



Compréhension et modélisation de l'emballlement thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles.

Sara Abada

► To cite this version:

Sara Abada. Compréhension et modélisation de l'emballlement thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles.. Energie électrique. Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2016. Français. <NNT : 2016PAO66684>. <tel-01596035v1>

HAL Id: tel-01596035

<https://theses.hal.science/tel-01596035v1>

Submitted on 4 Oct 2017 (v1), last revised 27 Sep 2017 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

Thèse de Doctorat

présentée par Sara ABADA

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

Compréhension et modélisation de l'emballement thermique de batteries Li-ion neuves et vieilles

soutenue le 14/12/2016,

devant le jury composé de :

M. Didier DEVILLIERS

M. Christophe FORGEZ

M. Jocelyn SABATIER

M. Guillaume CHEROUVRIER

Mme. Amandine LECOCQ

Mme. Valérie SAUVANT-MOYNOT

M. Martin PETIT

M. François HUET

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Encadrant INERIS

Encadrant IFPEN

Encadrant IFPEN

Directeur de thèse

*... la vie est en effet des ténèbres sauf quand il y'a le désir,
Et tout désir est aveugle sauf quand il y'a la connaissance,
Et toute connaissance est vaine sauf quand il y'a le travail,
Et tout travail est vide sauf quand il y'a l'amour...*

Gibran khalil Gibran

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur Christophe FORGEZ et Monsieur Jocelyn SABATIER d'avoir accepté de rapporter mon travail de thèse. Je les remercie chaleureusement pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour leurs remarques constructives.

Je remercie vivement Monsieur Didier DEVILLIERS d'avoir accepté de présider mon jury de thèse, et Monsieur Guillaume CHEROUVRIER d'avoir accepté d'y participer.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur François HUET de m'avoir donnée des conditions très favorables au développement et à la valorisation de mes travaux de recherches, pour ses qualités humaines, et pour ses nombreux encouragements et conseils. J'ai été souvent impressionnée par la qualité inégalable de ses relectures dans les moindres détails. Je suis très honorée de l'avoir eu comme directeur de thèse, et je tiens à lui exprimer mon profond respect.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à Monsieur Guy MARLAIR pour son soutien, pour ses qualités humaines, sa forte implication scientifique, et sa motivation dans la valorisation de mes travaux de thèse.

Je remercie très chaleureusement mes encadrants Madame Amandine LECOCQ, Madame Valérie SAUVANT-MOYNOT, et Monsieur Martin PETIT. Merci pour votre accueil au sein de vos équipes respectives, merci pour votre compréhension, votre soutien et vos conseils très constructifs. J'ai grandi durant ces trois ans de thèse grâce à l'autonomie que vous m'avez accordée.

Un grand merci pour l'équipe des techniciens à l'INERIS, Alex, Aurélien et Pierre. C'est grâce à votre contribution que j'ai réussi à présenter ce travail. La tâche n'a pas été facile, mais vous avez su m'accompagner de près comme de loin pour mettre en œuvre une campagne expérimentale laborieuse et très importante.

Mes remerciements seraient incomplets si je ne mentionnais pas l'ensemble des membres du département R0731 à IFPEN. Je tiens absolument à vous remercier sans exception pour l'ambiance très chaleureuse au sein de l'équipe, vous êtes une vraie école de la vie. Je tiens à remercier Phillou et Dom pour leur contribution. Merci Phillou pour ta patience et ton écoute. Un grand merci en particulier à Julien, Rémi, Sofiane, David et Serge pour vos conseils lors de nos discussions intéressantes. Une pensée pour les anciens thésards, Ziad, Doudou, Fofu, Yoldes et Rim, merci pour votre amitié et votre sympathie. Bon courage aux futurs docteurs, Venkat et Martien.

A ma famille, mon mari, ma sœur, mes frères, mes grands-parents et mes parents, je vous remercie pour tous les sacrifices qui m'ont permis d'être là aujourd'hui. Merci pour votre soutien illimité et votre amour infini. Cette thèse est la vôtre.

TABLE DES MATIERES

<u>GLOSSAIRE.....</u>	<u>- 6 -</u>
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	<u>- 11 -</u>
<u>CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</u>	<u>- 15 -</u>
<u>1 LES GENERALITES SUR LES BATTERIES LI-ION</u>	<u>- 16 -</u>
1.1 LE PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D’UNE BATTERIE LI-ION	- 17 -
1.2 LES DIFFERENTES TECHNOLOGIES LITHIUM–ION	- 18 -
1.2.1 LES MATERIAUX D’INSERTION D’UNE BATTERIE LI-ION	- 18 -
1.2.2 L’ELECTROLYTE	- 21 -
1.2.3 LE SEPARATEUR.....	- 22 -
1.3 DE LA CELLULE AU PACK.....	- 22 -
1.4 LA SECURITE DES BATTERIES LI ION :	- 24 -
<u>2 LE PHENOMENE DE VIEILLISSEMENT</u>	<u>- 26 -</u>
2.1 LES PHENOMENES CONDUISANT AU VIEILLISSEMENT DES BATTERIES.....	- 26 -
2.1.1 MECANISMES DE VIEILLISSEMENT A L'ELECTRODE NEGATIVE.....	- 26 -
2.1.2 MECANISMES DE VIEILLISSEMENT A L'ELECTRODE POSITIVE.....	- 27 -
2.2 LES EFFETS DU VIEILLISSEMENT SUR LE COMPORTEMENT DES BATTERIES	- 28 -
<u>3 LA COMPREHENSION DU PHENOMENE DE L’EMBALLEMENT THERMIQUE</u>	<u>- 29 -</u>
3.1 DEFINITION : MODELE DE SEMENOV.....	- 29 -
3.2 LES RISQUES D’UN EMBALLEMENT THERMIQUE AU COURS DU CYCLE DE VIE D’UNE BATTERIE	- 30 -
3.3 LE MECANISME DE L’EMBALLEMENT THERMIQUE DANS LES BATTERIES LI-ION.	- 31 -
3.3.1 ACTIVATION	- 31 -
3.3.2 REACTIONS EXOTHERMIQUES DE DECOMPOSITION	- 32 -
3.4 LES INCIDENTS LIEES A L’EMBALLEMENT THERMIQUE	- 34 -
<u>4 LA MODELISATION DES BATTERIES LI-ION.....</u>	<u>- 36 -</u>

4.1	MODELES RELATIFS AU FONCTIONNEMENT NOMINAL	- 37 -
4.1.1	MODELE ELECTROCHIMIQUE	- 37 -
4.1.2	MODELE THERMIQUE	- 39 -
4.1.3	MODELE DE VIEILLISSEMENT	- 42 -
4.1.4	MODELE COUPLE	- 43 -
4.2	MODELES INTEGRANT LA PRISE EN COMPTE OU L'EXAMEN DE CONDITIONS ABUSIVES - 45 -	
4.2.1	LA MODELISATION DES EVENEMENTS D'ACTIVATION DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE - 45 -	
4.2.2	LA MODELISATION DU PHENOMENE D'EMBALLEMENT THERMIQUE AU SEIN DE LA CELLULE/MODULE/PACK	- 47 -
5	APPROCHES EXPERIMENTALES POUR LA CALIBRATION ET LA VALIDATION DES MODELES	- 52 -
5.1	LA CARACTERISATION DES PARAMETRES THERMIQUES DE LA CELLULE	- 52 -
5.1.1	LA CAPACITE THERMIQUE	- 52 -
5.1.2	LA CONDUCTIVITE THERMIQUE.....	- 53 -
5.1.3	LA CHALEUR GENeree.....	- 54 -
5.2	LA CINETIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES DE DEGRADATION	- 55 -
5.3	LES TESTS ABUSIFS	- 56 -
6	CONCLUSION	- 58 -
7	REFERENCES DU CHAPITRE 1.....	- 59 -
CHAPITRE 2 : APPROCHE DE MODELISATION/EXPERIMENTATION DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE		
71		
1	STRATEGIE DE MODELISATION.....	72
1.1	MODELISATION DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE A L'ECHELLE DE LA CELLULE....	72
1.1.1	MODELE CHIMIQUE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE.....	73
1.1.2	MODELE THERMIQUE 3D	75
1.1.3	MODELE STATIQUE DU VIEILLISSEMENT	75
1.2	MODELISATION DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE A L'ECHELLE DU MODULE.....	76
2	STRATEGIE EXPERIMENTALE DE LA THESE	78

2.1	CHOIX DES CELLULES/MODULES POUR CETTE ETUDE.....	78
2.2	PARAMETRAGE DU MODELE STATIQUE DU VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE	79
2.2.1	CALIBRATION DU MODELE THERMIQUE	82
2.2.2	CALIBRATION DU MODELE DE L'EMBALLEMENT	83
2.3	VALIDATION DU MODELE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE A L'ECHELLE DE LA CELLULE PUIS DU MODULE	89
2.3.1	TEST AU FOUR A L'ECHELLE DE LA CELLULE	89
2.3.2	TEST DE PROPAGATION AU SEIN DU MODULE.....	90
3	CONCLUSION	92
	REFERENCES DU CHAPITRE 2.....	93
 CHAPITRE 3 : RESULTATS DES TRAVAUX EXPERIMENTAUX A L'ECHELLE DE LA CELLULE..... - 95 -		
1	CARACTERISATION INITIALE DES CELLULES.....	- 96 -
1.1	CARACTERISATION ELECTRIQUE	- 96 -
1.1.1	DISTRIBUTION DES CAPACITES INITIALES DES CELLULES.....	- 96 -
1.1.2	DETERMINATION DE LA RESISTANCE DES CELLULES.....	- 98 -
2	VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE DES CELLULES.....	- 99 -
2.1	VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE DES CELLULES A123S.....	- 101 -
2.2	VIEILLISSEMENT DES CELLULES LIFE BATT	- 102 -
2.3	VIEILLISSEMENT DES CELLULES PUREPOWER.....	- 103 -
3	LES ESSAIS ABUSIFS DANS LE BTC	- 106 -
3.1	CARACTERISTIQUES DES CELLULES NEUVES AVANT ET APRES ESSAI	- 106 -
3.2	ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX DES CELLULES NEUVES	- 108 -
3.2.1	IDENTIFICATION DES DIFFERENTES REACTIONS	- 108 -
3.2.2	ANALYSE DES RESULTATS DES ESSAIS DE REPRODUCTIBILITE.....	- 112 -
3.2.3	ANALYSE DES RESULTATS DES CELLULES PUREPOWER.....	- 114 -
3.3	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE SUR L'EMBALLEMENT THERMIQUE....	- 115 -
3.3.1	ANALYSE DES RESULTATS D'ESSAIS DES CELLULES A123S	- 115 -
3.3.2	ANALYSE DES RESULTATS D'ESSAIS DES CELLULES LIFE BATT.....	- 117 -

3.3.3	ANALYSE DES RESULTATS D'ESSAIS DES CELLULES PUREPOWER	- 119 -
4	<u>LES ESSAIS ABUSIFS DANS L'ETUVE (TEST AU FOUR).....</u>	- 121 -
4.1	CARACTERISTIQUES DES CELLULES NEUVES AVANT ET APRES ESSAI	- 121 -
4.2	ANALYSE DES RESULTATS DES ESSAIS	- 121 -
4.2.1	ANALYSE DES RESULTATS D'ESSAIS DES CELLULES A123S	- 123 -
4.2.2	ANALYSE DES RESULTATS D'ESSAIS DES CELLULES LIFEATT.....	- 123 -
4.2.3	ANALYSE DES RESULTATS D'ESSAIS DES CELLULES PUREPOWER	- 124 -
4.3	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT CALENDRAIRE SUR L'EMBALLEMENT THERMIQUE....	- 125 -
4.3.1	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT POUR LES CELLULES A123S	- 125 -
4.3.2	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT POUR LES CELLULES LIFEATT.....	- 127 -
4.3.3	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT POUR LES CELLULES PUREPOWER.....	- 128 -
5	<u>LES ESSAIS ABUSIFS A L'ECHELLE DES MODULES.....</u>	- 130 -
5.1	TEST DE SURCHARGE SUR UN MODULE A123s	- 130 -
5.2	ESSAI DE SURCHARGE SUR UN MODULE LIFEATT	- 132 -
5.3	ESSAI DE SURCHARGE SUR UN MODULE PUREPOWER.....	- 134 -
5.4	ESSAI DE SURCHAUFFE SUR UN MODULE LIFEATT	- 136 -
6	<u>CONCLUSION</u>	- 139 -
7	<u>REFERENCES DU CHAPITRE 3.....</u>	- 140 -
 <u>CHAPITRE 4 : MODELISATION DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE A L'ECHELLE DE LA CELLULE.....</u>		
1	<u>MODELISATION DANS COMSOL MULTIPHYSICS.....</u>	- 142 -
1.1	IMPLEMENTATION DES SOUS-MODELES DANS COMSOL	- 142 -
1.2	PARAMETRES GEOMETRIQUES ET PHYSIQUES.....	- 143 -
 <u>2 CALIBRATION ET VALIDATION DU MODELE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE INTEGRANT LE VIEILLISSEMENT POUR LA CHIMIE LFP/C</u>		
2.1	CALIBRATION DES PARAMETRES DU MODELE CHIMIQUE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE	- 145 -

2.2	PRISE EN COMPTE DU MODELE STATIQUE DE VIEILLISSEMENT SUR LES PARAMETRES DU MODELE D'EMBALLEMENT THERMIQUE	- 150 -
-----	---	---------

2.3	VALIDATION DU MODELE POUR LES CELLULES A123S (2,3 AH) ET LIFE BATT (15 AH)-	151 -
-----	---	-------

3 ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES CELLULES DE LA CHIMIE LFP/C : A123S VS LIFE BATT..... - 156 -

3.1	INFLUENCE DE LA TEMPERATURE EXTERNE DE LA CELLULE	- 156 -
-----	---	---------

3.2	INFLUENCE DU COEFFICIENT D'ECHANGE THERMIQUE EQUIVALENT « H_{EQ} ».....	- 159 -
-----	---	---------

3.2.1	TEMPERATURE EXTERNE SUPERIEURE A LA TEMPERATURE CRITIQUE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE	- 159 -
-------	---	---------

3.2.2	TEMPERATURE EXTERNE INFERIEURE A LA TEMPERATURE CRITIQUE DE L'EMBALLEMENT THERMIQUE	- 160 -
-------	---	---------

3.3	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT SUR L'EMBALLEMENT THERMIQUE	- 161 -
-----	---	---------

3.3.1	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT POUR LES CELLULES A123S	- 161 -
-------	---	---------

3.3.2	INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT POUR LES CELLULES LIFE BATT.....	- 165 -
-------	--	---------

4 CONCLUSION..... - 167 -

5 REFERENCES DU CHAPITRE 4..... - 168 -

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES..... - 169 -

ANNEXE 1.....

ANNEXE 2.....

Glossaire

Abréviations et acronymes

COP21	21ème Conférence Of the Parties
SSE	Systèmes de Stockage d’Energie
EV	Véhicules Electriques
HEV	Véhicules Hybrides Electriques
IFPEN	Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles
INERIS	Institut National de l’EnviRonnement Indutriel et des risqueS
STEEVE	STockage d'Energie Electrochimique pour Véhicules Electriques
LISE	Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimique
NREL	National Renewable Energy Laboratory
NASA	National Aeronautics and Space Administration
IJRA	Institut Japonais de Recherche Automobile
UL	Underwriters Laboratorie
VDA	Verband Der Automobilindustrie
ECS	Electrochemical Society
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
CEI	Commission Electrotechnique Internationale
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
ECT	modèle EleCtroThermique
JPS	Journal of Power Sources
ENH	Electrode Normale à Hydrogène
f.e.m	force électromotrice
SEI	Solid Electrolyte Interphase
PE	PolyEthylène
PP	PolyPropylène
BMS	Battery Management System
PTC	Positive Temperature Coefficient
CID	Current Interruption Device

SOH	State Of Health
SOC	State Of Charge
OTR	Onset of Thermal Runaway
D	Dimension
PVDF	fluorure de polyvinylidène
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ARC	Accelerating Rate Calorimeter
BTC	Battery Testing Calorimeter
FAA	Federal Aviation Administration
TMS	Thermal Management System
P2D	Pseudo 2 Dimensions
CC	Court-Circuit
OCV	Open Circuit Voltage
CU	Check-Up
CC-CV	Constant Current-Constant Voltage
HPPC	Hybrid Pulse Power Characterization
HWS	Heat Wait Search
LFP	LiFePO_4
NMC	$\text{LiNi}_{0,33} \text{Mn}_{0,33} \text{Co}_{0,33}$
LTO	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
LCO	LiCoO_2
NCA	$\text{LiNi}_{0,8} \text{Co}_{0,15} \text{Al}_{0,05} \text{O}_2$
LMO	LiMn_2O_4
EC	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$
PC	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$
DMC	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$

Lettres Grecques

β	coefficient de transfert de charge
δ	épaisseur
ε	fraction volumique/porosité
$\varepsilon^{\text{Brugg}}$	coefficient de Bruggmann
κ	conductivité (phase liquide)
ρ	densité

σ	conductivité (phase solide)
ϕ	potentiel
σ_s	constante de Stefan–Boltzmann
ε_c	émissivité de la surface de la cellule
α_{diff}	diffusivité thermique
α	facteur de conversion de réaction

Symboles, exposants et indices

T	température
h	coefficient d'échange thermique d'un système
T_{ext}	température du milieu extérieur
T_{lim}	température limite
Q	énergie (chaleur)
P	puissance
V	tension
I	courant
i_{int}	densité de courant due à l'intercalation du Li
i_s	densité de courant due à la formation de la SEI
i_{OC}	densité de courant de surcharge
U	potentiel thermodynamique
j^{Li}	densité de courant volumique
a_s	surface spécifique interfaciale
A	aire d'électrode
c	concentration
D	coefficient de diffusion
E_a	énergie d'activation
k	constante cinétique électrochimique
M	masse moléculaire
m	masse
R_s	rayon de particule sphérique
t^+	nombre de transport des ions Li^+
x	ratio d'intercalation en Li dans l'électrode négative
y	ratio d'intercalation en Li dans l'électrode positive
e	phase électrolytique

s	phase solide
solv	solvant
sei	solid Electrolyte Interphase
F	constante de Farraday
r	coordonnée radiale
red	réduction
ox	oxydation
$U_{j,avg}$	potentiel de circuit ouvert théorique pour la réaction j évalué aux concentrations moyennes
R	constante des gaz parfaits
C_p	capacité calorifique
k	conductivité thermique
K	conductivité thermique effective
H	quantité de chaleur spécifique dégagée par la réaction exothermique
W	quantité de matière active spécifique réactive
R	vitesse de réaction
S	facteur de forme
$L_{1 \rightarrow 2}$	distance entre cellule 1 et cellule 2
$F_{1 \rightarrow 2}$	facteur de face d'une cellule
C	capacité de la cellule
C_{loss}	perte de capacité
S_n	surface électroactive de l'électrode négative
amb	ambient
éq	équivalent
cell	cellule
tab	longuettes métalliques
ne	négative
pe	positive
ele	électrolyte
t_{SEI}	épaisseur de la couche SEI (valeur adimensionnelle)
m	ordre de réaction
max	valeur maximale
ref	valeur de référence
eff	valeur effective

tot	valeur totale
avg	valeur moyenne

Introduction générale

La consommation énergétique mondiale (comme celle de la plupart des matières premières) connaît une croissance importante depuis de nombreuses années. D'où une prise de conscience constatée ces dernières années que la société doit évoluer vers un nouveau mode de fonctionnement, bien plus économe dans l'utilisation des ressources non renouvelables. Cette prise de conscience a été motivée d'une part par la diminution des ressources en combustibles fossiles et d'autre part par l'impact de l'activité humaine sur l'environnement. Il est donc indispensable de trouver des solutions pour réduire significativement et rapidement les émissions de CO₂, tout en subvenant aux besoins de la consommation au quotidien. C'est l'un des objectifs majeurs signés par différents Etats, lors de la COP21 (21^{ème} Conférence of the Parties) de Paris à l'automne 2015. Dans ce contexte, les besoins en termes de stockage d'énergie de fortes capacité/puissance (exploitation des énergies intermittentes, électromobilité, développement des "smart-grids") ont été identifiés, et ont conduit à un fort regain d'intérêt pour le développement de nouveaux systèmes de stockage d'énergie (SSE).

Bon nombre de sources d'énergies ne sont pas directement utilisables sous leur forme primaire et passent alors par la production d'électricité, vecteur énergétique plus commode à l'utilisation mais nécessitant des systèmes de stockage rechargeables. Ces systèmes de stockage visent à répondre à quatre problématiques principales : la récupération de la production excédentaire d'énergie par rapport à la demande du moment, la fourniture d'énergie pour compenser l'insuffisance due au caractère intermittent de l'offre, la fourniture d'énergie pour alimenter un pic de demande occasionnel et enfin la fourniture d'énergie en cas de défaillance du système ou du réseau électrique [ODR13].

Parmi les technologies des SSE sur le marché actuellement, figurent les SSE électrochimiques qui comprennent les accumulateurs électrochimiques au plomb, au nickel/cadmium et au lithium. Plus précisément, pour les accumulateurs au lithium on distingue les batteries lithium-ion, commercialisées depuis les années 90 et dont les parts de marché croissent significativement du fait de leurs performances remarquables liées à une densité d'énergie très importante par rapport aux autres technologies. Le « stockage électrochimique » de l'énergie électrique peut trouver son usage dans les applications dites stationnaires (telles que l'exploitation des énergies intermittentes, solaire photovoltaïque, éolien, énergies marines), ou encore dans le développement de l'électromobilité (systèmes embarqués dans des véhicules électriques (EV), véhicules hybrides électriques (HEV)). En outre, dans l'aéronautique, même si la réalisation d'un avion de ligne dérivé de l'expérience acquise par le projet *Solar Impulse* n'est pas pour demain, l'électrification d'anciennes fonctions traditionnellement assurées jusqu'ici par l'hydraulique (commandes des volets d'ailes...) est en train de gagner ses galons dans les avions les plus modernes, bien que requérant plus de capacité/puissance de stockage d'énergie.

