploi habituelles, car les réactions chimiques du lithium se font au ralenti. Pour éviter cela, les constructeurs prévoient un système de maintien de la température à l'intérieur de la batterie.

Travaux futurs

Le vieillissement durant l'entreposage des accumulateurs au lithium permettrait d'améliorer le simulateur en considérant les longues périodes d'attente des piles entre deux utilisations. Ceci permettra de mieux évaluer l'usure des batteries greffées aux réseaux intelligents et aux énergies renouvelables.

La validation du modèle devrait être réalisée pour d'autres chimies au lithium comme le LTO et le NCA. De plus, les batteries traditionnelles (NiMH, acide Plomb et NiCd) pourraient être installées dans le logiciel pour évaluer leur vieillissement. Le modèle proposé pourrait également être confronté à des simulateurs fonctionnant avec la méthode des éléments finis pour évaluer les forces et les faiblesses des deux méthodes.

ANNEXE I

FICHE TECHNIQUE DE L'APPAREIL DE CYCLAGE

Volt Meter Resolution	1mV/step, 0 to 51,673mV
Volt Meter Error (typical)	Less than +/- (0.1% + 10mV)
Current Resolution	10mA/step, 0 to 10,000mA/Channel, applies to both charge and discharge modes of operation
Current Error (typical)	Less than +/- (0.1% + 2mA)
Battery Voltage Range	NiCd & NiMH 1-30 cells; lead acid 1-18 cells; lithium ion all types 1-11 cells except LiFePO4 1-12 cells
Battery Capacity Range	300mAh to 200Ah; 200Ah capacity de-rated for charge voltage greater than 20 Volts, limited by power and C/20 = 10A
Charge Power (continuous)	200 Watts via any single channel or 200 Watts via sum of channels, up to +10,000 mA/Channel
Discharge Power (continuous)	200 Watts via any single channel or 200 Watts via sum of channels, up to -10,000 mA/Channel
Chemistries Serviced	Nickel cadmium, nickel metal hydride, lead acid, lithium ion
Lithium Ion Types (cathode)	Cobalt oxide, iron phosphate, manganese oxide, nickel-cobalt-manganese, plus new cathode materials when available
Temperature Range/Resolution	-30 to +96 degrees Celsius with 0.1 degree resolution; Accepts 1-100k nominal thermistor values; Ideal value 10k
Temperature Recording	0-63 degrees Celsius by 1 degree C/step, or -30 to +96 degrees Celsius by 2 degrees C/step
Charge Methods	Nickel batteries – constant current; lead acid and lithium ion batteries – constant voltage with current limit
Discharge Methods	Constant current, constant power, constant resistance, pulsed constant current 2-5 steps
Pulse Discharge Range/Slew	500us-10ms in 500us/step, 10-60,000ms in 1ms/step, discharge current slew rate 15Amps/ms
High Speed Data Logging	500us/point or 2k points/sec, select 1mV or 50mV resolution, log snapshot or continuous(5 min max), digital smoothing
Full Charge Detection	Voltage inflection, negative delta V, input capacity, peak voltage, waning current (lead acid & lithium ion)
Maximum Channels	432 channels via a single USB host controller by connecting 108 analyzers using 19 seven port hubs
Enclosure	Heavy duty aluminum enclosure with powder coat finish. Now available in seven colours; red, green, brown, black, white, yellow and blue
Dimensions	Imperial : LxWxH 10.50x9.30x2.75inches Metric : LxWxH 267x236x70mm
Weight	11lbs / 5.0kg
Input Connection	IEC AC input connector with third wire earth ground connection
Output Connection (Channels)	Analyzer is fitted with four 8 pin Neutrik male receptacles that mate with four female plug and cable sets included
Input Voltage	Universal AC operation from 90-260VAC, 50-60Hz
Input Power	250 Watts maximum at 90VAC
Input Fuse	4 Amp 250VAC 5x20mm

Figure A I-1 Fiche technique de l'appareil de cyclage

BIBLIOGRAPHIE

- Angarita Gil, Karol, Philipe. (2012). « Modélisation électrique et analyse d'une cellule lithium ». Mémoire présenté à l'Université Sherbrooke. 2012.
- Arrhenius, S., *Z. physik. Chem.*, 4, 226 (1889).
- BP. (2017) « BP Statistical Review of World Energy June 2017 », Statistical Review 66th edition.
- Choi, D. e. W. W. e. Y. Z. (2011). « LITHIUM-ION BATTERIES Advanced Materials and Technologies », Chapter 1, CRC Press, Boca Raton, FL, 2012.
- Cordoba-Arenas, A. e. O. S. e. G. Y. e. R. G. (2015). « Capacity and power fade cycle-life model for plug-in hybrid electric vehicle lithium-ion battery cells containing blended spinel and layered-oxide positive electrodes ». *Journal of Power Sources*, vol. 278, pp. 473-483.
- Gambhire, P. e. H. K. S. e. K. A. e. K. S. M. e. T. Y. e. D. S. (2014). « A physics based reduced order aging model for lithium-ion cells with phase change ». *The Journal of Power Sources*, volume 270, 2014, p. 281-291.
- Lupien-Bedard, A. (2016) « Validation expérimentale d'un modèle thermique de batterie lithium-ion ». Mémoire présenté à l'école de technologie supérieure. 2016
- Moura, S. J. e. F. J. C. e. S. J. L. e. F. H. K. (2011). « Optimal control of film growth in lithium-ion battery packs via relay switches ». *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 58(8), 3555-3566.
- Nordh, T. (2013) « Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies ». Uppsala University.
- Njoya M., Souleman et Lachance, Enric e. D. L.-A. e. A.-H. K. (2018) « A Generic Cycle-Aging Model for Li-ion Batteries ». soumis le 11 septembre 2018 à *IEEE Transaction on Industrial Electronics*.
- Njoya M., Souleman et Lupien-Bedard, A. e. D. L.-A. e. F. B. H. e. A.-H. K. (2017). « Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery ». *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, Vol.64(2), 998-1008.
- Shepherd C. M. (1965) « Design of Primary and Secondary Cells - Part 2. An equation describing battery discharge » *Journal of Electrochemical Society*, Volume 112, Jul. 1965 Page(s): 657-664.

- Tremblay, Olivier. D. L-A. e. D. A.-I. (2007). « A Generic Battery Model for the Dynamic Simulation of Hybrid Electric Vehicles ». *Vehicle Power and Propulsion Conference, 2007. VPPC 2007. IEEE*.
- Tremblay, Olivier. D. L-A. e. D. A.-I. (2009). « Experimental Validation of a Battery Dynamic Model for EV Applications ». *EVS24*, vol. 3, p. 289-298.
- Väyrynen, A. et Salminen J. (2012) « Lithium ion battery production ». *The Journal of Chemical Thermodynamics*, volume 46, numéro 0, p. 80-85.
- Wang, John. e. L. P. e. H.-G. J. e. S. E. e. S. S. e. V. M. e. T. H. e. M. J. e. F. P. (2011) « Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells » *J. of Power Sources*, vol. 196, pp. 3942-3948, Apr. 2011.
- Xu, K. (2004) « Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries » *Chemical Reviews*, 104, 4303-4417.