Les batteries lithium-ion ont accompagné le développement de l'électrification des véhicules depuis les années 2000. Elles sont actuellement considérées comme étant la technologie la plus performante sur ce marché [PIL15]. Selon les chiffres relevés en Europe, on compte 97 687 immatriculations de véhicules électriques en 2015, soit une progression de 48 % par rapport à 2014. Quatre pays surtout soutiennent ce marché en développement aujourd'hui : la Norvège, la France, l'Allemagne et le Royaume-Uni [L2C]. Les accumulateurs au lithium-ion s'affichent donc comme de bons candidats pour servir de source de stockage d'énergie. Toutefois ils sont à l'origine d'un certain

nombre d'incidents d'ampleur relayés par les médias [FAA15] aux conséquences plus ou moins dramatiques. La sécurité des batteries présente un enjeu technique et sociétal très important. Ainsi, sur le plan réglementaire, les règles applicables au transport des batteries au lithium ont été révisées profondément. Celles-ci sont considérées, quel que soit le mode de transport, comme des marchandises réputées dangereuses, classables et transportables sous les numéros ONU 3480 (batteries Li-ion) et 3481 (batteries Li-ion installées dans un équipement) uniquement si une série d'épreuves appliquées à des échantillons représentatifs (essais abusifs « T1 » à « T8 ») est passée avec succès [NAT09]. Dernièrement, la sécurité des batteries au lithium est devenue un thème à part entière dans des congrès scientifiques spécialisés comme le congrès Battery Safety qui se tient aux USA chaque année depuis 2010. De nombreux travaux de recherche se sont également focalisés sur la maîtrise de la sécurité des batteries. Le retour d'expérience sur les accidents ayant impliqué des batteries au lithium-ion montre notamment que les conséquences peuvent parfois prendre une tournure dramatique et que les défaillances des batteries ne surviennent pas qu'en usage mais également pendant tout leur cycle de vie (fabrication, transport, stockage, recyclage...). Ces incidents sont liés quasi-systématiquement à un phénomène désigné sous le terme *d'emballlement thermique*, survenant à l'issue d'évènements initiateurs non maîtrisés affectant la batterie [ALA13].

Face à ce besoin de maîtrise du phénomène de l'emballlement thermique, il s'avère primordial de bien le comprendre, et d'avoir les outils nécessaires pour prédire son apparition, et sa propagation afin de s'assurer une meilleure sécurité des batteries. Il n'est donc pas étonnant de constater que de multiples travaux de recherche ont déjà été menés sur la problématique de l'emballlement thermique. Ces études comprennent l'observation des cellules dans leur intégrité ainsi que l'observation des composants individuels pour identifier les phénomènes à l'origine de l'emballlement d'une cellule complète. Malgré cela, aucun outil prédictif commercial capable d'aider à la prévention de l'emballlement thermique et à la conception de batteries Li-ion plus sûres n'est disponible à ce jour.

C'est dans ce contexte que vient s'inscrire ce travail de thèse intitulé « Compréhension et modélisation de l'emballlement thermique des batteries Li-ion neuves et vieilles », dans le cadre d'une collaboration entre IFPEN, l'INERIS et le LISE,. Le premier objectif de la thèse est la compréhension de ce phénomène dans les batteries Li-ion. Et le deuxième objectif est la mise au point d'un modèle prédictif de l'emballlement thermique à l'échelle de la cellule. Pour arriver à ce niveau de prédiction, il est nécessaire de coupler un modèle physique électrothermique (ECT) incluant le vieillissement de la cellule avec un modèle chimique de son emballlement thermique.

La stratégie ainsi que les travaux de ce travail de thèse seront successivement détaillés dans ce manuscrit qui est constitué de 4 chapitres.

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique effectuée au cours de la thèse. Cette étude a fait l'objet d'une publication de type « Review » dans le *Journal of Power Sources* (JPS). Dans ce chapitre, l'état de l'art sur le développement des batteries Li-ion avec une attention particulière à leur sécurité sera détaillé. Le phénomène de l'emballlement thermique dans les batteries Li-ion, son origine et ses conséquences, seront présentés. Enfin, l'état de l'art sur le développement de la modélisation des batteries, notamment celle de l'emballlement thermique, sera exposé.

Le second chapitre détaille la stratégie de couplage modélisation/expérimentation de l'emballlement thermique retenue dans le cadre de la thèse. En particulier, l'approche choisie pour la modélisation et le plan d'expérience associé aux étapes de calibration et de validation du modèle développé seront décrits.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats des travaux expérimentaux. En premier lieu les résultats de la campagne expérimentale de caractérisation électrothermique des cellules étudiées, ainsi que leur vieillissement seront exposés. Ensuite, les résultats des campagnes d'essais abusifs dédiées à la calibration et à la validation du modèle de l'emballlement thermique seront présentés. Dans l'optique

d'une mise à échelle des résultats de cette étude, des essais sur des modules ont été introduits dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre est dédié au développement, à la calibration ainsi qu'à la validation du modèle physique de l'emballement thermique à l'échelle de la cellule. Ce modèle est obtenu via le couplage de 3 sous-modèles : un modèle thermique 3D qui prend en considération les échanges thermiques entre la cellule et le milieu extérieur, un modèle chimique 3D des réactions de dégradation de la cellule et un modèle statique 0D du vieillissement calendaire. Enfin, l'influence des différents paramètres de la cellule sur le phénomène de l'emballement thermique sera également étudiée dans ce chapitre.

Enfin, les conclusions générales tirées des différents points clés de ce travail de thèse sont présentées dans la dernière partie de ce manuscrit, avec la mise en avant des perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Ce premier chapitre est constitué de cinq parties :

La première partie présente des généralités sur les batteries Li-ion en illustrant d'abord leur principe de fonctionnement, puis les principales technologies existantes, avec une attention particulière pour les deux technologies LFP/C et NMC/C qui feront l'objet d'études dans ce travail de thèse. Enfin, les aspects de la mise à l'échelle de la cellule au module et du module au pack seront abordés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présenterons des notions de base concernant le phénomène de vieillissement et notamment son influence sur la stabilité thermique des batteries au lithium.

La troisième partie traitera de l'emballage thermique, de son mode d'activation (événements précurseurs) et de la manière dont il se manifeste au sein de la cellule. C'est également dans cette partie que nous évoquerons dans le détail les différents mécanismes réactionnels sous-jacents au phénomène étudié.

Dans une quatrième partie, nous présenterons les différentes modélisations ayant fait l'objet de développements, en distinguant ceux traitant du fonctionnement nominal des batteries et ceux visant l'étude de conditions abusives.

Enfin, la dernière partie dressera les différentes approches expérimentales qui ont servi et serviront à la calibration et à la validation des différentes modélisations des batteries Li-ion.

1 Les généralités sur les batteries Li-ion

Les premières batteries au lithium datent des années 1960. L'idée d'utiliser le lithium repose sur ses propriétés intéressantes :

- ✓ Son potentiel standard (Li/Li^+) égal à $-3,045 \text{ V}$ vs. ENH (Electrode Normale à Hydrogène) est l'un des plus bas des éléments chimiques, ce qui lui confère un caractère réducteur très prononcé.
- ✓ En associant le lithium à un oxydant, on peut disposer d'une f.e.m (force électromotrice), supérieure à celle créée par la plupart des couples électrochimiques.
- ✓ Le lithium est le métal le plus léger avec (une masse molaire égale à $6,941 \text{ g/mol}$, et une densité volumique de $0,534 \text{ g/cm}^3$). Par voie de conséquence, sa capacité spécifique en tant que matériau de stockage d'énergie électrochimique est très élevée ($3,8 \text{ Ah/kg}$).

Les premières batteries au lithium ont utilisé du lithium métallique comme matériau d'électrode négative mais cette technologie associée à un électrolyte conventionnel liquide a très rapidement révélé des problèmes de sécurité. Ces problèmes ont été considérés dans un premier temps comme insolubles sur le plan pratique. En effet, au fil des cyclages, des dendrites se forment conduisant à un court-circuit interne entre les électrodes positive et négative. La stabilité thermique est ainsi altérée. Afin de contourner ce problème, le lithium métallique a été remplacé par un matériau dont la structure permet l'insertion et la désinsertion des ions lithium. C'est la naissance des batteries Li-ion [TAR01].

Ces batteries ont suscité alors beaucoup d'intérêt du fait de leur densité d'énergie très importante, comparée aux autres technologies. En se référant à la Figure 1.1, on constate qu'à énergie équivalente, les batteries Li-ion seront moins volumineuses et moins lourdes que les batteries au nickel ou au plomb. Avec une densité énergétique allant jusqu'à 200 Wh/kg , soit quatre fois plus que la technologie au Nickel Cadmium (NiCd) et six fois plus que celle au plomb, les batteries Li-ion offrent un stockage très compact, offrant des opportunités de gain de poids et d'espace pour une capacité de stockage d'énergie donnée.

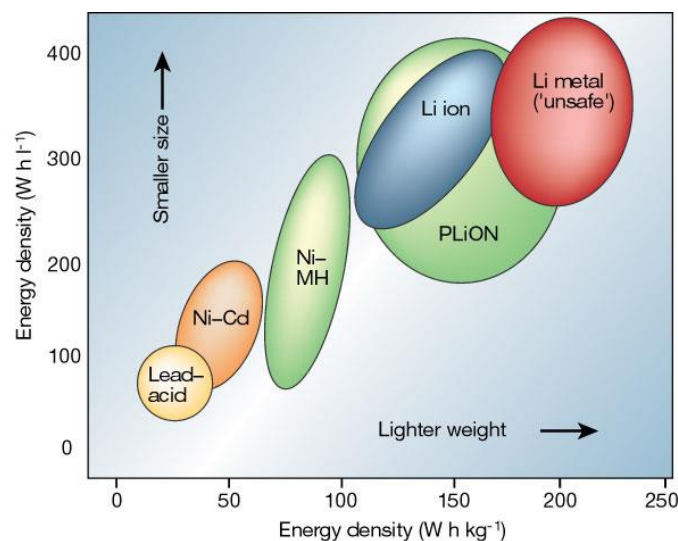


Figure 1.1. Diagramme des densités d'énergie massiques et volumiques [TAR01]

1.1 Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion

La Figure 1.2 illustre de manière schématique une cellule Li-ion et ses principaux constituants, et permet de comprendre son principe de fonctionnement. On distingue deux électrodes, une positive et l'autre négative. Ces électrodes présentent une différence de potentiel globale qui est fonction de la nature chimique des deux matériaux d'électrode. Chaque électrode comporte un support servant de collecteur métallique de courant, le plus souvent un collecteur en aluminium pour l'électrode positive et un collecteur en cuivre pour l'électrode négative. L'électrode est composée de matières actives (> 80 %), d'un percolant électronique (noir de carbone) et d'un liant polymère. Les collecteurs métalliques sont reliés à un circuit extérieur, leur rôle étant d'assurer la circulation des électrons. Il faut noter qu'un séparateur est disposé entre les deux électrodes afin d'éviter un court-circuit interne. Il s'agit d'une membrane poreuse, dont le rôle est de permettre le passage des ions entre les deux électrodes sans pour autant permettre une conduction électronique. Les deux électrodes baignent dans un électrolyte dont la conductivité ionique est élevée pour faciliter le déplacement des ions Li^+ .

Le fonctionnement de la cellule repose sur des réactions électrochimiques d'oxydoréduction qui ont lieu au niveau des matières actives des électrodes. Dans le cas des accumulateurs Li-ion, le fonctionnement repose également sur une réaction de chimie de solide, dite d'insertion/désinsertion, dans laquelle les ions Li^+ , ayant un diamètre très petit, prennent place dans la structure cristalline hôte des deux électrodes.

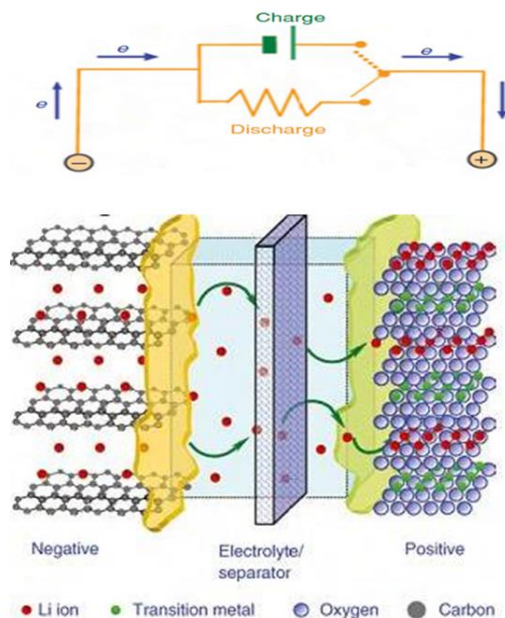
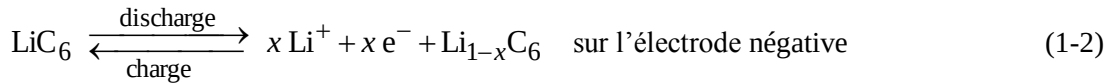


Figure 1.2. Schéma d'une cellule Li-ion [SCR13]

Durant la charge, l'atome Li quitte l'électrode positive qui libère un électron pour assurer sa neutralité électrique; cet électron sera capturé par le collecteur en cuivre après avoir circulé dans le circuit externe. De son côté le cation Li^+ migre dans l'électrolyte, traverse le séparateur et atteint la surface de l'électrode négative (LiC_6) où il diffuse pour s'insérer sur un site actif vacant dans la structure hôte. Il se recombinera ensuite avec un électron qui a traversé le circuit externe et le collecteur en cuivre.

La réaction d'oxydoréduction correspondante est la suivante (où *MO* signifie métal oxyde) :



Lors de la décharge, les phénomènes inverses se déroulent, étant donné que les réactions d'oxydoréduction sont réversibles ; il suffit dans ce cas d'inverser le sens de circulation des ions Li^+ , et celui des électrons.

1.2 Les différentes technologies lithium-ion

Afin d'améliorer les performances des batteries Li-ion, en termes de puissance, d'énergie, de durée de vie, de coût, et de sécurité/fiabilité d'usage, une multitude de travaux de recherche [SCR13], [CHI14a], [ETA11], [XU12] ont été menés et se poursuivent. La plupart des travaux de recherche concernent en premier lieu le développement des matériaux qui entrent dans la constitution des différentes composantes des batteries et le choix des combinaisons les plus adéquates. Les caractéristiques des différents matériaux des composantes d'une batterie Li-ion sont exposées dans cette partie.

1.2.1 Les matériaux d'insertion d'une batterie Li-ion

Le choix des matériaux d'insertion des batteries Li-ion ne relève pas du hasard ; l'enjeu est d'obtenir une différence de potentiel élevée entre l'électrode positive et la négative, ceci est en vue d'accroître l'énergie embarquée. Précisons que ce choix diffère notamment selon l'application pour laquelle la batterie sera dédiée : stationnaire, EV, HEV [BAD13]. De nombreux travaux de recherche visent à optimiser ces matériaux d'insertion, une majorité d'entre eux étant focalisés sur les matériaux de l'électrode positive, en raison d'une part de la faible contribution du matériau de l'électrode négative standard (à base de carbone) au coût total de la conception d'une cellule, et d'autre part de l'influence importante des matériaux de l'électrode positive sur la durée de vie et sur les performances des batteries Li-ion [GAI00]. Il convient toutefois de noter que de nouveaux travaux tentent de redonner un avenir à l'électrode négative en lithium métal pour le développement de batteries rechargeables [XU14].

a. Matériaux d'insertion de l'électrode négative :

Pour pallier les problèmes rencontrés dans les accumulateurs au lithium métallique, une des solutions a consisté à substituer le lithium sous forme métallique par un composé d'insertion au niveau de l'électrode négative. Ce concept dit de « rocking-chair » a été démontré pour la première fois dans les laboratoires de Murphy, ensuite par Scrosati [DI 82]. Étant donné que l'électrode positive est constituée également d'un composé d'insertion, le challenge est donc d'employer un composé dont le potentiel standard s'approche le plus de celui du lithium pour préserver les performances du lithium. En se référant au Tableau 1.1, il apparaît clairement que parmi les différents matériaux pouvant intervenir dans l'électrode négative, le graphite présente la différence de potentiel standard la plus basse (0,02 V seulement par rapport au lithium à température ambiante) [BAD13]. Le graphite présente également de bonnes propriétés d'insertion, de l'ordre d'un ion lithium pour six atomes de carbone (LiC_6). Cependant sa capacité spécifique théorique est légèrement plus faible, de l'ordre de 0,372 Ah/kg contre environ 3,8 Ah/kg pour le lithium métallique.

Plusieurs travaux ont proposé d'autres matériaux, tels que les oxydes de titane $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, (LTO). Cette technologie n'offre qu'une capacité théorique de 0,175 Ah/kg mais s'est développée principalement pour son aptitude à accepter d'importantes puissances de charge, même à basse température [PUR06]. Bien que le LTO présente un avantage en matière de sécurité par rapport au graphite [SCR13], son usage reste limité par sa faible durée de vie calendaire [FRA12].

Tableau 1.1. Matériaux d'insertion pour électrode négative [BAD13]

Matériau	Plage utile de potentiel par rapport au lithium (V)	Capacité spécifique théorique (Ah/g)
Li	0	3,800
LiC_6 (graphite)	0,02 à 0,3	0,372
$\text{Li}_{0,05}\text{C}_6$ (coke)	0,2 à 1,3	0,185
Li-Al	0,2	0,800
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,5	0,175

b. Matériaux d'insertion de l'électrode positive

Le premier matériau d'insertion testé pour l'électrode positive fut le Li_xTiS_2 en 1976 [WHI76]. Cependant, à l'époque, des limitations liées à la circulation du lithium dans l'électrolyte et à son intercalation dans l'électrode négative n'ont pas permis sa commercialisation. Par la suite, des travaux de recherche ont été entrepris pour tester les propriétés des sulfures et des oxydes. En 1980, le LiCoO_2 a été présenté comme étant le premier matériau d'insertion satisfaisant [MIZ81], [THO85]. Depuis, de nombreuses familles d'oxydes de métaux de transition ont prouvé leur intérêt et font l'objet de travaux. Des structures mixtes, obtenues par la combinaison de différents types d'oxyde de métaux, sont également proposées pour l'électrode positive. Elles permettent d'acquérir des performances plus équilibrées, une réduction des pertes de capacité, une durée de vie plus longue, un meilleur ratio coût/performance ainsi qu'une meilleure stabilité thermique [CHI14a]. D'autres matériaux prometteurs sont à l'étude ; citons par exemple les fluorophosphates, les fluorosulfates, les silicates et les borates [XU12].

La grande famille des matériaux d'insertion commercialisés pour l'électrode positive peut être décomposée en trois groupes, selon la structure du matériau actif :

Les oxydes lamellaires 2D sous la forme LiMO_2 (M : métal)

Ces matériaux se présentent sous forme de feuillets en structure 2D schématisés dans la Figure 1.3. Parmi ces matériaux, figure le LCO (LiCoO_2), qui est le matériau historique employé lors de la première industrialisation des batteries Li-ion par Sony en 1991 [NAG90]. Il a une capacité spécifique théorique de 0,14 Ah/g [BAD13] mais il a été démontré qu'il présentait des propriétés de sécurité médiocres, en particulier en conditions de surcharge [CHI14a], ce qui explique le fait qu'il ne soit pas répandu dans les applications de type véhicule. Le cobalt présente également un coût élevé, d'où l'intérêt de le substituer par un autre métal comme le nickel ou le manganèse. Le LCO a été vite remplacé par des matériaux d'électrode positive plus performants en matière de sécurité, comme le NCA ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) et le NMC ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$), qui présentent une cyclabilité plus importante [BAD13], ce qui permet leur emploi dans les applications automobiles.

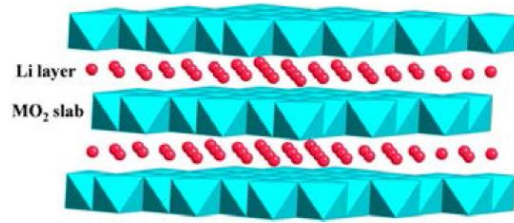


Figure 1.3. Structure cristalline d'un oxyde de type 2D lamellaire : en bleu, les ions du métal de transition et, en rouge, les ions Li [XU12].

Les oxydes de type spinelle 3D sous forme LiM_2O_4 (M : métal)

La structure cristalline de ces oxydes est représentée dans la Figure 1.4. Parmi ces matériaux on trouve le LiMn_2O_4 (LMO) utilisé pour les applications automobiles. Il a une capacité spécifique comprise entre 0,1 et 0,14 Ah/g [BAD13], est bon marché, abondant et non toxique, mais présente une moindre durée de vie.

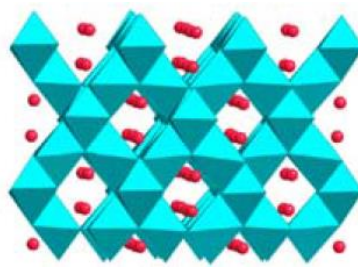


Figure 1.4. Structure cristalline d'un oxyde de type 3D spinelle : en bleu, les ions du métal de transition et, en rouge, les ions Li [XU12].

Les olivines de structure 3D sous forme LiMPO_4 (M : métal)

Les olivines ont une structure 3D poly-anionique schématisée dans la Figure 1.5. Parmi ces matériaux on trouve le LiFePO_4 (LFP), qui est le matériau le plus attractif de la famille puisqu'il possède une excellente stabilité thermique et de très bonnes propriétés électrochimiques, avec une capacité spécifique théorique de l'ordre de 0,170 Ah/g [PAD97]. Le LFP se distingue également par son faible coût, son abondance et son caractère non toxique. Le LFP occupait une bonne place en matière de sécurité [ZAG14] mais des enquêtes récentes [CIV14], [FAA15], [BEA 08], [GCA10], [MAR10], ainsi que des travaux de recherche, ont clairement montré que le LFP était impliqué dans plusieurs incidents liés à la sécurité des batteries Li-ion [WEN12]. Actuellement, d'autres matériaux de type olivine sont en développement, le fer étant remplacé par un autre métal (Mn, Co, Ni). [YAM01].

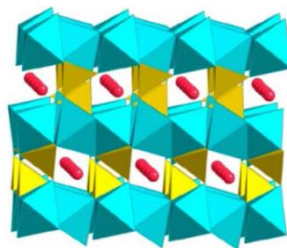


Figure 1.5. Structure cristalline d'un oxyde de type 3D olivine : en bleu, les ions du métal de transition et, en rouge, les ions Li [XU12].

La Figure 1.6 donne une vision plus prospective des recherches sur les matériaux constitutifs de matières actives d'électrodes d'aujourd'hui et de demain. En effet, la figure reprend le tableau des éléments chimiques annotés avec des éléments chiffrés indicateurs de leur disponibilité, coût, et performances intrinsèques pour le stockage d'énergie [NIT15].

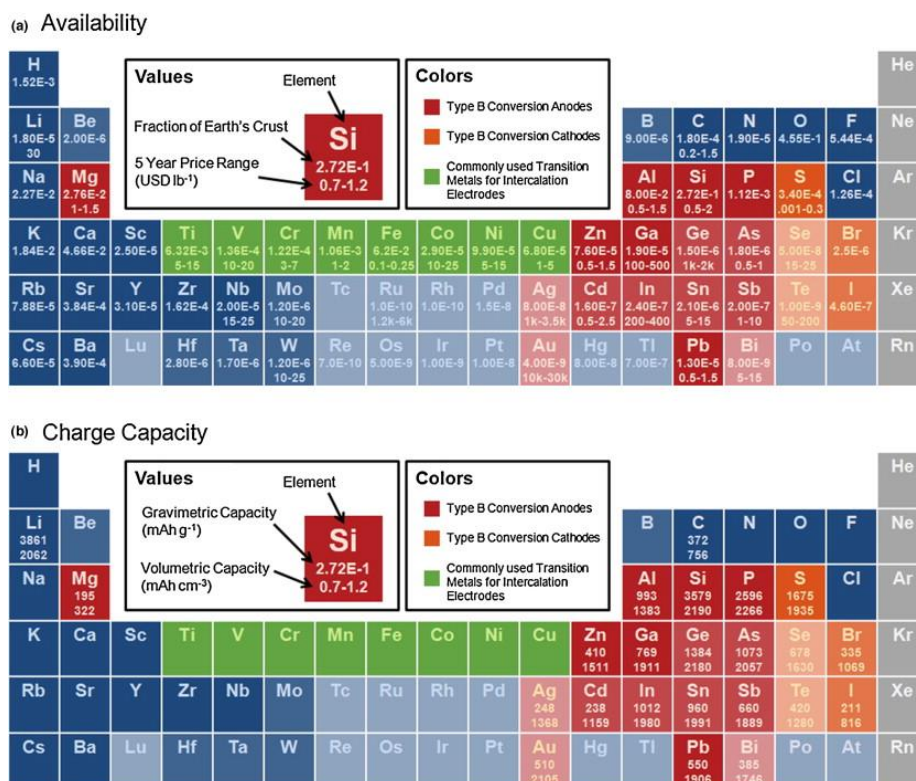


Figure 1.6. Vue des éléments chimiques selon leur intérêt (analyse multicritère) en tant que matériau constitutif de matière active d'électrode, selon Nitta et al. [NIT15].

1.2.2 L'électrolyte

Les critères de choix de l'électrolyte sont relatifs à :

- la conductivité ionique des ions Li^+ , étant donné que l'électrolyte assure la circulation des ions Li^+ entre les deux électrodes ;
- la stabilité thermique, car dans des conditions de haute température pouvant conduire à une réaction de décomposition exothermique, l'électrolyte doit être thermiquement stable afin d'éviter un emballement thermique ;
- la stabilité chimique : un électrolyte doit être compatible avec les différents composants d'une cellule, notamment pour éviter la dégradation des matières actives des électrodes ;
- la stabilité électrochimique : un électrolyte ne doit en aucun cas provoquer une réaction de décomposition dans la plage de potentiel de fonctionnement de la cellule ;
- la toxicité : l'électrolyte doit être le moins toxique possible dans le cas d'une fuite ou d'une décomposition ;
- le coût.

Dans les batteries Li-ion à électrolyte liquide, l'électrolyte est souvent constitué d'un sel, généralement LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium), dissous dans un mélange de solvants organiques appartenant le plus souvent à la famille des carbonates d'alkyles linéaires (carbonates de méthyle ou d'éthyle par exemple) ou cycliques (carbonates d'éthylène ou de propylène) [ETA11]. Ces solvants sont utilisés en mélange binaire ou ternaire de façon à optimiser le domaine de conductivité

sur le plus grand intervalle de température possible [ZAG14]. Les solvants contribuent également à la formation d'une couche de passivation efficace à l'interface avec l'électrode négative (SEI pour "solid electrolyte interphase" en anglais) lors de la « formation » des cellules élémentaires au lithium (passage du mode inerte au mode activé par les premiers cyclages).

Il faut noter qu'il existe d'autres types d'électrolyte, sous forme solides ou gélifiés. Ce type d'électrolyte présente une difficulté d'imprégnation de l'électrode poreuse, d'où l'idée d'utiliser des copolymères dont la structure permet l'absorption d'un volume important de liquide, ce qui est en effet nécessaire pour une bonne mouillabilité de l'électrode. On cite à titre d'exemple le copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène développé au sein du laboratoire Bellcore aux Etats-Unis [ALZ05]. Des travaux de recherche récents visent également à mettre au point des électrolytes utilisant des liquides ioniques [SOT11] pour obtenir une bonne stabilité électrochimique. Quant à leur stabilité thermique, elle reste à évaluer au cas par cas, en particulier dans des conditions abusives [CHA14], [DIA13].

1.2.3 Le séparateur

Le séparateur est un film microporeux généralement en polyéthylène (PE) et/ou en polypropylène (PP). Il constitue une barrière physique et électrique entre les deux électrodes et se doit donc d'être un bon isolant électrique. Par ailleurs, le séparateur n'intervient pas dans les mécanismes de transport ionique mais il doit être poreux et mouillable par l'électrolyte afin de permettre sa libre circulation et assurer ainsi un bon acheminement des ions Li^+ . En aucun cas le séparateur ne doit conduire à une réaction chimique vis-à-vis des différents éléments qui constituent la cellule.

Le séparateur joue aussi un rôle important dans la sécurité des batteries Li-ion. Par exemple, un séparateur à 3 couches PP-PE-PP, présente un comportement spécifique appelé « shutdown » ou « coupe circuit » du fait de la différence entre les points de fusion du PE et du PP présente un comportement spécifique appelé « shutdown » ou « coupe circuit ». On observe ce comportement quand on opère dans des conditions abusives [MUR79] comme lors d'une surcharge entraînant une élévation de température jusqu'au point de fusion du PE. La fusion du PE bouche les pores du séparateur, bloquant ainsi la circulation de l'électrolyte et le transport des ions Li^+ , ce qui limite la propagation de l'instabilité thermique. Possédant un point de fusion plus haut que le PE, la couche de PP assure dans ces conditions le maintien des propriétés mécaniques du séparateur. On notera toutefois qu'un tel séparateur ne peut faire office que de dispositif de sécurité à usage unique et le remplacement de la cellule défectueuse sera nécessaire pour un retour de la batterie en mode normal.

Notons enfin que Matsushita (Panasonic) a proposé comme séparateur un système de revêtement poreux en céramique thermiquement stable. Introduit entre les électrodes, il est capable de résister à des températures plus élevées ($> 160\text{ °C}$), sachant que les séparateurs classiques ne résistent qu'à des températures comprises entre 130 °C et 150 °C .

1.3 De la cellule au pack

Il existe plusieurs géométries et architectures de batteries. On trouve notamment les géométries suivantes :

- Cylindriques

L'alternance de feuilles d'électrodes négatives, de feuilles de séparateurs et de feuilles d'électrodes positives sont enroulées sur elle-même pour former une bobine spiralée, avant d'être placée dans un cylindre de métal. Les cellules cylindriques (Figure 1.7-a) contiennent généralement une soupape de sécurité en cas de surpression (évent). Elle est installée souvent du côté de la borne positive. Le dessous de cellules est taré à une pression limite pour permettre la mise à l'air libre des gaz en excès. L'avantage de ces cellules réside dans leur grande stabilité mécanique et leur facilité de fabrication

mais leur assemblage crée de nombreux espaces vides, le rapport surface/volume est faible donc le refroidissement de la batterie est plus difficile.

- Prismatiques rigides

Les feuilles d'électrodes négatives, du séparateur et d'électrodes positives sont soit simplement empilés, soit enroulées puis aplaties. L'ensemble est inséré dans un contenant rigide de forme rectangulaire (Figure 1.7-b). L'avantage d'une telle géométrie est la grande flexibilité de géométrie de conception et une plus grande facilité d'assemblage en supprimant les espaces vides. Le grand rapport surface/volume facilite le refroidissement de la cellule. Par contre, elles ont une densité énergétique plus faible que les cellules cylindriques. La tenue mécanique est moins importante car la cellule prismatique peut gonfler. Dans cette configuration, la soupape de sécurité (évent) se trouve au milieu, entre les deux bornes de la cellule.

- Sachets souples

La conception de packaging des cellules en sachet souple (Figure 1.7-c) est la plus récente. Comme pour les cellules prismatiques, la partie électrochimique de la cellule est faite d'un empilement ou d'une bobine aplatie des feuilles d'électrodes alternées par des feuilles de séparateur. L'enveloppe rigide est, par contre, remplacée par un film plastifié et flexible, minimisant ainsi le volume, et réduisant le poids. Le sachet en film plastifié peut être adapté à un espace spécifique, et donc fait sur mesure pour des applications spécifiques. Le problème majeur de cette construction réside dans le fait que les gaz produits par les réactions électrochimiques, en particulier en cas de dysfonctionnement peuvent provoquer le gonflement de la poche. Dans certaines applications, un maintien mécanique extérieur est prévu pour minimiser un éventuel gonflement.

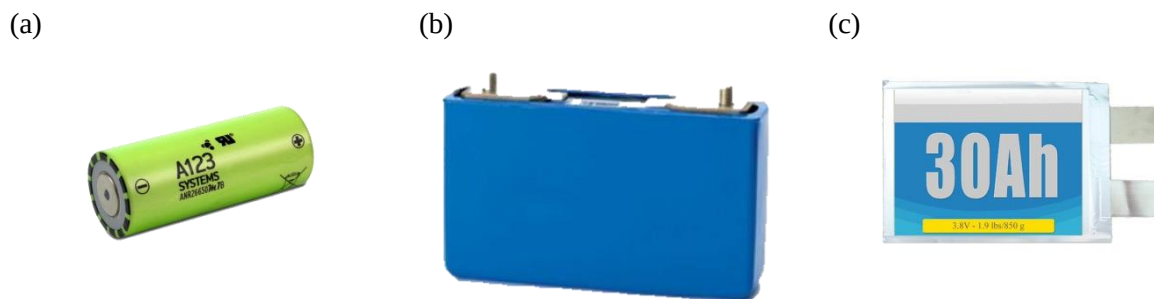


Figure 1.7. Différentes géométries des cellules de batterie : (a) cylindrique, (b) prismatique et (c) sachet souple

Dans la plupart des applications, le système de stockage d'énergie se présente sous forme d'un pack constitué de modules, eux-mêmes constitués de cellules de batterie reliées entre elles (cf. Figure 1.8). A ces éléments viennent s'ajouter les composants électroniques comme le BMS ("Battery Management System"), le "packaging" et le système de refroidissement. Les critères de sélection des différents éléments du pack de batteries, ainsi que l'architecture du pack, sont spécifiques à l'application visée [BAD13].



Figure 1.8. De la cellule au pack

Les cellules sont assemblées en modules selon deux configurations différentes, en série ou en parallèle selon le type d'application visée et les caractéristiques tension/courant sous lesquelles on souhaite délivrer de l'énergie. De la même façon, les modules sont assemblés en série ou en parallèle pour constituer le pack de batteries.

- Montage série

Un montage de modules en série est schématisé dans la Figure 1.9. Dans cette configuration les tensions s'ajoutent ; la tension totale peut ainsi être ajustée près de la valeur requise pour obtenir l'énergie désirée, sans recours à des régimes trop élevés. Par contre, la capacité est limitée par la cellule de plus faible capacité. Il est donc recommandé dans ce type de montage d'utiliser des accumulateurs homogènes.

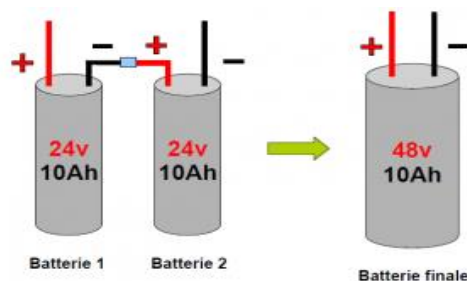


Figure 1.9. Montage de modules en série

- Montage parallèle

Dans une configuration en parallèle (Figure 1.10), la tension aux bornes du pack est la même qu'aux bornes des modules alors que la capacité du pack est la somme des capacités des modules. À noter que des déséquilibres entre les branches peuvent survenir, ce qui peut induire la circulation de courants parasites et de moindres performances globales. Il est donc préférable en général d'utiliser des accumulateurs de plus forte capacité plutôt que d'associer des accumulateurs en parallèle ; il est recommandé également d'utiliser des organes d'équilibrage.

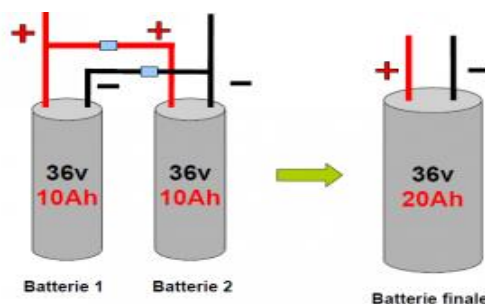


Figure 1.10. Montage de modules en parallèle

1.4 La sécurité des batteries Li ion :

La sécurité des accumulateurs Li-ion présente un enjeu technique et sociétal très important ; c'est donc un facteur prioritaire à prendre en considération à toutes les échelles : cellule, module et pack. Récemment, de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur la maîtrise de la sécurité des batteries au lithium. Le choix des matériaux peut contribuer à favoriser la sécurité intrinsèque des cellules, le plus souvent au prix d'une réduction des performances, mais différents dispositifs passifs ou actifs ayant une fonction de sécurité peuvent également être intégrés au niveau de la cellule, du module et du pack pour prévenir certains problèmes lorsque la batterie se retrouve dans des conditions dites de fonctionnement abusif.

Au niveau de la cellule, parmi ces dispositifs internes de protection on peut citer [DOU12], [JEE14] :

- *le coefficient de température positif (PTC)* : actuellement, la plupart des cellules cylindriques commercialisées en disposent. Ce dispositif en forme d'anneau est constitué d'un polymère irradié (polyéthylène) laminé avec un métal. En cas de surcharge, ce polymère chauffe, change de phase, devient plus résistant et limite ainsi le passage du courant.

- *le "current interruption device" (CID)* : certaines cellules intègrent également ce dispositif qui interrompt le courant si la pression du gaz dans la cellule dépasse les limites spécifiées.

- *le système d'arrêt dit « shutdown » ou « coupe circuit »*, ont disposent les séparateurs tri-couches (Cf. §1.2.3), et qui empêche les courants élevés.

- *l'évent*, système de soupape, qui s'ouvre lorsque la pression augmente brutalement, et dès que celle-ci dépasse une pression critique déterminée généralement à 3448 kPa [COM16]. Ainsi l'explosion de la cellule serait évitée.

- *le fusible thermique*, rencontré dans les cellules de grande capacité, qui coupe le courant dès lors que la température dans la cellule est trop élevée.

Au niveau des modules et des packs de batteries, un autre dispositif de sécurité clé est intégré, le système de gestion de la batterie (BMS). Ce système de contrôle contribue à garder la batterie dans un état de fonctionnement optimal [BAD13] car il est conçu pour gérer et contrôler différentes fonctions, parmi lesquelles :

- l'acquisition et la communication de mesures au travers d'un bus de communication.
- la protection des cellules.
- le contrôle de la charge.
- l'équilibrage des cellules.
- la détermination de l'état de santé (SOH).
- la détermination de l'état de charge (SOC).
- la gestion optimale de l'énergie.

En outre, diverses stratégies de gestion thermique sont proposées pour optimiser les systèmes de refroidissement intégré [HAM13] et permettre au pack de batteries de fonctionner à une température ambiante cible et d'assurer une homogénéité de la température des cellules. Le système de gestion thermique doit donc être capable de réagir, et de manière très précise, si un gradient de température est observé au niveau des cellules le constituant. Généralement les modes de transfert de la chaleur utilisés sont la conduction (transfert thermique solide-solide) et la convection (transfert thermique solide-fluide ou fluide-fluide). Ainsi, les solutions de gestion thermique d'un pack de batteries sont classées en 2 catégories :

- système passif : la convection ou la conduction se fait de manière naturelle, sans consommation d'énergie supplémentaire pour améliorer le transfert thermique entre le système et son environnement.
- système actif : le système a besoin d'une énergie supplémentaire, pour adapter la température du fluide ou du solide échangeur, pour améliorer le transfert thermique au niveau du système.

2 Le phénomène de vieillissement

Les accumulateurs au lithium subissent au fil du temps un vieillissement qui dégrade leurs performances. De nombreux travaux dans la littérature ont cherché à comprendre ce phénomène, en particulier pour modéliser les différents mécanismes de dégradation [PEL97], [LIA05] et pour prédire l'état de santé afin d'optimiser la durée de vie des batteries [WIL11], [PRA12a], [BAD12]. D'autres travaux se sont intéressés à l'impact du vieillissement sur le comportement des batteries Li-ion et notamment sur leur stabilité thermique.

2.1 Les phénomènes conduisant au vieillissement des batteries

Les phénomènes de dégradation au sein des batteries sont caractérisés par des facteurs dits de stress. Ces facteurs sont liés à deux conditions d'utilisation différentes des batteries :

- *calendaires* : ces conditions concernent les cellules au repos, c'est-à-dire les cellules soumises à aucune sollicitation (pas de passage de courant). Dans ce contexte, deux paramètres jouent sur la dégradation des performances de la cellule, à savoir l'état de charge et la température. Sachant que les cellules utilisées dans les applications automobiles restent dans cet état calendaire pendant environ 95 % de leur durée de vie [KAS12], il est important d'identifier les dégradations subies dans de telles conditions.
- *cycliques* : ces conditions concernent les cellules en fonctionnement (charge/décharge). Dans ces conditions, ce sont les paramètres de profondeur de décharge, régime de charge et de température, qui influencent la dégradation des cellules [PET16]

Ces facteurs de stress ne peuvent se manifester simultanément mais étant donné qu'une cellule Li-ion est composée de nombreux constituants, les mécanismes de vieillissement sont complexes. Bien que les mécanismes physico-chimiques et/ou mécaniques responsables du vieillissement d'une batterie soient interdépendants, ces mécanismes, seuls ou combinés, peuvent être classés en 2 groupes :

- 1) les mécanismes entraînant une perte d'ions lithium cyclables.
- 2) les mécanismes provoquant la détérioration des électrodes et donc une perte de matière active.

Ces mécanismes ont pour conséquence une augmentation de la résistance de l'élément et/ou une perte de sa capacité. La plupart des travaux se sont intéressés principalement aux modes de dégradation se produisant au niveau de chacune des électrodes de la cellule Li-ion. Les phénomènes de vieillissement de chacune des électrodes sont exposés ci-après dans les sections (§2.1.1) et (§2.1.2) alors que l'impact de ces phénomènes de vieillissement sur le comportement de la batterie est décrit en section (§2.1.3).

2.1.1 Mécanismes de vieillissement à l'électrode négative

Les phénomènes de vieillissement se produisant aux électrodes négatives carbonées sont principalement :

- la modification de l'interface électrode/électrolyte.
- la modification du matériau actif ainsi que la modification des paramètres de l'électrode composite.
- la modification de la SEI ("Solid Electrolyte Interphase") présente à l'interface de l'électrode négative/électrolyte.

Ces mécanismes sont illustrés sur la Figure 1.11.

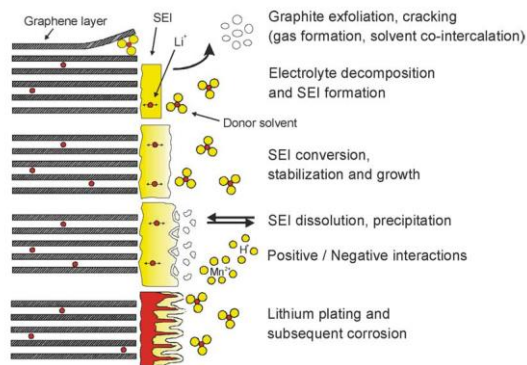


Figure 1.11. Phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface électrode négative/électrolyte [VET05]

2.1.2 Mécanismes de vieillissement à l'électrode positive

Comme pour les électrodes négatives, les principaux phénomènes de vieillissement se produisant aux électrodes positives peuvent provenir de :

- la décomposition de l'électrolyte à l'interface solide/électrolyte (pouvant conduire également à la formation de couches à la surface du matériau actif de la positive).
- la modification du matériau actif (dissolution, transition de phases).
- la dégradation du liant et des phases conductrices, corrosion des collecteurs de courant, décohésion de l'électrode...).

La Figure 1.12 présente ces principaux mécanismes de vieillissement au niveau de l'électrode positive.

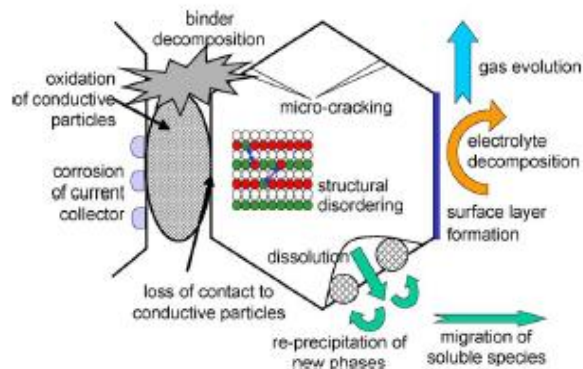


Figure 1.12. Mécanismes de dégradation au niveau de l'électrode positive [VET05]

De tous les mécanismes évoqués, la modification et la croissance de la SEI à l'interface électrode négative/électrolyte sont souvent présentés comme étant principalement responsables du vieillissement. L'accélération du phénomène de vieillissement dépend de différents facteurs, en particulier les températures élevées qui favorisent les réactions de décomposition de l'électrolyte et la dissolution de la SEI. On a constaté par ailleurs que l'état du vieillissement des batteries dans l'application véhicule diffère selon les conditions d'utilisation du véhicule. Par exemple, les charges à des régimes de fort courant ainsi que les états de charge élevés accélèrent le vieillissement de la batterie [BAD13].

2.2 Les effets du vieillissement sur le comportement des batteries

Le phénomène de vieillissement altère le comportement des batteries. Le premier effet se manifeste par une importante baisse de la capacité due principalement à la consommation irréversible de lithium. Cette perte de capacité est observée par la diminution de l'énergie stockée réversiblement par l'élément électrochimique [LIA05]. Le deuxième effet est lié à l'augmentation de la résistance de la cellule qui induit une certaine difficulté du transport du lithium. Cet effet se traduit par la diminution de la puissance maximale de charge/décharge pour un état de charge et une température donnés. C'est pour cela que la capacité et l'impédance d'une cellule sont mesurées pour caractériser son état de vieillissement,

L'influence du vieillissement des batteries sur leur stabilité thermique a été étudiée dans certains travaux [ROT04a], [WU12a], [LAR14], [RÖD14]. Par exemple, des tests de stabilité thermique dans des conditions abusives (surcharge, surchauffe) ont été effectués pour établir des corrélations entre le vieillissement des batteries et leur sécurité. On peut citer les essais menés sur des batteries de type LCO dont le vieillissement a été accéléré par deux méthodes différentes [WU12a], des cycles de charge/recharge répétés (vieillissement par cyclage) et un stockage à état de charge initial déterminé et en étuve à température (25 C ou 40°C) stabilisée (vieillissement calendaire). Les résultats ont clairement montré que les batteries vieilles ont subi un emballement thermique à des températures beaucoup plus basses que celles observées pour les batteries neuves. Les tests ont montré également que plus les conditions du vieillissement sont sévères, plus les effets de l'emballement thermique sont accélérés, et plus l'emballement thermique observé est violent. Curieusement, certaines cellules vieilles ont par contre surmonté des tests de court-circuit interne sans aucune conséquence, contrairement aux cellules neuves qui ont lâché systématiquement lors de ce test.

3 La compréhension du phénomène de l'emballlement thermique

L'emballlement thermique est un phénomène bien connu en génie des procédés. D'une façon générale, il est défini comme étant « la conséquence de la perte de contrôle de la température d'une substance chimique, d'un mélange de réactifs et de produits ou d'un procédé dans une enceinte » [LAU03]. Au niveau d'une batterie, on assiste à un emballlement thermique lorsque l'énergie dégagée par les réactions exothermiques qui surviennent à l'intérieur de celle-ci, excède la capacité à la dissiper à l'extérieur. Ce déséquilibre thermique conduit à une montée de température interne, qui active une cascade de réactions chimiques et diffusionnelles, provoquant un emballlement thermique de la batterie. Néanmoins, l'analogie entre l'emballlement thermique réactionnel dans une enceinte de type réacteur chimique et dans une batterie au lithium présente quelques limites car l'emballlement thermique dans une batterie est conditionné également par des plages de stabilité chimique et électrochimique des matériaux constitutifs, et pas seulement par les aspects thermiques associés, ce qui rend son étude et sa modélisation plus complexes.

Dans cette partie on définira les limites de ce phénomène d'emballlement thermique, en abordant d'abord les risques liés à la manifestation de ce phénomène, puis en identifiant les mécanismes à son origine au sein de la cellule et enfin en recensant quelques exemples d'incidents survenus récemment en rapport avec l'emballlement thermique.

3.1 Définition : Modèle de Semenov

Une manière simple de décrire le phénomène de l'emballlement thermique a été proposé par Semenov qui se base sur une distribution de chaleur uniforme dans le volume du système étudié [LAU03]. Le Tableau 1.2 présente les diagrammes d'équilibre thermique du modèle de Semenov. La chaleur dégagée suit une loi exponentielle d'Arrhenius tandis que la chaleur dissipée est exprimée par une droite de refroidissement caractéristique d'un échange thermique modélisé de la forme :

$$\dot{Q}_{\text{transmis}} = h(T - T_{\text{ext}}) \quad (1.3)$$

où :

h : est le coefficient d'échange entre le corps et son milieu extérieur.

T : est la température du corps étudié.

T_{ext} : est la température du milieu extérieur.

Dans la figure de la 2^{ème} colonne, les deux courbes délimitent une zone stable thermiquement dont la limite supérieure donne la température limite T_{lim} . Dans cette zone, la chaleur dégagée par la réaction exothermique est totalement évacuée par le système de refroidissement et l'équilibre thermique est alors assuré. Au-delà de T_{lim} le système étudié se retrouve dans une zone dite instable où l'énergie produite excède la capacité de refroidissement, ce qui peut déclencher un emballlement thermique. Dans les 3^{ème} et 4^{ème} colonnes, d'autres situations d'instabilité du système apparaissent ; elles sont provoquées par un échange thermique insuffisant lorsque la température extérieure est trop élevée pour le système de refroidissement conçu ou bien si ce dernier est encrassé.

Tableau 1.2. Diagrammes d'équilibre thermique dans le modèle de Semenov

Situations d'instabilité	1 ^{ère} : dépassement de la T_{lim}	2 ^{ème} : baisse de l'échange thermique	
		Augmentation de la température extérieure	Baisse du coefficient de transfert thermique
Diagrammes de Semenov	Diagramme de Semenov montrant l'augmentation de la température extérieure. La courbe de réaction exothermique (Q_G) est fixe, tandis que la droite de refroidissement ($Q_E = hS(T - T_{ext})$) pivote vers l'extérieur. Le point d'équilibre se déplace vers des températures plus élevées, et la zone stable se réduit jusqu'à disparaître à T_{lim}.	Diagramme de Semenov montrant la baisse du coefficient de transfert thermique. La droite de refroidissement ($Q_E = hS(T - T_{ext})$) pivote vers l'intérieur, augmentant la température d'équilibre.	Diagramme de Semenov montrant la baisse du coefficient de transfert thermique. La droite de refroidissement ($Q_E = hS(T - T_{ext})$) pivote vers l'intérieur, augmentant la température d'équilibre.

3.2 Les risques d'un emballement thermique au cours du cycle de vie d'une batterie

Les différentes étapes du cycle de vie d'une batterie, de sa conception à son recyclage, sont illustrées dans la Figure 1.13. En analysant les incidents survenus au cours de ces différentes étapes [KAH12], les différents facteurs susceptibles de déclencher un emballement thermique dans la batterie ont été identifiés. Les risques d'emballement sont en fait présents à chaque étape du cycle de vie mais, le plus souvent, ils sont observés lors des étapes d'utilisation, de stockage/transport et de recyclage.

- *Fabrication*

Des défauts de fabrication/conception peuvent mener à un emballement thermique. Les défauts sont le plus souvent liés :

- à la contamination des électrodes par des particules métalliques (on s'en affranchit en principe par des fabrications en salle blanche),
- à l'endommagement des constituants internes (électrode, séparateur),
- à l'alignement des composants.

- *Utilisation*

Lors de l'utilisation d'une batterie, quelle que soit l'application visée, les risques d'emballement thermique sont liés :

- à une intégration inadaptée de la batterie dans l'équipement fixe ou mobile que la batterie alimente (mauvais montage),
- à une utilisation incorrecte de la batterie (erreur de BMS) : surchauffe, surcharge ou surdécharge,
- à des erreurs de maintenance préventive ou corrective,

- aux accidents extérieurs liés à certaines conditions d'utilisation de la batterie, comme par exemple, la compression mécanique du pack batterie, la défaillance d'une composante électronique du système de batterie, un incendie à proximité, un court-circuit externe...
- *Stockage/transport*

On a constaté que les scénarios d'emballlement thermique les plus dangereux avaient lieu lors du transport et du stockage des batteries du fait qu'elles sont proches les unes des autres, ce qui augmente le risque de propagation d'un emballlement thermique d'une batterie défaillante vers les batteries voisines.



Figure 1.13. Cycle de vie classique d'une batterie

Il convient par ailleurs de remarquer que dans leur cycle de vie, les batteries subissent le plus souvent plusieurs étapes de stockage et de transport dans des états divers (plus ou moins chargées, plus ou moins vieilles...). Dans le domaine du transport, la réglementation a été récemment durcie mais certains accidents sont encore à déplorer du fait du non-respect de ces réglementations par les acteurs du transport.

- *Recyclage*

Le recyclage des batteries Li-ion est une étape très importante, notamment dans le contexte actuel de développement durable [GAI]. Cependant, les techniques et les procédés de recyclage demeurent complexes. En effet, le recyclage d'une batterie peut être effectué selon différentes voies : 1) lui donner une seconde vie dans une autre application, par exemple réutiliser une batterie d'une voiture électrique pour un vélo électrique. 2) isoler les différents constituants pour les recycler séparément en fonction de leur nature. Toutefois, les procédés de traitement lors de la séparation des différentes composantes sont susceptibles de provoquer un emballlement thermique à cause de la réactivité de certains de ses constituants.

3.3 Le mécanisme de l'emballlement thermique dans les batteries Li-ion

Les différentes étapes menant à un emballlement thermique au sein d'une batterie peuvent être classées comme suit selon un ordre chronologique :

3.3.1 Activation

Des évènements précurseurs, pouvant être éventuellement corrélés, conduisent dans certains cas à l'activation du phénomène d'emballlement. On peut distinguer :

- les évènements internes liés à l'état de la batterie, comme par exemple : un court-circuit interne provenant d'un défaut de conception lors de la fabrication de la batterie, une surcharge, ou bien une défaillance dans les composants électroniques qui entrent dans la constitution du système de contrôle de la batterie.

- les événements externes liés à l'environnement dans lequel se trouve la batterie et qui sont provoqués par des situations accidentelles, comme par exemple l'exposition à une température externe élevée, un départ de feu extérieur, l'écrasement de la batterie suite à un choc mécanique, ou encore un court-circuit externe.

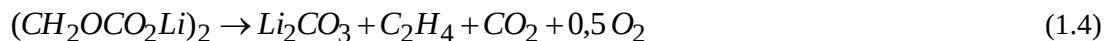
3.3.2 Réactions exothermiques de décomposition

La température d'initiation de l'emballement thermique (OTR pour "Onset of Thermal Runaway ") a longtemps été supposée comme étant la valeur de la température de fusion du lithium, soit 180°C. Cependant, l'expérimentation a permis de mesurer cette température [RIC99a], [RIC99b], [RIC99c], [AL 99], [BEL07], [BAN11] et de montrer que le problème de l'emballement thermique était plus complexe qu'il n'était supposé au départ. En effet, selon les conditions de température et de pression, et selon également le type des composants de la cellule Li-ion, on peut observer une cascade de réactions différentes qui peut conduire au départ de l'emballement thermique. Une fois qu'une cellule s'est emballée, sa température interne peut dépasser 600°C [MIK11] pour les cellules à pleine charge.

Les réactions de dégradations exothermiques qui ont lieu au sein de la cellule Li-ion sont développées ci-dessous :

a. La réaction de dégradation de la SEI

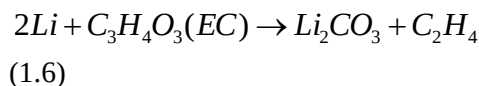
La décomposition de la SEI a été identifiée par Richard et Dahn [RIC99b] grâce à des mesures dans un ARC ("Accelerating Rate Calorimeter"). Cette réaction exothermique a été observée à des températures voisines de 100°C. Dans ces conditions, on suppose que la SEI métastable (lithium-éthylène-dicarbonatate $(CH_2OCO_2Li)_2$) se transforme en SEI stable (carbonate de lithium, (Li_2CO_3)), en libérant de l'oxygène, du dioxyde de carbone et de l'éthylène. Cette transformation peut se faire selon les 2 réactions suivantes [SPO03] :



A partir de différentes mesures calorimétriques, il a été montré que la vitesse, ainsi que l'enthalpie de la réaction de dégradation de la SEI, dépendaient de la composition de l'électrolyte et de la nature de l'électrode négative [SPO03].

b. Réaction à l'interface de l'électrode négative-électrolyte

A partir de 120°C, la SEI n'est plus capable de jouer son rôle de passivation. Dans ces conditions, La réaction exothermique entre le lithium intercalé ou métallique dans l'électrode négative et le solvant a lieu et entraîne la formation d'une couche stable de SEI. En fonction de la composition de l'électrolyte, on peut identifier les réactions exothermiques suivantes :



L'énergie d'activation, ainsi que la chaleur dégagée lors de ces réactions, varient en fonction de la composition de l'électrolyte [SPO03], [BIE99], [RIC99b]. Il a été démontré que la vitesse

d'insertion du lithium dans l'électrode négative était un paramètre d'influence de l'enthalpie de réaction à l'interface de l'électrode négative et de l'électrolyte [DU 98].

c. Réaction entre l'électrode positive et le solvant

A une température voisine de 170°C, l'électrode positive peut réagir avec le solvant, en fonction de sa composition chimique. Différents mécanismes réactionnels ont été proposés pour les électrodes d'oxyde métallique. Toutefois, étant donné la diversité de la nature chimique de la matière active de l'électrode positive, ces mécanismes n'ont pas tous été prouvés avec certitude. En effet, la matière active peut réagir directement avec l'électrolyte et peut également libérer de l'oxygène à haute température, qui à son tour pourrait provoquer l'oxydation du solvant [ARA02]. La combustion du solvant en présence de l'oxygène libéré est modélisée par les réactions suivantes :



Plusieurs travaux ont démontré l'influence de la nature de la matière active sur les paramètres de réaction entre l'électrode positive et l'électrolyte [ARA02], [MAC02], [KHA16], [MAC01]. Ces travaux visaient à identifier l'énergie d'activation, la quantité de chaleur dégagée, ainsi que l'enthalpie de réaction.

La Figure 1.14 présente les résultats d'essais calorimétriques dans un ARC pour tester différentes chimies de l'électrode positive présentes dans le commerce. Avec le même électrolyte (*EC:PC:DMC\LiPF₆*), les 5 chimies expérimentées montrent des différences notables de vitesse d'échauffement dans les conditions de hautes températures. Ces résultats montrent une stabilité thermique importante des 2 chimies *LiFePO₄* et *LiMn₂O₄*. Avec un pic exothermique très limité. A contrario, l'électrode positive basée sur le *LiCoO₂* présente la plus forte réactivité, avec une vitesse d'échauffement dépassant les 400°C/min, ce qui présente un danger en conditions de situation abusive.

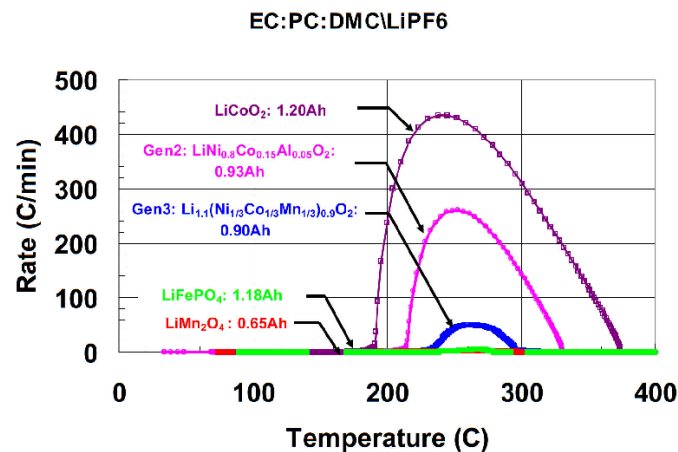


Figure 1.14. Vitesses d'échauffement de cellules Li-ion 18650 avec différents types d'électrode positive, mesurées dans un ARC à haute température [DOU12]

d. Réaction de décomposition de l'électrolyte

Cette dernière étape est difficile à analyser de façon indépendante étant donné les interactions importantes entre l'électrolyte et les électrodes positive et négative. En effet, à température élevée, les

solvants à base de carbonate d'alkyle réagissent simultanément avec l'électrode négative lithiée en graphite et la positive délithiée [BAL06]. Il a été démontré que le LiPF_6 se décompose en LiF et PF_5 [SLO01], [XIA09], et qu'en présence d'humidité, le PF_5 s'hydrolyse et forme du HF . Celui-ci réagit également avec les électrodes positive et négative [AUR00]. Cependant, la stabilité thermique des électrolytes a été étudiée séparément des électrodes par DSC (Differential Scanning Calorimetry) [KAW02], [BOT01], [BIE99], [SLO01]. Les tests effectués sur différents solvants et mélanges de sels ont montré des pics exothermiques entre 230°C et 280°C [KAW02].

e. Réactions secondaires

Des réactions secondaires ont été identifiées dans des conditions de haute température. L'une des principales réactions est la fusion du séparateur qui a lieu autour de 130-160°C. Cette réaction endothermique est observée grâce la légère diminution de la température qu'elle provoque. Une autre réaction secondaire a été identifiée au niveau de l'électrode négative entre le carbone lithié et le lithium avec le liant (PVDF, fluorure de polyvinylidène). Son enthalpie de réaction a été mesurée par DSC [MAL99], [DU 98] et il a été reporté qu'elle peut être initiée à partir de 240°C [BIE99]. Enfin, les réactions entre l'électrolyte et le lithium métallique sont possibles [SPO03], notamment en raison du phénomène de vieillissement. Une telle réaction a été observée à environ 180°C, température proche du point de fusion du lithium.

3.4 Les incidents liés à l'emballement thermique

Les incidents liés à la défaillance de batteries Li-ion ont été observés au cours des différentes étapes de leur cycle de vie mais les scénarios les plus critiques concernent plus particulièrement les étapes de stockage, de recharge et au cours de l'utilisation de la batterie. Selon la nature et l'ampleur, en termes de niveau de stress, des conditions d'activation, et selon la nature des constituants de la cellule, le phénomène de l'emballement thermique peut se manifester sous différentes formes : simple dégazage, production de fumées, feu ou explosion avec ou sans projections. Ces manifestations sont généralement accompagnées par la libération de gaz toxiques et corrosifs (CO , CO_2 , HF) [LIS11]. Pour limiter ces phénomènes au niveau de la cellule, divers matériaux ont été développés pour les électrodes [FEN13] et l'électrolyte des batteries, de même que des additifs retardant l'inflammation [NAG13], ou protégeant contre les courts-circuits [LI12]. D'autres dispositifs ont été mentionnés dans la section 1.4.

Les batteries Li-ion ont été la cause d'un nombre non négligeable d'incidents, d'une ampleur plus au moins dramatique, impliquant des vagues de rappels et de retraits de batteries concernant en particulier des produits de consommation destinés au grand public, tels que les ordinateurs et les téléphones portables [BAL06]. On recense également des incendies liés à la sécurité des batteries et survenus dans des véhicules hybrides rechargeables ou véhicules électriques lors d'essais dans des conditions diverses, en recharge ainsi qu'en stationnement. La FAA ("Federal Aviation Administration") dispose d'une base de données dans laquelle sont récoltés les incidents liés à la sécurité des batteries. Ces incidents dans des avions de passagers ou dans des cargos [FAA15] ont pour origine des batteries transportées ou bien des batteries en service. Quelques exemples d'incidents les plus récents, issus de différentes sources, sont présentés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3. Incidents récents liées à la sécurité des batteries au lithium [FAA15]

Date/place	Type of application /devices	Incident summary
January 7, 2013 Japan airlines Boston's Logan International Airport	aircraft battery (Boeing 787 Dreamliner model)	overheated and led to fire problem with the battery wiring
January 16, 2013 All Nippon Airways Takamatsu Airport on Shikoku Island	aircraft battery (Boeing 87-8 model)	an error message indicating a battery malfunction, and an odd smell was detected in the cockpit and cabin
May 6, 2016 V Air Airbus A321-200 Taipei, Taiwan	Lithium Power Bank (China)	smoke emanated from a battery carried by a passenger in the carry on luggage
April, 2011 Hangzhou, China	Zotyc M300 EV	defective battery pack due to : damage of the insulation between battery cells and the walls of the aluminum container in which the cells were stacked thus an internal short circuit occurred
June, 2011 National highway traffic safety administration (USA)	Chevrolet volt EV	fire occurred three weeks after a crash test
May, 2012 Shanzhan china	Nissan GT-R EV in BYD e6 taxi	electric arcs caused by the short-circuiting of high voltage lines of the high voltage distribution box ignited combustible material in the vehicle including the interior materials and part of the power batteries
March 18, 2013 Mitsubishi motors Mizushima battery pack assembly plant	Mitsubishi i-MiEV	the lithium-ion battery of an i-MiEV caught fire while connected to a charge-discharge test equipment
March, 2013 Mitsubishi motors Dealership in Yokohama	Outlander P-HEV from Mitsubishi motors	the battery pack of an Outlander P-HEV overheated and melted some of the battery cells after the vehicle had been fully charged and stood for one day
October 1, 2013 Kent, Washington (USA)	Tesla Model S	the fire began in the battery pack and it was caused by the direct impact of a large metallic object to one of the 16 modules within the Model S battery pack
October 18, 2013 Merida, Mexico	Tesla Model S	the vehicle was being driven at high speed through a roundabout and crashed through a wall and into a tree,
November 6, 2013 Interstate 24 near Murfreesboro, Tennessee	Tesla Model S	the Model S struck a tow hitch on the roadway, causing damage beneath the vehicle
February, 2014 Toronto, Canada	Tesla Model S	the fire started while it was parked in a garage and it was not plugged in and charging,
January, 2016 Gjerstad, Norway	Tesla Model S	the fire ignited in a Tesla Model S charging at a Supercharger station, The cause was a short circuit in the distribution box in the car

4 La modélisation des batteries Li-ion

De façon générale, la modélisation du comportement d'une batterie est nécessaire, ou simplement peut être utile, pour de nombreuses applications, en particulier dans le cadre :

- de l'étude prospective de nouveaux matériaux (matière active d'électrode, électrolyte...) ;
- de la compréhension du comportement de la batterie (électrique, électrochimique et thermique) ;
- de l'identification des différents phénomènes qui se déroulent au sein de la cellule, notamment l'emballement thermique ;
- du diagnostic des changements de l'état du système, spécialement au cours de son fonctionnement ;
- de l'optimisation du design de la batterie aux différentes étapes de sa conception (cellule, module, pack)...

Selon ces besoins, comme l'illustre la Figure 1.15, on distingue différentes échelles de modélisation (de l'échelle microscopique à l'échelle du pack de batterie). A chaque échelle, différents phénomènes physiques sont pris en compte, ce qui implique de distinguer différents niveaux de prédiction du comportement d'une batterie dans les modèles empiriques, semi-empiriques, et physiques.

Cette partie présente l'état de l'art de la modélisation du comportement des batteries Li-ion. En premier lieu, différentes approches de modélisation seront décrites dans le cas du fonctionnement nominal de la batterie. On s'intéressera en particulier à trois catégories de modèle : électrochimique, thermique, et couplé. Ensuite, les modèles développés à ce jour pour rendre compte du fonctionnement de la batterie dans des conditions dites abusives seront détaillés. Pour chacune de ces descriptions, nous nous intéresserons aux efforts réalisés concernant la mise à l'échelle des modèles, de la cellule au pack de batterie.

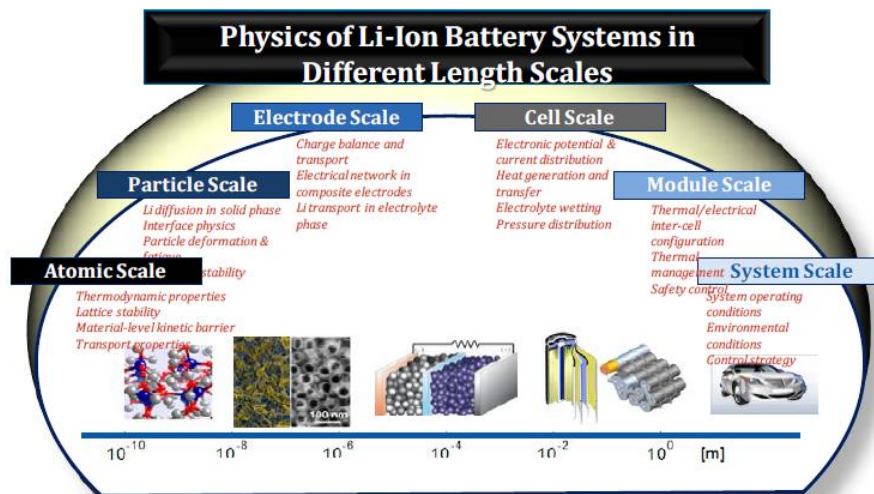


Figure 1.15. Les différents phénomènes physiques au sein de la batterie selon les différentes échelles

4.1 Modèles relatifs au fonctionnement nominal

On distingue généralement deux grandes catégories de modèles décrivant le comportement d'une batterie Li-ion dans des conditions de fonctionnement normales :

- les modèles empiriques à circuit électrique équivalent : Ces modèles sont constitués d'éléments électriques (résistances, condensateurs) disposés en série et/ou en parallèle [LI13], [LIA05]. Ils visent à reproduire la dynamique du comportement électrique et/ou thermique d'une batterie. On calibre le plus souvent ces paramètres à partir des données obtenues expérimentalement dans des conditions spécifiques. Il en résulte un degré de prédiction très faible du comportement des batteries en dehors de ces conditions expérimentales spécifiques. En revanche, ces modèles ont l'avantage d'être simple à construire et à paramétrer, et la vitesse de calcul requise pour leur exploitation s'avère très rapide.
- les modèles électrochimiques/thermiques analytiques : Ces modèles sont basés sur la mise en équation des différents phénomènes physico-chimiques et thermiques, à l'échelle micro/mésoscopique de la cellule. Ces modèles, qui peuvent être multidimensionnels ou bien réduits, ont l'avantage de prédire assez bien le comportement dynamique de la cellule. Une des premières approches de ce type a été proposée par Newman [NEW75].

Ces différents types de modèles sont développés dans les sections suivantes. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer à l'article de revue (Cf. Annexe 1), rédigé dans le cadre de ce travail de thèse [ABA16].

4.1.1 Modèle électrochimique

Le modèle électrochimique est constitué d'un système d'équations algébriques différentielles (EAD) non linéaires qui sont résumées dans le Tableau 1.4. Les concentrations c_s du Li dans la phase solide et c_e des ions Li^+ dans l'électrolyte sont données par les équations de transport (1.12) et (1.13). La conservation de la charge électrique (équations (1.14) et (1.15)) permet de calculer les potentiels ϕ_s et ϕ_e des deux phases à chaque électrode, et la cinétique électrochimique est modélisée par l'équation (1.16) de Butler-Volmer. La tension de cellule à l'instant t , $V(t) = \phi_s(L) - \phi_s(0)$, peut être exprimée comme la somme des potentiels thermodynamiques U_p et U_n , des surtensions η_p et η_n , et de la différence de potentiel dans la phase électrolytique aux deux collecteurs de courant $\phi_e(L) - \phi_e(0)$.

Le système d'équations du Tableau 1.4 prend donc en compte :

- les réactions électrochimiques au niveau des électrodes ;
- des bilans de masse ;
- des bilans de charge électrique ;
- des bilans énergétiques ;

La résolution de ce système d'équations permet de définir à chaque instant les variables internes suivantes :

- les concentrations des espèces actives ;
- la tension de la cellule ;
- le flux thermique généré par la cellule ;
- la température de la cellule.

Tableau 1.4. Les équations du modèle électrochimique 1D [PRA12b], [SMI06]

Physical and chemical mechanisms		Eq.	Boundary conditions
Solid phase: conservation for Li^+ species	$\frac{\partial}{\partial t} c_s - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial}{\partial r} c_s \right) = 0$	(1.12)	$\begin{aligned} D_s \frac{\partial}{\partial r} c_s \Big _{r=0} &= 0 \\ -D_s \frac{\partial}{\partial r} c_s \Big _{r=R_s} &= \frac{j^{\text{Li}}}{a_s F} \end{aligned}$
Electrolyte phase: conservation for Li^+ species	$\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_e c_e - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} c_e \right) - (1-t_+) \frac{j^{\text{Li}}}{F} = 0$	(1.13)	$\frac{\partial}{\partial x} c_e \Big _{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} c_e \Big _{x=L} = 0$
Solid phase: charge conservation	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \phi_s \right) - j^{\text{Li}} = 0$	(1.14)	$\begin{aligned} -\sigma_n^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \phi_s \Big _{x=0} &= -\sigma_p^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \phi_s \Big _{x=L} = \frac{I}{A} \\ \frac{\partial}{\partial x} \phi_s \Big _{x=\delta_-} &= \frac{\partial}{\partial x} \phi_s \Big _{x=L-\delta_+} = 0 \end{aligned}$
Electrolyte phase: charge conservation	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \phi_e \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \ln c_e \right) + j^{\text{Li}} = 0$	(1.15)	$\frac{\partial}{\partial x} \phi_e \Big _{x=0} = \frac{\partial}{\partial x} \phi_e \Big _{x=L} = 0$
Electrochemical kinetics	$j^{\text{Li}} = a_s i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_{\text{ox}} F}{RT} (\phi_s - \phi_e - U) \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{\text{red}} F}{RT} (\phi_s - \phi_e - U) \right) \right\}$		(1.16)
Electrode overpotential	$\eta = \phi_s - \phi_e - U$		(1.17)
Electrolyte ionic diffusivity	$D_e^{\text{eff}} = D_e \varepsilon_e^{\text{Brugg}}$		(1.18)
Electrolyte ionic conductivity	$\kappa^{\text{eff}} = \kappa \varepsilon_e^{\text{Brugg}}$		(1.19)
Electrolyte ionic diffusional conductivity	$\kappa_D^{\text{eff}} = \frac{2RT}{F} \kappa^{\text{eff}} (t_+ - 1) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right)$		(1.20)
Solid phase electronic conductivity	$\sigma^{\text{eff}} = \varepsilon_s \sigma$		(1.21)
Specific interfacial surface area	$a_s = \frac{3 \varepsilon_s}{R_s}$		(1.22)

Selon l'échelle de modélisation utilisée pour décrire le comportement de la cellule, les paramètres définis dans le tableau 4 peuvent varier ou non en fonction de la position dans l'espace à l'intérieur de la cellule. On distingue classiquement trois modèles :

a. Modèle pseudo-2D

Dans le modèle pseudo bidimensionnel, la matière active solide dans chaque électrode est modélisée sous forme de particules sphériques identiques. Les paramètres sont donc discrétisés suivant 2 directions, la direction perpendiculaire aux collecteurs de courant (direction x), et la direction radiale suivant le rayon r des particules sphériques. Bien que cette approche, développée initialement par Newman [NEW75], offre un grand degré de prédictibilité, il est plus intéressant de réduire la discrétisation pour des raisons de gain de temps de calcul.

b. Modèle de l'électrode poreuse (1D)

Dans le modèle unidimensionnel, la cellule est représentée sous forme d'un système multi-régions distribuées le long d'un axe noté x perpendiculaire au séparateur. Le plus souvent on distingue trois régions, l'électrode négative, le séparateur et l'électrode positive. Les variables sont donc discrétisées suivant la seule direction x .

c. Modèle réduit (0D)

Dans cette approche, la cellule est considérée comme étant un milieu homogène [WU01], [PRA12b].

4.1.2 Modèle thermique

La modélisation thermique des batteries est particulièrement indispensable dans le cadre du design et du dimensionnement des batteries, ceci à chaque échelle, de la cellule au pack. Les modèles purement thermiques faisant intervenir des données expérimentales ou des données de la littérature pour caractériser les différents termes de chaleur sont fréquemment utilisés depuis les années 2000. Ces modèles thermiques sont généralement très simplifiés et fournissent la distribution de température à chaque instant dans le système de batterie selon l'équation de chaleur suivante :

$$\frac{d}{dt} Q_{\text{accumulation}} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{\text{génération}} - \dot{Q}_{\text{dissipation}} \quad (1.23)$$

où ρ est la masse volumique de la cellule, C_p la capacité thermique spécifique moyenne de la cellule, T la température de la cellule, $Q_{\text{accumulation}}$ l'énergie nette accumulée au sein de la cellule, $\dot{Q}_{\text{génération}}$ l'énergie générée par la cellule, et $\dot{Q}_{\text{dissipation}}$ l'énergie transmise au milieu extérieur de la cellule.

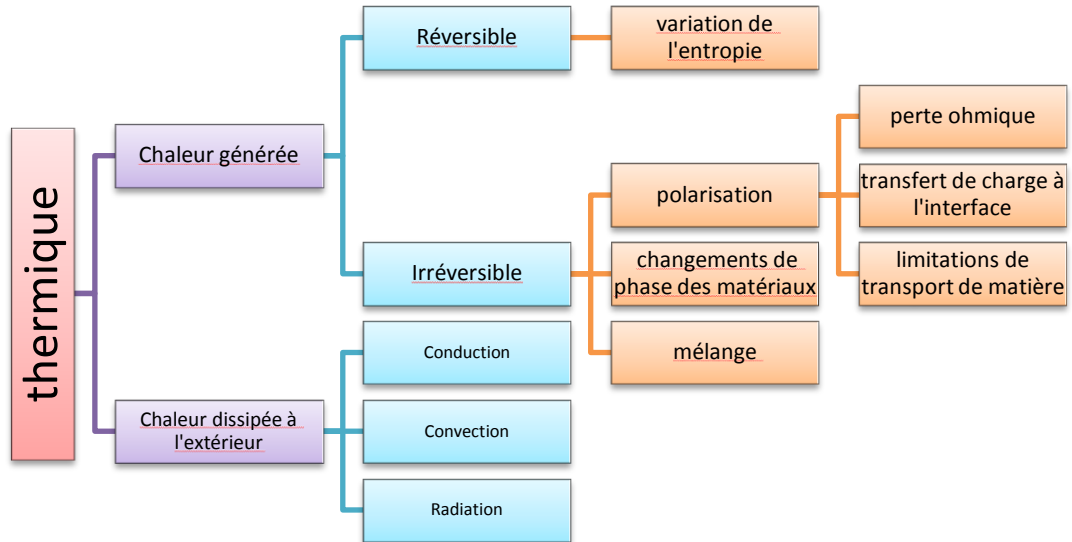


Figure 1.16. Approches de la modélisation thermique de batteries

La génération de chaleur est généralement décrite dans les modèles comme la somme des sources de chaleur réversibles et irréversibles [BER85] (Figure 1.16). La chaleur réversible est produite par la variation de l'entropie [BAB14] liée à la variation de l'OCV (Open Circuit Voltage) avec la température, tandis que la chaleur irréversible exprime la dissipation de chaleur par effet Joule dans la plupart des études. L'effet Joule dans la cellule traduit la manifestation de phénomènes divers dont l'origine a été longuement discutée dans la littérature. En effet, l'effet Joule traduit une polarisation dont l'origine peut être liée soit à une perte ohmique, soit au transfert de charges à l'interface, soit encore à une limitation du transport de matière au sein de la cellule [BAN11]. Une autre source irréversible a été également identifiée, la chaleur de mélange, provoquée par le comportement transitoire de la concentration en ions et la non-linéarité des potentiels d'équilibre des électrodes lors du passage d'un courant [THO03]. L'enthalpie de changement de phase, qui se réfère à la baisse du taux de l'énergie chimique produite dans une particule de la matière active, a été également identifiée comme une source de chaleur irréversible [XIA13].

Ainsi, un des premiers modèles décrivant la thermique au sein de la batterie a été présenté par Bernardi et al [BER85]. Dans ce modèle, la chaleur générée au sein de la cellule a été exprimée par la formule ci-dessous :

$$\dot{Q}_{\text{génération}} = -iV - \sum_j i_j T^2 \frac{d \frac{U_{j,\text{avg}}}{T}}{dT} + \dot{Q}_{\text{mélange}} + \dot{Q}_{\text{changement de phase}} \quad (1.24)$$

où i est la densité de courant volumique dans la cellule. Dans cette formule, le premier terme exprime la chaleur produite par effet Joule, le deuxième terme traduisant la somme des enthalpies des réactions ($U_{j,\text{avg}}$ est le potentiel de circuit ouvert théorique pour la réaction j évalué aux concentrations moyennes). La chaleur de mélange est souvent considérée comme négligeable dans les batteries commerciales qui ont de bonnes propriétés de transport et de faibles gradients de concentration mais si ces derniers sont importants, la chaleur de mélange est prise en compte dans le modèle de Bernardi par la formule suivante :

$$\dot{Q}_{\text{mélange}} = \sum_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^{\text{avg}}) \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (1.25)$$

où $\bar{H}_i$ est l'enthalpie molaire de l'espèce chimique i , $\bar{H}_i^{\text{avg}}$ l'enthalpie molaire estimée à sa concentration moyenne en volume, et c_i sa concentration. On notera enfin que dans la pratique, la

production de chaleur d'enthalpie due aux changements de phase est souvent négligée, même si certains auteurs estiment nécessaire de la prendre en compte pour modéliser plus précisément le taux de génération de chaleur dans la cellule. Par exemple, Xiao et Choe ont rapporté que la chaleur d'enthalpie pouvait contribuer pour plus de la moitié de la chaleur irréversible produite par la cellule ; pour ces auteurs, la chaleur d'enthalpie s'écrit comme le produit $j^{Li} (U_{avg} - U_{s,e})$, où j^{Li} est la densité de courant volumique dans la cellule, U_{avg} le potentiel d'équilibre moyen à l'intérieur de la particule et $U_{s,e}$ le potentiel d'équilibre à la surface de la particule.

Dans la littérature, le plus souvent la chaleur générée est en fait exprimée par l'équation plus simple suivante, où les deux derniers termes de l'équation 1.24 sont négligés :

$$\dot{Q}_{\text{génération}} = i(U - V) - i \left(T \frac{\partial U}{\partial T} \right) \quad (1.26)$$

où U est l'OCV et V la tension de cellule. Le premier terme se réfère à la source de polarisation tandis que le deuxième exprime la variation de l'entropie au sein de la cellule.

Pour évaluer la quantité de chaleur transmise à l'extérieur de la cellule, il est nécessaire de prendre en compte les 3 modes possibles de transfert de chaleur :

1. Conduction : ce mode de transfert est dû à la présence d'un gradient de température au cœur de la cellule. Le transfert de chaleur par conduction jusqu'aux frontières de la cellule est exprimé dans l'équation suivante par la conductivité thermique k , isotrope ou non-isotrope, de la cellule :

$$\dot{Q}_{\text{conduction}} = -\nabla \cdot k(\nabla T) \quad (1.27)$$

2. Convection : c'est le principal mode de transfert de chaleur entre la surface de la cellule et son environnement. Il s'exprime par l'équation suivante :

$$\dot{Q}_{\text{convection}} = h_c (T_s - T_{\text{amb}}) \quad (1.28)$$

où h_c est le coefficient de convection de la cellule, T_s la température de surface de la cellule, et T_A la température de l'extérieur.

3. Radiation : Chen et al. ont estimé que le rayonnement pouvait contribuer à 53,6 % de la dissipation de la chaleur globale de la cellule dans des conditions de convection naturelle [CHE05]. Le transfert de chaleur par radiation est exprimé par l'équation :

$$\dot{Q}_{\text{radiation}} = \varepsilon \sigma (T_{\text{cell_surf}}^4 - T_{\text{amb}}^4) \quad (1.29)$$

où σ est la constante de Stefan–Boltzmann et ε l'émissivité de la surface de la cellule.

Au cœur de la cellule, la chaleur est dissipée uniquement par conduction de sorte que le bilan thermique dans son volume a pour expression :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{\text{génération}} + k_r \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_r \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (1.30)$$

Par contre, à chaque frontière de la cellule, la combinaison des différents modes de transfert de chaleur conduit à l'expression suivante, dans laquelle le terme de gauche représente le flux de chaleur évacuée par conduction de l'intérieur à l'extérieur de la cellule dans les 3 directions ($n = x, y$ et z).

$$-k_n \frac{\partial T}{\partial n} = h_c (T_s - T_{\text{amb}}) + \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{\text{amb}}^4) \quad (1.31)$$

Il faut noter que les modèles thermiques à une seule dimension (1D) sont parfois suffisants pour simuler correctement le comportement thermique à l'échelle de la cellule dans des conditions de

fonctionnement normal. A titre d'exemple, un tel modèle a été réalisé par Al Hallaj et al. pour des cellules Li-ion cylindriques [AL 99]. Dans ce modèle, basé sur l'équation de chaleur en coordonnées cylindriques (1D selon la coordonnée radiale), le gradient de température à la surface de la cellule est négligé et les transferts thermiques (radiation et convection) sont représentés par un seul coefficient d'échange effectif. Ainsi, les équations (1.30) et (1.31) deviennent :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{\text{génération}} + k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (1.32)$$

$$-k_{\text{cell}} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_{\text{eq}} (T_s - T_{\text{amb}}) \quad (1.33)$$

En revanche, les modèles thermiques 1D sont confrontés à leurs limites dans le cas des cellules de grand format, où l'approche des propriétés thermiques moyennes homogénéisées n'est plus suffisante. Il est alors nécessaire de mettre au point des modèles 3D. Par exemple, Chen et al. [CHE05] ont présenté dans leurs travaux un modèle thermique 3D d'une cellule Li-ion de forte capacité qui prend en compte la structure en couches des différents matériaux (avec leurs propriétés respectives). Le passage aux modèles 3D est également nécessaire pour les modèles thermiques à l'échelle module/pack, où il est nécessaire de prendre en compte les interactions et les échanges du système batterie avec son environnement. A l'échelle du pack, les modèles thermiques sont souvent exploités dans le TMS ("Thermal Management System"), destiné principalement à l'application automobile. En fournissant les informations sur le comportement thermique des cellules au sein du pack de batteries, les modèles thermiques participent au bon fonctionnement et à la mise en œuvre des différentes stratégies de refroidissement au sein du pack [YEO12].

4.1.3 Modèle de vieillissement

De nombreuses études ont été focalisées sur la compréhension et la modélisation du phénomène de vieillissement dans les batteries Li-ion au cours des deux dernières décennies. Les mécanismes complexes du vieillissement, qui ont été décrits dans la section (§2), sont influencés par les conditions de cyclage (charge/décharge) et de stockage des batteries. Afin de prédire l'impact de ces conditions sur les performances et la durée de vie des batteries, différents modèles, empiriques, semi-empiriques, et physiques ont été proposés. Ils permettent de déterminer les pertes de capacité et de puissance, la tension de décharge, ainsi que la charge résiduelle. Ces modèles sont basés sur des données expérimentales, mesurées dans des conditions de fonctionnement variées [LIA05], [BRO01], [BRO08], [RAM03], [SAF09], [WIL11], [PRA13], [AWA12], [LIU14]. La plupart de ces modèles sont dédiés principalement aux applications véhicule électrique.

Un aperçu des équations mathématiques les plus fréquentes décrivant le phénomène de vieillissement est donné dans le Tableau 1.5. La cinétique de la réaction de formation de la SEI décrite par l'équation (1.34) est exprimée par l'équation de Butler-Volmer (1.35). Le bilan de masse du Li dans l'électrode négative est donné dans l'équation (1.36), où i_{int} est la densité de courant due à l'intercalation du Li, et i_s est la densité de courant due à la formation de la SEI. L'équation (1.37) décrit le transport des molécules du solvant par convection et diffusion à l'intérieur de la couche de SEI, tandis que l'équation (1.38) exprime la vitesse de croissance de cette couche en fonction de la densité de courant de la réduction du solvant.

Tableau 1.5 : Equations du modèle de vieillissement [SAF11], [PRA13]

SEI growth mechanism via solvent diffusion	Eq.	Boundary conditions
Main SEI formation reaction $\text{solvent} + 2e^- + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{SEI}$	(1.34)	
Tafel kinetics for solvent reduction reaction $i_s = -F k_f c_{\text{solv}}^* \exp\left(-\frac{\beta F}{RT} \left(\phi_{s,n} - \frac{\delta_{\text{SEI}}}{\kappa_{\text{SEI}}} i_t\right)\right)$	(1.35)	
Current balance for the negative electrode $i_t = i_{\text{int}} + i_s$	(1.36)	$-D_s \frac{\partial}{\partial r} c_s \Big _{r=R_{s,n}} = \frac{j_n^{\text{Li}}}{a_{s,n} F}$
Mass balance for solvent $\frac{\partial c_{\text{solv}}}{\partial t} = D_{\text{solv}} \frac{\partial^2 c_{\text{solv}}}{\partial r^2} - \frac{d\delta_{\text{SEI}}}{dt} \frac{\partial c_{\text{solv}}}{\partial r}$	(1.37)	$-D_{\text{solv}} \frac{\partial c_{\text{solv}}}{\partial r} \Big _{r=R_{s,n}} + \frac{d\delta_{\text{SEI}}}{dt} c_{\text{solv}}^* = \frac{i_s}{F}$
Growth rate of the SEI layer $\frac{d\delta_{\text{SEI}}}{dt} = -\frac{i_s M_{\text{SEI}}}{2 F \rho_{\text{SEI}}}$	(1.38)	$c_{\text{solv}} \Big _{r=R_{s,n}+\delta_{\text{SEI}}} = \varepsilon_{\text{SEI}} c_{\text{solv}}^b$

4.1.4 Modèle couplé

Les modèles couplés sont issus le plus souvent du couplage d'un modèle électrochimique avec un modèle thermique. Ce couplage prend tout son sens du fait que les phénomènes électrochimiques contribuent au terme traduisant la chaleur générée au sein de la cellule dans les équations thermiques. En outre, différents paramètres du transport de matière et de la cinétique électrochimique dépendent de la température ; ils sont exprimés dans les modèles couplés par la loi d'Arrhenius :

$$\Psi = \Psi_{\text{ref}} \exp\left(\frac{E_a(\Psi)}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (1.39)$$

où Ψ est le paramètre physique dépendant de la température, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits, et T_{ref} la température de référence, souvent 25°C.

La plupart des modèles couplés reposent sur le modèle électrochimique de Doyle et al. [DOY93] et, pour la partie thermique, sur le bilan d'énergie proposé Bernardi et al. [BER85] sous sa forme simplifiée (cf. §4.1.2). Toutefois, différentes formulations de couplage/découplage à différents échelles sont apparues récemment. Le couplage d'un modèle électrochimique P2D ou simplifié 1D avec un modèle thermique 3D est le plus répandu. Dans ce couplage, le gradient de température à l'intérieur de la cellule est parfaitement pris en considération. Citons à titre d'exemple les travaux de Lee et al. [LEE13] qui ont étudié le comportement thermique de cellules cylindriques de grand format. Leur modèle couplé a été défini à l'aide de 3 sous-modèles :

- un sous-modèle 1D de particule sphérique pour l'étude de la diffusion du lithium et de la cinétique de transfert des charges dans les électrodes ;
- un sous-modèle 1D de l'électrode poreuse pour la détermination des bilans de matière et des bilans de charge dans les électrodes et dans l'électrolyte ;
- un sous-modèle 3D pour l'étude du transfert de chaleur et de la densité de courant dans le volume de la cellule.

Les modèles couplés ont également été développés à l'échelle du module et à l'échelle du pack. Par exemple, pour estimer la température de surface des cellules individuelles et la température dans l'ensemble du pack, Sun et al. [SUN12] ont mis au point un modèle couplé constitué de 4 sous modèles :

- un sous-modèle thermique localisé 1D à l'échelle de la cellule,
- un sous-modèle de circuit équivalent reliant le courant et la tension aux bornes de la cellule,
- un sous-modèle électrochimique/thermique 3D à l'échelle de la cellule pour la détermination de la distribution de chaleur dans chaque cellule,
- un sous-modèle 3D au niveau du pack pour la simulation des échanges thermiques du pack, en intégrant les paramètres du système de refroidissement.

L'exploitation des modèles couplés électrochimique/thermique (EC-T), et la comparaison de leurs résultats avec les données expérimentales, ont permis d'avancer sur plusieurs sujets d'étude, comme par exemple :

- l'estimation des sources de chaleur réversibles et irréversibles [ZHA11], [SAW13], [XIA13], [ZHU13],
- la détermination de la température superficielle et la température interne des cellules [BAB14], [ZHA14], [LIN14], [WAN13],
- la prise en considération de l'enroulement spiralé dans le cas des cellules cylindriques [LEE13], [ZHA11]
- l'étude de l'effet de refroidissement sur la capacité de décharge [CHR13], [SUN12],
- l'influence de la taille des particules des matières actives et de l'épaisseur de l'électrode, sur le taux de génération de chaleur [WU12b],
- les limites des opérations d'alimentation d'impulsions [SMI06],
- l'effet de la température sur le gradient de concentration en lithium dans les deux phases, liquide et solide [ZHA11], [YE12],
- l'influence du vieillissement sur les pertes de puissance et de capacité dans des conditions de températures variées [PRA13], [AWA12], [LIU14], [VAZ14],
- l'importance de la dissipation de la chaleur par l'intermédiaire des collecteurs de courant métalliques, qui provoque un gradient de température important à travers les cellules et affecte fortement leur capacité [ALL14], [SAW13],
- l'influence du nombre, de l'emplacement, et de la taille des connecteurs électriques de la cellule sur son rendement et sa durée de vie [GUO13], [LEE13], [MCC13], etc...

4.2 Modèles intégrant la prise en compte ou l'examen de conditions abusives

Les travaux de modélisation concernant le fonctionnement de la batterie dans des conditions extrêmes, dites aussi « abusives », ont beaucoup porté sur la modélisation des conditions d'activation de l'emballement thermique (court-circuit, surcharge, surchauffe, contrainte mécanique ...). Ces travaux seront examinés en premier lieu dans cette section, puis les efforts de modélisation des conséquences de ces événements d'activation seront étudiés. On abordera d'abord l'emballement thermique au niveau de la cellule avant d'exposer les modèles développés pour simuler la propagation de l'emballement thermique au sein du module et du pack.

4.2.1 La modélisation des événements d'activation de l'emballement thermique

Les principaux événements d'activation de l'emballement thermique d'une cellule Li-ion sont les courts-circuits (CC), les contraintes mécaniques, les surchauffes et les surcharges.

a. Court-circuit

Le CC interne est le défaut électrique le plus étudié dans le cadre de la modélisation des causes de l'emballement thermique, en particulier à cause de la complexité de la mise en œuvre de son étude expérimentale. Les différents scénarios de CC internes se produisant entre les différentes composantes de la cellule ont été analysés en détail [SAN09], [KIM13], [MAL09], [FAN14], [FEN15], [ZHA15], [CHI14b] et classés en 3 catégories :

1. CC interne entre les collecteurs de courant (feuilles d'aluminium et cuivre).
2. CC interne entre les électrodes (positives et négatives).
3. CC interne entre l'électrode négative et le collecteur de courant en aluminium de l'électrode positive (by-pass de cette dernière).

De leurs travaux de modélisation et expérimentaux, Santhanagopalan et al. [SAN09] et Fang et al. [FAN14] ont conclu que le CC provoqué par le contact entre le collecteur de courant en aluminium et l'électrode négative génère le plus de chaleur et conduit à l'élévation de température locale la plus importante dans la cellule.

Pour simuler les différents scénarios de CC internes, on trouve dans la littérature des modèles thermiques simples [MAL09], [FAN14] et des modèles couplés EC-T complexes [SAN09], [YAM04], [ARN14], [ZHA15], [CHI14b]. Ces modèles couplés sont plus précis car ils permettent de prendre en compte de façon plus réaliste les phénomènes de propagation au sein de la cellule. A titre d'exemple, Yamauchi et al. [YAM04] ont simulé des tests de percement au clou à l'aide d'un modèle physique couplé EC-T. Ce test provoque un CC interne par le contact entre les collecteurs de courant des électrodes positive et négative. Toutefois, ce travail est limité par le fait que la géométrie de la cellule de batterie est très simplifiée. Une amélioration significative a été proposée par Santhanagopalan et al. [SAN09] qui ont introduit des conditions aux limites de la batterie plus réalistes. Néanmoins, aucune distribution du courant en 3D à travers la cellule n'a été rapportée dans ces travaux. En effet, leur approche de modélisation électrochimique est simplement couplée à la réponse thermique globale de la batterie. Cette dernière limitation a été au moins partiellement surmontée par Arnold et al. [ARN14] qui ont développé un modèle EC-T pseudo 3D. Dans ce modèle, l'équation du bilan énergétique a été couplée à plusieurs modèles électrochimiques 1D entre les électrodes positive et négative et un modèle 2D de chaque collecteur de courant. Cette approche permet d'étudier la distribution du courant et de la température autour d'un point chaud provoqué par un CC localisé.

Indépendamment du type du contact entre les composants de la cellule, le CC interne est également sensiblement influencé par d'autres caractéristiques de la batterie comme la capacité de la cellule, son état de charge, la surface spécifique de l'électrode négative ou l'impact de la lithiation [SAN09], en plus de divers paramètres environnementaux [MAL09], [YAM04], [REN14].

b. Contrainte mécanique

L'une des principales préoccupations concernant la sécurité des batteries, en particulier dans les applications automobiles, est leur réponse à des contraintes mécaniques (accident de voiture, vibrations...). Par conséquent, des études ont été réalisées pour modéliser le comportement des batteries sous contraintes mécaniques et développer des designs de batterie plus résistants mécaniquement [JEE14]. Pour l'élaboration de tels modèles, des tests de compression ont été réalisés à différentes échelles [LAI14a], [LAI14b], [SAH10]. Ils ont permis d'obtenir une grande base de données des propriétés mécaniques des différents composants des cellules, principalement pour les deux technologies LFP/C et LCO/C. Ces données ont été utilisées pour calibrer les modèles de comportement sous contraintes mécaniques abusives développés par Ali et al. [ALI13], [ALI15]. Leurs modèles, basés sur une approche par éléments finis, décrivent le comportement de batteries sous des contraintes de compression mécanique, aux niveaux des cellules et des modules, lors d'utilisations normales. Par conséquent, ils ne sont pas capables de prédire l'activation d'un emballement thermique potentiel susceptible de se déclencher suite à une déformation mécanique de la cellule ou de ses composants. Jusqu'à présent, les seules publications connues sur la modélisation d'abus mécaniques et capables de relier un calcul de déformation à un phénomène de CC sont celles de Sahraei et al. [SAH14]. Dans leur approche, le CC est considéré comme étant provoqué par la défaillance du séparateur qui, à son tour, est causée par la rupture des électrodes. Par la suite, leur approche s'est révélée capable de prédire l'apparition du court-circuit dans la cellule en fonction de la force de rupture et du déplacement des composants de la cellule qu'elle provoque.

c. Surchauffe

Les tests de surchauffe sont fréquemment utilisés par les parties prenantes pour évaluer la stabilité thermique globale des cellules Li-ion et les menaces d'emballement thermique. Devant le coût de ces tests et leur durée, de nombreuses études ont cherché à développer des modèles prédictifs pour ces conditions abusives induites par une extrême surchauffe extérieure. On peut citer, à titre d'exemple, le modèle thermique de Hatchard et al. [HAT01] qui permet de simuler la réponse de cellules et/ou matériaux d'électrodes exposés à des stress thermiques importants dans un four. Ce modèle est basé sur des données cinétiques qui ont été simplement extraites de la réponse thermique des électrodes dans un ARC et d'études par DSC. Par ailleurs, avec cette même approche, Hatchard et al. [HAT00] ont montré l'importance du transfert de chaleur par rayonnement dans les essais abusifs dans les fours.

d. Surcharge

La surcharge dans des conditions abusives peut affecter sévèrement l'intégrité de la cellule du fait de l'énergie supplémentaire ajoutée à la cellule au-delà de son état de 100 % de charge, ce qui peut résulter d'un mauvais fonctionnement du système de recharge de la batterie. Un test de surcharge a été simulé pour la première fois par Spotnitz et Franklin [SPO03] qui ont introduit dans le bilan énergétique de leur modèle thermique le terme suivant de source de chaleur spécifique à la surcharge :

$$\dot{Q}_{\text{over}} = i_{\text{OC}}^2 \frac{L_i}{\sigma_i} \quad (1.40)$$

où L_i est l'épaisseur de la composante i , (négative, positive, séparateur), i_{OC} la densité de courant de surcharge et σ_i la conductivité de la composante i . Des simulations des conditions de surcharge réalisées avec ce modèle ont montré que l'emballement thermique qui se déclenchait avait pour origine principalement la réaction du lithium métallique avec le solvant dans la cellule.

4.2.2 La modélisation du phénomène d'emballement thermique au sein de la cellule/module/pack

L'emballement thermique se manifeste de façon spectaculaire dans la batterie dès lors que la chaleur produite en conditions abusives se retrouve en large excès par rapport à la capacité de dissipation du système de batterie. Outre les travaux de modélisation centrés sur la compréhension des événements d'activation de l'emballement thermique, la littérature montre d'autres efforts de modélisation pour comprendre globalement la manifestation de l'emballement thermique au sein de la cellule, du module, voire du pack. Dans cette section, nous exposerons dans un premier temps les travaux réalisés à l'échelle de la cellule, ensuite nous aborderons quelques exemples de modélisation à l'échelle du module.

a. Échelle de la cellule

Deux approches différentes sont utilisées pour simuler le comportement thermique d'une cellule dans des conditions abusives :

Modèles basés sur les mesures calorimétriques

Cette méthode a été largement utilisée au SNL (Sandia National Laboratories) dans les travaux de l'équipe de Richard et Dahn [SAC95], [RIC99a], [RIC99c] pour la caractérisation des réactions aux différentes interfaces dans la cellule. Dans cette approche, qui nécessite des mesures calorimétriques au niveau des matériaux et de la cellule complète, les propriétés thermiques des composants de la cellule sont caractérisées par des équations portant sur les vitesses de réaction avec des termes d'énergie d'activation thermique d'Arrhenius.

Modèles basés sur l'identification des réactions chimiques

Ces modèles sont plus analytiques par rapport à ceux de l'approche calorimétrique, de nature essentiellement expérimentale, car ils reposent sur l'identification des réactions chimiques responsables des événements thermiques liés à l'emballement. Ces modèles sont plus prédictifs que les précédents mais ils exigent la détermination de paramètres cinétiques d'entrée spécifiques comme la vitesse de réaction et l'énergie d'activation pour chaque réaction. Les travaux de modélisation les plus connus à l'échelle de la cellule sont résumés brièvement ci-dessous dans un ordre chronologique.

Tout d'abord, Hatchard et al. [HAT01] ont proposé un modèle thermique basé sur des données cinétiques obtenues à partir d'études menées par ARC et DSC. Ce modèle permet de prédire la réponse de cellules et/ou de matériaux d'électrode dans des essais utilisant un four. Par la suite, Spotnitz et Franklin [SPO03] ont proposé une modélisation approfondie intégrant plusieurs processus de dégradation au sein des batteries Li-ion lors de la manifestation d'un emballement thermique. Ces processus se décomposent en six étapes élémentaires :

1. Réaction de décomposition de la SEI sur l'électrode négative.
2. Réaction du lithium intercalé avec l'électrolyte ($T > 120^\circ\text{C}$).
3. Réaction du carbone lithié avec le liant ("fluorinated binder").
4. Réaction de décomposition de l'électrolyte ($T > 200^\circ\text{C}$).

5. Réaction de décomposition de la matière active de l'électrode positive.
6. Réaction du lithium métal.

A l'aide des paramètres cinétiques et thermiques des réactions extraits de la littérature, ce modèle thermique 1D a permis de simuler différentes conditions abusives pratiquées classiquement (four, surcharge, court-circuit, test du clou, écrasement). Toutefois, leurs résultats n'ont pas fait l'objet de comparaisons avec les données expérimentales pour valider leur modèle.

De leur côté, Tanaka et Bessler [TAN13] ont intégré les mécanismes exothermiques de formation et de décomposition de la SEI dans leur modèle 1D EC-T de cellules Li-ion utilisées à température élevée. Ce modèle, dédié principalement à la simulation d'essais de DSC sur électrode négative, a été paramétré et validé jusqu'à 250°C avec des résultats expérimentaux de DSC issus des travaux de Du Pasquier et al. [DU 98].

L'équipe de recherche du NRL (National Renewable Energy Laboratory) a également proposé d'autres approches de modélisation du comportement de la cellule dans des conditions abusives, en particulier une approche 3D pour simuler un dégagement de chaleur local et la propagation des réactions chimiques dans la cellule qui en résulte. Le modèle thermique 3D de Kim et al. [KIM07] introduit plusieurs termes de source de chaleur dans l'équation de conservation de l'énergie pour prendre en compte la chaleur produite par les réactions chimiques exothermiques de dégradation au sein de la cellule, à l'exception des réactions impliquant le lithium métal, qui aurait un impact important dans les tests de surcharge, et les réactions de combustion.

$$\dot{Q}_{abuse} = \dot{Q}_{SEI} + \dot{Q}_{ne} + \dot{Q}_{pe} + \dot{Q}_{ele} + \dot{Q}_{nb} \quad (1.41)$$

où $\dot{Q}_{SEI}$ représente la chaleur dégagée par la réaction de décomposition de la SEI, $\dot{Q}_{ne}$ la chaleur dégagée par la réaction entre le matériau de l'électrode négative et l'électrolyte, $\dot{Q}_{pe}$ la chaleur dégagée par la réaction entre le matériau de l'électrode positive et l'électrolyte, $\dot{Q}_{ele}$ la chaleur dégagée par la réaction de décomposition de l'électrolyte, et $\dot{Q}_{nb}$ la chaleur dégagée par la réaction entre le matériau de l'électrode négative et le liant.

Le taux de production de chaleur volumique ($J m^{-3} s^{-1}$) peut être exprimé pour chaque composante i de la cellule Li-ion avec la relation suivante :

$$\dot{Q}_i = H_i W_i R_i \quad (1.42)$$

où H_i est la quantité de chaleur spécifique qu'elle dégage ($J g^{-1}$), W_i la quantité de matière active spécifique qu'elle contient ($g m^{-3}$), et R_i la vitesse de réaction (s^{-1}) dans cette composante.

Le modèle de Kim et al. a été validé par des tests abusifs réalisés dans des fours sur des cellules $LiCoO_2$ /graphite. Très récemment, Lopez et al. [LOP15b] ont développé un modèle de l'emballage thermique basé sur les réactions de dégradation utilisées dans le modèle de Kim et al. Ce nouveau modèle a été calibré avec les paramètres thermiques estimés par Hatchard et al. [HAT00] à partir des résultats de tests abusifs dans un four. Le modèle a également été validé pour deux types de cellule, une cellule spiralée LCO/C cylindrique (2,8 Ah) et une cellule spiralée prismatique (5,3 Ah) dont l'électrode positive est constituée d'un mélange de spinelle et d'oxyde de nickel. En simulant différentes conditions abusives, Lopez et al. [LOP15b] ont constaté que la sévérité de l'emballage thermique était liée à l'augmentation de la température de consigne du four et à la diminution du coefficient de convection. De plus, en modifiant dans leur modèle la chaleur dégagée lors de la décomposition de l'électrolyte, ils ont pu mettre en évidence la contribution réelle de la combustion de l'électrolyte. En effet, cette modification a permis un meilleur accord des résultats de la simulation

avec les tests expérimentaux, notamment dans le cas des cellules spiralées prismatiques où la combustion de l'électrolyte se produit après le dégazage.

De leur côté, Guo et al. [GUO10] ont développé un modèle couplé 3D électrochimique/thermique pour déterminer la distribution de la température dans des cellules de grande capacité et forte puissance soumises à des conditions thermiques abusives. Les cellules de grande capacité sont plus sensibles à l'emballement thermique en raison de leur contenu énergétique plus élevé. Dans ce modèle multiphysique, l'impact des conditions thermiques abusives est simulé en ajoutant un terme de « réactions secondaires » dans l'équation du bilan énergétique. Les taux de génération de chaleur de ces réactions secondaires ont été estimés en fonction de la température à partir de mesures expérimentales. Les prédictions du modèle sont en bon accord avec les résultats des tests au four pour des cellules de type LFP/C (55 Ah / 3,2 V). Le modèle permet également de prédire le point de départ d'un emballement thermique avec précision.

A l'échelle de la cellule, les réactions de combustion (par exemple des solvants de l'électrolyte ou d'autres matières combustibles) ne sont généralement pas prises en compte dans les efforts de modélisation des réactions en conditions thermiques abusives, même si récemment Lopez et al. [LOP15b] ont montré que la réaction de combustion de l'électrolyte devait être prise en compte dans certains cas, comme il vient d'être mentionné. En revanche, selon le modèle de Spotnitz et Franklin [SPO03], la réaction exothermique du liant avec le carbone lithié dans l'électrode négative ne joue pas un rôle significatif dans l'emballement thermique. Par ailleurs, les réactions liées au vieillissement des cellules sont considérées comme assez lentes [FOR10] et il n'est donc pas étonnant de constater qu'elles sont systématiquement négligées dans les modèles d'analyse des conditions abusives.

b. Échelle des modules/ packs

La modélisation à l'échelle des modules/packs a pour but d'appréhender le risque de propagation de l'emballement thermique au sein du module/pack, l'objectif étant de confiner les dommages autour de la cellule défaillante et d'empêcher de nouvelles dégradations dans le module ou le pack tout entier. Il faut noter que jusqu'à un passé récent, l'essai destructif était le moyen le plus répandu pour évaluer les risques d'emballement thermique dans les modules/packs. Les travaux de modélisation à ce niveau sont seulement en train d'émerger et ne bénéficient pas complètement des efforts importants de modélisation réalisés à l'échelle de la cellule car la simulation de l'emballement thermique à l'échelle module/pack doit prendre en considération un phénomène nouveau, la propagation de chaleur d'une cellule à une autre. Il faut en effet prendre en compte les échanges thermiques, d'une part entre les différentes cellules au sein du module, et d'autre part entre le milieu extérieur et le module/pack. Les mécanismes d'échange thermique entre 2 cellules au sein d'un module ont été identifiés. Comme l'illustre la Figure 1.17, le transfert de chaleur entre 2 cellules s'effectue par la conduction de l'air autour des 2 cellules, la conduction via les languettes métalliques qui les relient, et la radiation. Les expressions de ces différents transferts de chaleur sont données dans le Tableau 1.6.

Un des premiers efforts de modélisation de l'emballement thermique dans les modules a été fourni par Spotnitz et al. [SPO07] pour estimer la stabilité thermique d'un module à 8 cellules lorsque l'une d'entre elles s'emballe. Leur approche repose sur une approximation gaussienne de la vitesse d'auto-échauffement, obtenue par des essais dans un ARC, en fonction de la température pour chaque cellule constituant le module, ainsi que sur la prise en compte d'une seule température pour chaque cellule, négligeant ainsi les gradients de température dans les cellules. Leurs résultats montrent que l'emballement thermique initié sur une cellule se propage en fonction de la capacité des cellules voisines à dissiper et absorber la chaleur. De leur côté, Pesaran et al. [PES13] ont montré que le mode d'interconnexion électrique entre les cellules affecte sensiblement la propagation de l'emballement thermique au sein du module et que le transfert de chaleur à travers ces interconnexions est dominé par

le mécanisme de conduction. Par la suite, Smith et al. [SMI10] ont développé un modèle couplé électrique/thermique pour étudier l'impact du design du module sur la propagation de l'emballement thermique. Leur étude s'est portée sur un module constitué de 16 cellules commerciales de type 18650 disposées en parallèle, dans lequel ont été prises en considération les interactions électriques et thermiques entre cellules voisines par conduction, convection et rayonnement. Le comportement électrique des cellules a été modélisé avec un circuit électrique prenant en compte leur interaction avec les systèmes PTC de limitation de courant et l'enroulement des électrodes positives et négatives. Selon les auteurs, leur modèle permet d'évaluer les marges de conception dans le design de modules de batteries. L'approche de Smith a été appliquée par le groupe de recherche de la NASA [SHA14] dans le cadre d'une étude portant sur l'impact du design de deux modules de configuration différente sur leur sécurité. Dans cette étude, l'emballement thermique au sein de la cellule a été simulé avec le modèle d'abus thermique développé par Chiu et al [CHI14b]. En utilisant différentes conditions de simulation, ce groupe a constaté que l'emballement thermique dans les deux configurations de module étudiées peut être atténué en supprimant le contact thermique direct entre les cellules, en utilisant par exemple un matériau interstitiel à changement de phase ou un diffuseur de chaleur en aluminium.

Récemment, lors de la 225^{ème} Conférence de la Société d'Electrochimie (ECS) aux États-Unis, le groupe de NREL a présenté un modèle 3D électrochimique/électrique/thermique permettant d'étudier la propagation de l'emballement thermique d'une cellule à travers un module de batteries [YAN14]. Ce modèle combine tous les efforts de modélisation effectués jusqu'à présent au sein de ce groupe de recherche. Il comprend un modèle EC-T au niveau de la cellule, un modèle cinétique des réactions en conditions abusives de chaque constituant de la cellule, ainsi que des modèles électriques-thermiques en réseau au niveau du module. Selon les auteurs, ce modèle permet de prédire les réponses de la cellule et du module à un abus thermique, mécanique et électrique pour différentes configurations électriques en série ou parallèle.

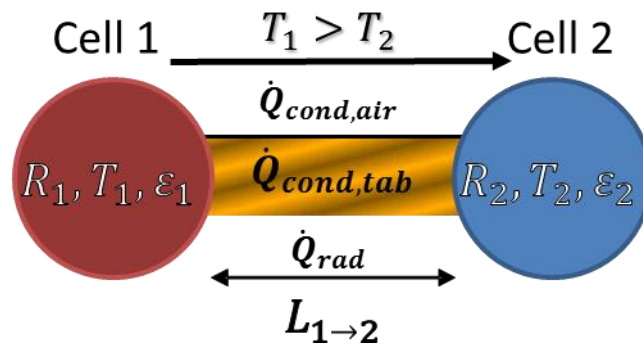


Figure 1.17. Transfert de chaleur entre 2 cellules cylindriques voisines au sein d'un module [LOP15a]

Tableau 1.6 : Equations des échanges thermiques entre 2 cellules [LOP15a]

Termes des échanges	Eq	Paramètres
$\dot{Q}_{\text{conductionair}} = Sk_{\text{air}}(T_1 - T_2)$ $S = \frac{2\pi H}{\cosh^{-1} \frac{L_{1 \rightarrow 2}^2 - 4R_1^2 - 4R_2^2}{8R_1 R_2}}$	(1-43)	k_{air} , conductivité thermique de l'air S : facteur de forme $L_{1 \rightarrow 2}$: distance entre cellule 1 et cellule 2 R_1, R_2 : rayons respectifs des cellules 1 et 2 H : longueur de la cellule
$\dot{Q}_{\text{conductiontab}} = k_{\text{tab}} A_c \frac{T_1 - T_2}{L_{1 \rightarrow 2}}$	(1-44)	k_{tab} : conductivité thermique des languettes métalliques A_c : section de la languette
$\dot{Q}_{\text{radiation}} = \frac{\sigma (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1 - \varepsilon_1}{A_1 \varepsilon_1} + \frac{1}{A_1 F_{1 \rightarrow 2}} + \frac{1 - \varepsilon_2}{A_2 \varepsilon_2}}$ $F_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{2\pi} (\pi + \sqrt{C^2 - 4} - C - 2 \cos^{-1} \frac{2}{C})$ $C = 1 + \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{R}$	(1-45)	σ : constant de Stefan–Boltzmann $\varepsilon_1, \varepsilon_2$: émissivités respectives des cellules 1 et 2 $F_{1 \rightarrow 2}$: facteur de face (cylindrique dans ce cas) A_1, A_2 : surfaces d'échange des cellules 1 et 2

5 Approches expérimentales pour la calibration et la validation des modèles

L'approche expérimentale reste un point crucial dans le développement de tout type de modèles puisqu'elle fournit les données nécessaires pour leur construction et leur validation et c'est bien sûr le cas des modèles sur l'emballement thermique des batteries Li-ion. Leur validation avec des données expérimentales permet en effet d'obtenir un niveau raisonnable de confiance dans leurs capacités prédictives sur la sécurité des batteries. Cependant, la plupart des variables du système de batterie ne sont pas directement mesurables, notamment au cours des cycles de charge-décharge et, par conséquent, il est nécessaire de calibrer les modèles de batterie. Les paramètres d'entrée requis dans tous les modèles thermiques et abusifs sont principalement le taux de génération de chaleur et les propriétés thermiques de la batterie [SAM14].

5.1 La caractérisation des paramètres thermiques de la cellule

Pour modéliser le comportement thermique des batteries, les valeurs des paramètres intervenant dans les modèles thermiques doivent être déterminées à l'échelle des matériaux, ainsi qu'à l'échelle de la cellule. La caractérisation thermique comprend l'estimation de la capacité thermique, de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique.

5.1.1 La capacité thermique

La capacité thermique à l'échelle de la cellule, du module et du pack de batteries est un paramètre critique qui peut être évalué par différentes méthodes. Elle peut être estimée par exemple à partir des capacités thermiques spécifiques des différents composants de cellule ou module avec l'équation suivante :

$$C_{p,average} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{p,i} m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (1.46)$$

où $C_{p,i}$ et m_i sont respectivement la capacité thermique et la masse du composant i . L'utilisation de cette l'équation repose sur la connaissance de toutes les capacités thermiques des composants clés qui entrent dans la constitution des cellules ou des modules.

De leur côté, NREL utilise une chambre d'essai calorimétrique [PES13] pour estimer la quantité de chaleur spécifique moyenne d'une cellule ou d'un module sous différentes conditions de courant, température et SOC, à une température finale de la cellule. Ainsi la capacité thermique moyenne est exprimée par avec l'équation suivante :

$$C_{p,average} = \frac{Q}{M_{tot}(T_{initial} - T_{final})} \quad (1.47)$$

où Q est la quantité d'énergie perdue ou gagnée par la cellule ou le module, de masse M_{tot} , pour passer d'une température initiale $T_{initial}$ à une température finale T_{final} . Cette chambre d'essai calorimétrique, initialement fabriquée par Calorimetry Sciences Corporation, fut par la suite améliorée, calibrée et commandée par NREL pour tester des modules et de petits packs afin de valider leurs modèles thermiques abusifs et leurs politiques de gestion thermique des batteries.

Pour estimer la capacité thermique de cellules cylindriques, Forgez et al. [FOR10] ont utilisé un circuit électrique équivalent simplifié modélisant l'équation de bilan d'énergie. Leur approche est schématisée dans la Figure 1.18 où l'on peut identifier :

- deux résistances R_{int} et R_{out} , qui représentent respectivement les phénomènes de transfert de chaleur interne et externe.
- un condensateur C_p , qui exprime le terme d'accumulation de chaleur.
- une source de courant, qui exprime le terme de la source de chaleur.

Les paramètres électriques sont déterminés en appliquant une impulsion de courant sur la cellule et en mesurant la variation de la température de surface de la cellule en fonction du temps. A partir de ces données, les deux résistances équivalentes R_{int} et R_{out} sont déterminées en utilisant la partie stationnaire de la courbe, tandis que la valeur de C_p est déduite de la partie transitoire par un processus d'optimisation basé sur une régression des moindres carrés sur la température de surface, en utilisant les valeurs de R_{int} et R_{out} déterminées précédemment. L'analyse des valeurs de capacité thermique ainsi estimées pour différentes intensités de courant montre une erreur d'environ 6 % sur C_p . En utilisant ce modèle, les auteurs ont pu estimer la température interne de la cellule de batterie à partir de sa température de surface.

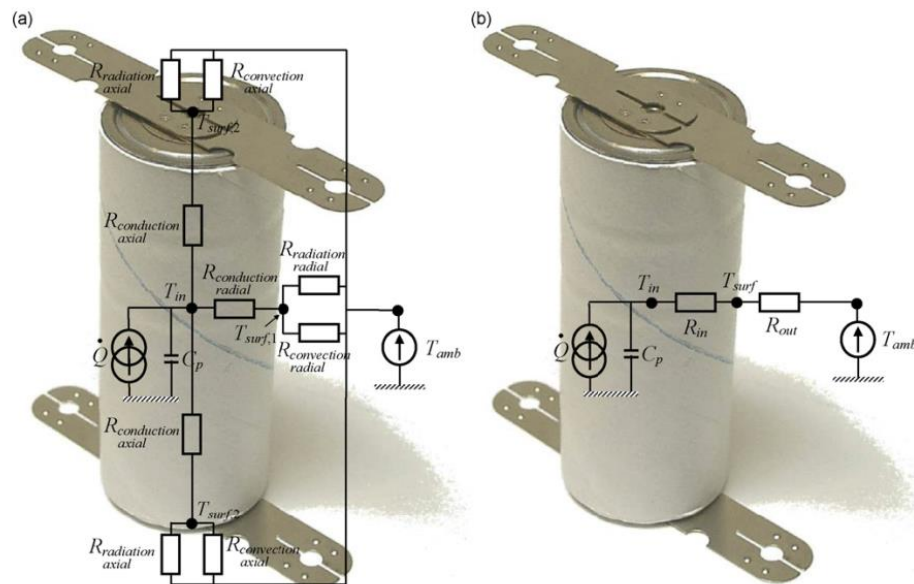


Figure 1.18. Modèles de circuit équivalent de Forgez et al. [FOR10] : a) modèle 2D, b) modèle simplifié

Plus récemment, Fleckenstein et al. [FLE13] ont présenté une méthode non destructive, basée sur la spectroscopie d'impédance thermique, pour la caractérisation thermique des cellules de batterie. Cette méthode a été inspirée par les travaux de Barsoukov et al. [BAR02] qui ont été les premiers à introduire les fonctions d'impédance thermique dépendant de la fréquence. Cette méthode a été appliquée sur une cellule Li-ion cylindrique de forte puissance. En utilisant un modèle thermique de la cellule, la fonction de transfert théorique entre la génération de chaleur interne et la température de surface de la cellule a été calculée et ajustée avec la fonction de transfert mesurée expérimentalement. Par rapport aux méthodes de caractérisation thermique conventionnelles, des différences de 5 % sur la capacité thermique spécifique et de 12 % sur la conductivité thermique de la cellule ont été obtenues.

5.1.2 La conductivité thermique

L'enveloppe et le cœur de la batterie sont deux régions distinctes, ce qui induit le caractère anisotrope de la conductivité thermique dans la batterie. Selon la norme ASTM E1225-13 [AST13], la conductivité thermique d'un matériau peut être déterminée en mesurant la différence de température de part et d'autre de ses surfaces lorsqu'un flux de chaleur est appliqué sur l'une d'entre elles. Selon cette méthode, la conductivité thermique effective K_i d'un composant de la cellule peut être calculée dans chaque direction ($i = x, y, z$, ou r, θ, z) conformément à l'équation de Fourier [PES13] :

$$K_i = \frac{q \Delta l_i}{\Delta T} \quad (1.48)$$

où q est la densité surfacique du flux de chaleur, Δl_i l'épaisseur du composant suivant la direction i , et ΔT la différence de température mesurée.

La conductivité thermique d'un composant de cellule peut également être déterminée à partir de sa diffusivité thermique selon la relation suivante :

$$K(t) = \alpha(t) C_p(t) \rho(t) \quad (1.49)$$

où $\alpha(t)$ est la diffusivité thermique qui exprime la vitesse de propagation par conduction de la chaleur durant un changement de température avec le temps, C_p est la capacité spécifique et ρ la masse volumique du composant de cellule. La diffusivité thermique est estimée avec la méthode FDM ("Flash Diffusivity Method") [ARZ14], [NAG10], [PAR61], décrite pour la première fois par Parker et al. [PAR61], qui est basée sur l'application d'une impulsion de chaleur de courte durée et de forte intensité (laser, induction).

5.1.3 La chaleur générée

Comme il a été mentionné dans la section sur les modèles thermiques (§ 4.1.2), le terme traduisant le taux de chaleur générée dans la batterie est généralement exprimé comme la somme des sources de chaleur irréversibles et réversibles.

La chaleur de polarisation (surtension) est une des sources de chaleur irréversibles les plus importantes car elle prend en compte la perte ohmique, la surtension de transfert de charge électrique à l'interface et la surtension due à la limitation du transport de matière au sein de la cellule. Dans la pratique, la chaleur de polarisation est généralement estimée par un calcul direct de la surtension à partir de l'OCV et de la tension de la cellule [BAN11]. Elle est aussi égale au produit du courant par la résistance de polarisation qui peut être mesurée, soit à partir de la courbe tension-courant de la cellule à un SOC donné, soit à partir de la variation de tension après l'interruption du courant pendant un certain temps, soit encore à partir de l'impédance à courant alternatif à une fréquence spécifique [AL00], [OND03].

Des sources supplémentaires de génération de chaleur irréversibles sont parfois considérées dans la littérature, comme la chaleur d'enthalpie due aux changements de phase ou la chaleur de mélange. Comme il a été mentionné plus haut, la chaleur d'enthalpie est obtenue à partir du produit d'une densité de courant par une différence de potentiel d'équilibre, de sorte qu'aucune technique de mesure supplémentaire n'est nécessaire. Quant à la chaleur de mélange, due au changement de concentration ionique quand on ouvre ou ferme le circuit de la batterie, sa mesure nécessite un type particulier d'instrument, appelé calorimètre dynamique, capable de mesurer des taux de production de chaleur rapides [XIA13].

La chaleur réversible provient de la variation d'entropie dont la vitesse est proportionnelle au coefficient entropique $\partial U/\partial T$ (dernier terme de l'équation 1.26). La méthode la plus directe et la plus facile pour estimer ce paramètre consiste à mesurer la variation de l'OCV avec la température à un SOC fixé [BAN11], [AL 00], [OND03]. Cependant, cette méthode prend du temps car il est nécessaire d'atteindre l'état stationnaire de l'OCV durant l'essai et l'auto-décharge peut survenir surtout si le SOC est important, faussant ainsi les mesures de l'OCV. Thomas et Newman [THO03] ont proposé une autre méthode pour minimiser l'effet de l'auto-décharge : pour un SOC donné, la tension de cellule mesurée lors de la relaxation de l'OCV à température constante est soustraite de la tension de cellule mesurée lors de la relaxation de l'OCV à température non fixée. On obtient ainsi une relation linéaire entre la tension de cellule et la température, y compris à SOC élevé, dont la dérivée donne le coefficient entropique. Le coefficient entropique peut être également évalué par des méthodes calorimétriques. Par exemple, il peut être mesuré à partir de la différence de production de chaleur produite lors de cycles de charge/décharge au sein d'un calorimètre si on peut supposer que la source de chaleur irréversible reste constante lors des cycles [OND03]. En comparant ces différentes méthodes, on a pu montrer qu'elles donnaient des résultats similaires [BAN11].

5.2 La cinétique des réactions chimiques de dégradation

Comme indiqué précédemment, l'emballement thermique des batteries au lithium est provoqué par des réactions exothermiques produites par la décomposition des différents composants de la cellule. Spotnitz et Franklin [SPO03] ont publié une revue très détaillée des données expérimentales obtenues par DSC et ARC, mettant en évidence les réactions possibles de décomposition exothermique de tous les composants de la cellule, y compris le liant et toutes les matières actives. Des travaux expérimentaux, souvent basés sur des mesures par DSC, ont été effectués pour évaluer la stabilité thermique des électrodes positives [BIE99], [MAL99], [BAB02], [VEN00], des électrodes négatives [HAT01], [DU 98], [BIE99], [YAM02a], [ROT04b], [MAL99], des électrolytes [BIE99], [CAP03], [SLO01], [BOT01], [KAW02] et des interfaces électrode/électrolyte [YAM02b], [YAM03]. A partir des résultats de ces travaux, les taux de génération de chaleur des réactions de décomposition et des réactions d'auto-échauffement dans des conditions abusives ont été déterminés. Certaines de ces études ont été utilisées pour valider des modèles de l'emballement thermique. Par exemple, Tanaka et Bessler [TAN13] ont comparé leurs résultats simulés de l'électrode négative avec les mesures de DSC de Du Pasquier et al. [DU 98].

L'ARC est une autre technique largement utilisée pour étudier à la fois la sécurité et les performances des batteries [AL 99], [RIC99a], [RIC99c], [AL 00], [BIE99], [VEN00], [ABR06], [NAG13], [GNA03]. En effet, l'ARC est bien adaptée pour effectuer des tests sur les batteries, que ce soit dans des conditions abusives (thermique, surcharge, surdécharge) ou bien dans des conditions de fonctionnement normal (charge/décharge). En particulier, l'ARC permet d'accéder aux performances de la batterie en cyclage et de déterminer sa capacité thermique, l'évolution de sa température, ainsi que les données cinétiques des réactions exothermiques.

A titre d'exemples, Richard et Dahn [RIC99a], [RIC99c] ont montré comment des essais par ARC sur des cellules de type 18650 pouvaient être utilisés pour prédire un court-circuit ou bien simuler des essais au four, tandis que Gnanaraj et al. [GNA03] ont évalué la stabilité thermique de divers électrolytes et identifié les réactions exothermiques et endothermiques dans la plage de température de 40°C à 350°C. Ces auteurs ont affirmé que le rapport entre les vitesses de chauffe et de réaction était un facteur impactant significativement la sensibilité des mesures par DSC, les mesures par ARC étant plus sensibles pour les études thermiques.

De leur côté, Al-Hallaj et al. [AL 99] ont déterminé la température de début d'emballement thermique pour des cellules Li-ion commercialisées pour différents OCV. La stabilité thermique de batteries vieillies a également été étudiée par ARC : une étude comparative entre des échantillons

neufs et vieillis a montré que l'emballement thermique des échantillons vieillis se déclenchait plus tôt que pour les échantillons neufs [TAB13]. Dans une autre étude par ARC menée sur des cellules de type LiNiMnCo 18650 de forte puissance, neuves et vieilles par des cyclages à basse température et fort courant, Fleischhammer et al. [FLE15] ont observé une forte influence de l'historique du vieillissement sur la sécurité des cellules, la formation du Li métallique sur l'électrode négative étant la cause principale de l'emballement dans leur cas.

Un calorimètre à incendie, appelé calorimètre Tewarson ou appareil de propagation du feu (FPA- ISO 12136), peut être utilisé pour étudier les risques thermiques et toxiques des batteries au lithium et caractériser la combustion des matériaux et des cellules complètes [RIB12], [ESH14], [DIA13], [CHA14]. La caractérisation est réalisée par des mesures de perte de masse et une analyse en ligne des gaz de combustion (O_2 , CO , CO_2 , halogénures d'hydrogène, HCN , NO_x , SO_x et aldéhydes). Ce type de calorimètre permet également d'accéder à des données clés comme la vitesse de dégagement de chaleur, la quantité de chaleur effective de combustion, la masse des produits brûlés et des gaz toxiques émis. Ribière et al. [RIB12] ont également utilisé le calorimètre Tewarson pour étudier les risques induits par les incendies de cellules en sachet de 2,9 Ah, de même qu'Eshetu et al. [ESH14], [ESH13a], [ESH13b] pour étudier le comportement au feu d'électrolytes à base de $LiPF_6$ et $LiN(SO_2F)_2$ utilisés dans les batteries rechargeables, ou que Diallo et al. [DIA13], [CHA14] pour étudier les risques thermiques et de combustion de différents liquides ioniques. Ces données expérimentales peuvent être exploitées pour calibrer des modèles abusifs intégrant la combustion des composants de la cellule. En outre, les essais dans le Tewarson peuvent fournir des données d'entrée nécessaires pour modéliser la dispersion des gaz qui s'échappent lors des incendies de cellules, modules ou packs de batteries et estimer la toxicité induite par ces incendies.

Récemment, Robinson et al. [ROB14] ont appliqué une approche originale combinant l'imagerie thermique, la tomographie par rayons X et la spectroscopie d'impédance électrochimique pour étudier les caractéristiques thermiques de cellules de type NMC/C 18650 cylindrique. Alors que la tomographie par rayons X fournit une cartographie 3D de la cellule, l'imagerie thermique a été utilisée pour caractériser la distribution non uniforme de température dans celle-ci, l'effet de chaleur le plus significatif étant observé sur le couvercle du côté de la borne positive. L'imagerie thermique infrarouge est largement utilisée pour valider les modèles thermiques à l'échelle de la cellule, du module, et du pack batterie [PES13]. D'autres techniques, comme la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X et la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS), sont souvent utilisées pour identifier les événements conduisant à un emballement thermique et fournir un diagnostic de l'état des cellules lors des tests abusifs. Ces techniques ont un potentiel évident pour faciliter la construction ou la validation de modèles futurs capables de prédire des dommages mécaniques internes comme la délamination ou la déformation.

Tout récemment, une nouvelle approche de diagnostic in-operando a été développée en couplant plusieurs techniques (tomographie à haute vitesse, radiographie par rayons X, imagerie thermique) dans un synchrotron pour suivre l'évolution des dommages structuraux internes et le comportement thermique de cellules de type NMC/C 18650 lors d'un emballement thermique provoqué par des conditions thermiques abusives externes [FIN15]. La visualisation dynamique par ces techniques des dégradations structurelles de batteries soumises à diverses conditions abusives doit permettre de soutenir fortement le développement de modèles multiphysiques de défaillances des batteries intégrant les dégradations structurelles, la rupture et l'éjection de composants, dans le but d'aider à la conception de batteries plus sûres.

5.3 Les tests abusifs

Les tests abusifs sont définis dans les normes et les règlements de sécurité des batteries développés par de nombreuses organisations comme les Nations Unies, l'Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), la Commission Electrotechnique Internationale (CEI), l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), la National Aeronautics and Space Administration (NASA), l'Institut Japonais de Recherche Automobile (JARI), SAE international, Underwriters Laboratories (UL), Verband Der Automobilindustrie (VDA), etc. [WAN12]. Les tests abusifs sont principalement classés en trois catégories :

- thermiques : tests de stabilité thermique, feux de carburant simulés, surchauffe, etc.
- électriques : court-circuit, surcharge, surdécharge, etc.
- mécaniques : chocs mécaniques, vibrations, chute, pénétration du clou, immersion, écrasement, etc.

Certains de ces tests ont été utilisés pour calibrer et valider des modèles de comportement abusif comme le test de stabilité thermique dans un calorimètre adiabatique, le test du four, le test de court-circuit externe, ou pour simuler des courts-circuits internes par pénétration d'un clou, par indentation, ou bien par pincement. Ces tests sont brièvement discutés ci-dessous.

Les tests de stabilité thermique, qui consistent en un procédé de chauffe à plusieurs paliers, sont généralement effectués dans des calorimètres adiabatiques comme les ARC. L'objectif de ces tests est de déterminer la température maximale à laquelle une batterie peut être utilisée en toute sécurité, et aussi d'évaluer la cinétique des réactions de dégradation lors de l'emballement thermique qui sont détectées par l'apparition d'un auto-échauffement. Les essais dans un four consistent généralement à exposer des échantillons à des conditions contrôlées de température constante, et sont largement utilisés pour valider les modèles thermiques abusifs [HAT01], [PES13].

Les tests électriques, comme le test de court-circuit externe, sont également employés pour évaluer le comportement des batteries dans des conditions électriques abusives et pour valider les modèles associés. A titre d'exemple, l'équipe de NREL a utilisé ce test pour valider un modèle de court-circuit externe au niveau du pack de batterie [SMI10]. Etant donné que la protection des batteries contre les courts-circuits externes est facilement réalisable, les travaux expérimentaux dédiés à la modélisation des courts-circuits ont rapidement portés sur les courts-circuits internes qui sont beaucoup plus complexes à mettre en œuvre. Différentes méthodes expérimentales ont été rapportées dans la littérature mais la plupart de ces méthodes ont rencontré des difficultés pour installer de petits courts-circuits internes isolés de manière reproductible, du fait que cela nécessite de démonter la cellule dans un état chargé et de préparer l'activation du court-circuit avant le remontage de la cellule. Par exemple, Santhanagopalan et al. [SAN09] ont inséré une grande particule de nickel entre différentes couches de la cellule pour générer les trois types de court-circuit décrits dans la section (§4.2.1), tandis que Fang et al. [FAN14] ont percé un trou de 2 mm de diamètre dans le séparateur pour créer un court-circuit interne. Par ailleurs, le test de pénétration du clou a été introduit pour simuler un court-circuit interne d'origine mécanique et valider les modèles correspondants [YAM04], [MAL09], [FEN15], [CHI14b].

Les tests de surcharge (charge en dessus de la tension maximale spécifiée par le fabricant ou charge trop rapide avec des courants excessifs) et les tests de surdécharge (décharge en dessous de la tension minimale indiquée par le fabricant) sont réalisés pour déclencher des réactions d'emballement thermique dans ces conditions abusives spécifiques. Des études expérimentales pour caractériser les effets de surcharge et de surdécharge sur la performance et la stabilité thermique de cellules Li-ion ont

été réalisées par différentes équipes [OHS05], [MAL04], [MAL06], [MIK11], [ZEN06], [ERO14]. La cause principale de l'emballement thermique pendant la surcharge des cellules LiCoO_2 a été attribuée à la réaction entre l'électrode négative surchargée et le solvant d'électrolyte à haute température, réaction induite par la réaction exothermique entre l'électrode positive et l'électrolyte [OHS05]. D'autres chercheurs ont observé, après démontage de cellule LiCoO_2 surdéchargée, la présence d'une espèce inorganique provenant du collecteur de l'électrode négative et fixée sur le côté du séparateur en regard de l'électrode positive. Ceci suggère que l'emballement thermique survenu lors d'une surdécharge peut être dû à des micros courts-circuits à travers le séparateur, ce qui accélère les réactions secondaires du côté de l'électrode positive [MAL06].

6 Conclusion

Cette revue bibliographique montre tout l'intérêt porté à la sécurité des batteries Li-ion depuis leur apparition sur le marché, intérêt renforcé par une accidentologie significative au demeurant. Cet intérêt se révèle à travers différents efforts concernant : i) la recherche de nouveaux matériaux plus sécuritaires, ii) les essais de stabilité thermique sur différents composants des batteries, iii) les travaux très récents de modélisation du comportement des batteries dans des conditions de fonctionnement abusives, et enfin iv) les investigations concernant le design des batteries à l'échelle du pack.

De nos jours, la quasi-totalité des conférences dédiées aux batteries Li-ion comportent des sessions dédiées aux communications relatives à la sécurité des batteries. Bien que les efforts d'amélioration de la sécurité de ces batteries soient davantage orientés vers le développement de nouveaux matériaux plus sûrs, les travaux de modélisation commencent à prendre toute leur importance au point qu'un congrès spécialisé sur ces questions de sécurité se tient à présent tous les ans aux USA (cf. « Battery Safety » <http://www.knowledgefoundation.com/battery-safety/>).

La revue des différents modèles disponibles dans la littérature nous permet de conclure que les modèles couplés électrochimique et thermique (EC-T) sont les plus performants pour simuler le comportement thermique des batteries Li-ion à l'échelle des cellules et des modules. Ces modèles EC-T identifiés dans la littérature sont applicables à différentes technologies des batteries Li-ion.

L'état de l'art sur la modélisation de l'emballage thermique, que ce soit à l'échelle de la cellule ou à celle du module, présenté dans ce premier chapitre, montre que beaucoup d'efforts ont porté sur la seule simulation des événements d'activation de l'emballage thermique, les efforts de modélisation du développement de ce phénomène et de ses effets concrets sur le comportement des batteries étant plus limités. Les modèles de l'emballage thermique disponibles à l'échelle de la cellule sont tous basés sur le modèle des réactions chimiques de dégradation de Kim et al. [KIM07] qui concerne exclusivement la technologie LCO/C, avec des paramètres de réaction issus des essais par ARC et DSC le plus souvent réalisés par Hatchard et al. [HAT00], [HAT01]. En revanche, aucun effort n'a été entrepris dans le cadre de la validation du modèle de Kim pour la technologie LFP/C et, à notre connaissance, aucun paramètre de réaction de dégradation concernant cette technologie n'est disponible dans la littérature. Par ailleurs, le phénomène de vieillissement des batteries n'a jamais été pris en compte en tant que phénomène propre à la vie d'une batterie dans les modèles abusifs, et son influence sur l'emballage thermique n'a pas été vérifiée non plus par des simulations.

Cette étude bibliographique nous a permis de sélectionner la technologie de batterie Li-ion, parmi les différentes chimies d'électrode existantes sur le marché, pour construire et valider notre propre développement de modèle. Notre choix s'est porté sur la chimie LFP/C pour une motivation double, d'une part pour la disponibilité d'un modèle électrochimique incluant le vieillissement, calibré et validé pour cette chimie à l'échelle de la cellule par les travaux antérieurs de l'IFPEN, et d'autre part pour son caractère sécuritaire reconnu, associé à la faible réactivité de l'électrode positive. De plus, comme il vient d'être mentionné, le comportement de cette technologie LFP/C n'a jamais été simulé par un modèle intégrant un emballage thermique lié à des conditions opératoires abusives. Nous avons sélectionné également une autre technologie afin de pouvoir comparer l'influence des paramètres liés à la chimie des cellules. C'est la technologie NMC/C, qui est très répandue dans la pratique, elle est censée être moins sécuritaire que la LFP/C. Enfin, les paramètres d'entrée à prendre en considération pour le développement de notre modèle physique de l'emballage thermique seront identifiés expérimentalement. La démarche sera détaillée dans le cadre du 2^{ème} chapitre de ce manuscrit.

7 Références du chapitre 1

- [ARZ14] A. Arzberger, M. Hellenbrand, D.U. Sauer, Operating point dependent thermal parameterization of cylindrical lithium ion cells. ModVal 11 book of abstracts, 11th symposium on fuel cell and battery modeling and experimental validation. March 17th-19th, 2014, Winterthur, Switzerland
- [ABA16] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review, J. Power Sources 306 (2016) 178–192.
- [ABR06] D. P. Abraham, E. P. Roth, R. Kostecki, K. McCarthy, S. MacLaren, D. H. Doughty, Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells, J. Power Sources 161 (2006) 648–657.
- [AL 00] S. Al Hallaj, J. Prakash, J. Selman, Characterization of commercial Li-ion batteries using electrochemical–calorimetric measurements, J. Power Sources 87 (2000) 186–194.
- [AL 99] S. Al Hallaj, H. Maleki, J. S. Hong, J. R. Selman, Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries, J. Power Sources 83 (1999) 1–8.
- [ALI13] M. Y. Ali, W.-J. Lai, J. Pan, Computational models for simulations of lithium-ion battery cells under constrained compression tests, J. Power Sources 242 (2013) 325–340.
- [ALI15] M. Y. Ali, W.-J. Lai, J. Pan, Computational models for simulation of a lithium-ion battery module specimen under punch indentation, Journal of Power Sources 273 (2015) 448–459.
- [ALL14] S. Allu, S. Kalnaus, W. Elwasif, S. Simunovic, J. A. Turner, S. Pannala, A new open computational framework for highly-resolved coupled three-dimensional multiphysics simulations of Li-ion cells, J. Power Sources 246 (2014) 876–886.
- [ALZ05] J. Alzieu, J. Robert, Accumulateurs- Accumulateurs au lithium, Ed. Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [ARA02] H. Arai, M. Tsuda, K. Saito, M. Hayashi, Y. Sakurai, Thermal reactions between delithiated lithium nickelate and electrolyte solutions, Journal of The Electrochemical Society 149 (2002) A401.
- [ARN14] S. Arnold, S. Dhaiby, S. Li, A. Jossen: Modelling short circuits in Li-ion Cells, Singapore (2014) 46.
- [AST13] ASTM E1225-13: Standard test method for thermal conductivity of solids using the guarded-comparative-longitudinal heat flow technique, ASTM International, West Conshohocken, PA (2013).
- [AUR00] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt, The study of surface phenomena related to electrochemical lithium intercalation into Li_xMO_y Host Materials ($M = \text{Ni}, \text{Mn}$), Journal of The Electrochemical Society 147 (2000) 1322–1331.
- [AWA12] A. Awarke, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, Pseudo 3D modeling and analysis of the sei growth distribution in large format li-ion polymer pouch cells, Journal of The Electrochemical Society 160 (2012) A172-A181.
- [BAB02] Y. Baba: Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery (2002).

- [BAB14] N. Baba, H. Yoshida, M. Nagaoka, C. Okuda, S. Kawauchi, Numerical simulation of thermal behavior of lithium-ion secondary batteries using the enhanced single particle model, *J. Power Sources* 252 (2014) 214–228.
- [BAD12] Q. Badey: Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile (2012).
- [BAD13] F. Badin: Hybrid Vehicles: From Components to System, Editions Technip, Paris, France (2013).
- [BAL06] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 155 (2006) 401–414.
- [BAN11] T. M. Bandhauer, S. Garimella, T. F. Fuller, A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) R1-R25.
- [BAR02] E. Barsoukov, J. H. Jang, H. Lee, Thermal impedance spectroscopy for Li-ion batteries using heat-pulse response analysis, *J. Power Sources* 109 (2002) 313–320.
- [BEA08] G. P. Beauregard: Report of investigation: hybrids plus plug in hybrid electric vehicle (2008).
- [BEL07] I. Belharouak, W. LU, J. Liu, D. Vissers, K. Amine, Thermal behavior of delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}_{1.1}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{O}_2$ powders, *J. Power Sources* 174 (2007) 905–909.
- [BER85] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, A general energy balance for battery systems, *Journal of The Electrochemical Society* 132 (1985) 5–12.
- [BIE99] P. Biensan, B. Simon, J. Pérès, A. de Guibert, M. Broussely, J. Bodet, F. Pertion: On safety of lithium-ion cells (1999).
- [BOT01] G. G. Botte, R. E. White, Z. Zhang: Thermal stability of LiPF_6 -EC:EMC electrolyte for lithium ion batteries (2001).
- [BRO01] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R. Staniewicz, Aging mechanism in Li ion cells and calendar life predictions, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 13–21.
- [BRO08] S. Brown: Diagnosis of the lifetime performance degradation of lithium-ion batteries. focus on power-assist hybrid electric vehicle and low-earth-orbit satellite applications, Stockholm (2008).
- [CAP03] C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto: DSC study on the thermal stability of solid polymer electrolyte cells (2003).
- [CHA14] L. Chancelier, A. O. Diallo, C. C. Santini, G. Marlair, T. Gutel, S. Mailley, C. Len, Targeting adequate thermal stability and fire safety in selecting ionic liquid-based electrolytes for energy storage, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 1967–1976.
- [CHE05] S. C. Chen, C. C. Wan, Y. Y. Wang, Thermal analysis of lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 140 (2005) 111–124.
- [CHI14a] S. B. Chikkannanavar, D. M. Bernardi, L. Liu, A review of blended cathode materials for use in Li-ion batteries, *J. Power Sources* 248 (2014a) 91–100.
- [CHI14b] K.-C. Chiu, C.-H. Lin, S.-F. Yeh, Y.-H. Lin, K.-C. Chen, An electrochemical modeling of lithium-ion battery nail penetration, *J. Power Sources* 251 (2014b) 254–263.

- [CHR13] J. Christensen, D. Cook, P. Albertus, an efficient parallelizable 3d thermoelectrochemical model of a li-ion cell, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A2258-A2267.
- [CIV14] Civil Aviation Safety Authority: Dangerous goods incidents. http://www.casa.gov.au/scripts/nc.dll?WCMS:STANDARD:pc=PC_90386, accès le 28.05.16.
- [COM16] P. T. Coman, S. Rayman, R. E. White, A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical Lithium Cobalt Oxide lithium-ion cell, *J. Power Sources* 307 (2016) 56–62.
- [DI 82] B. Di Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati, On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries, *J. Power Sources* 8 (1982) 289–299.
- [DIA13] A.-O. Diallo, A. B. Morgan, C. Len, G. Marlair, An innovative experimental approach aiming to understand and quantify the actual fire hazards of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 699–710.
- [DOU12] D. Doughty, E. P. Roth, A general discussion of li ion battery safety, *The Electrochemical Society Interface* 2 (2012).
- [DOY93] M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newman, Modeling of galvanostatic charge and discharge of the Lithium/Polymer/Insertion cell, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1526–1533.
- [DU 98] A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A. S. Gozdz, G. Amatucci, J. Tarascon, differential scanning calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998) 472–477.
- [ERO14] S. Erol, M. E. Orazem, R. P. Muller, Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of LiCoO₂/C batteries, *J. Power Sources* 270 (2014) 92–100.
- [ESH13a] G. G. Eshetu, S. Grugeon, S. Laruelle, S. Boyanov, A. Lecocq, J.-P. Bertrand, G. Marlair, In-depth safety-focused analysis of solvents used in electrolytes for large scale lithium ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013a) 9145–9155.
- [ESH13b] G. G. Eshetu, S. Grugeon, G. Gachot, D. Mathiron, M. Armand, S. Laruelle, LiFSI vs. LiPF₆ electrolytes in contact with lithiated graphite: Comparing thermal stabilities and identification of specific SEI-reinforcing additives, *Electrochimica Acta* 102 (2013b) 133–141.
- [ESH14] G. G. Eshetu, J.-P. Bertrand, A. Lecocq, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, G. Marlair, Fire behavior of carbonates-based electrolytes used in Li-ion rechargeable batteries with a focus on the role of the LiPF₆ and LiFSI salts, *J. Power Sources* 269 (2014) 804–811.
- [ETA11] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262.
- [FAA15] FAA: Batteries & battery-powered devices (2015).
- [FAN14] W. Fang, P. Ramadass, Z. Zhang, Study of internal short in a Li-ion cell-II. Numerical investigation using a 3D electrochemical-thermal model, *J. Power Sources* 248 (2014) 1090–1098.
- [FEN13] K. R. Fenton, G. Nagasubramanian, M. Brumbach, C. J. Orendorff, materials development for improved lithium-ion battery safety, *Meet. Abstr. MA2013-02* (2013) 550.

- [FEN15] X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, F. Wang, X. He, L. Lu, H. Peng, Characterization of penetration induced thermal runaway propagation process within a large format lithium ion battery module, *J. Power Sources* 275 (2015) 261–273.
- [FIN15] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. J. Mason, J. Millichamp, M. Di Michiel, G. J. Offer, G. Hinds, Brett, Dan J L, P. R. Shearing, In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway, *Nature communications* 6 (2015) 6924.
- [FLE13] M. Fleckenstein, S. Fischer, O. Bohlen, B. Bâker, Thermal Impedance Spectroscopy - A method for the thermal characterization of high power battery cells, *J. Power Sources* 223 (2013) 259–267.
- [FLE15] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 274 (2015) 432–439.
- [FOR10] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt, Thermal modeling of a cylindrical LiFePO₄/graphite lithium-ion battery, *J. Power Sources* 195 (2010) 2961–2968.
- [FRA12] François Savoye: Impact des impulsions périodiques de courant sur la performance et la durée de vie des accumulateurs lithium-ion et conséquences de leur mise en œuvre dans une application transport, Ecole doctorale Electronique, Electrotechnique, Automatique de Lyon (2012).
- [GAI14] L. Gaines, The future of automotive lithium-ion battery recycling, *Sustainable Materials and Technologies* 1-2 (2014) 2–7.
- [GAI00] Gaines Linda, Cuenca Roy: Cost of lithium-ion batteries for vehicule (2000).
- [GCA10] GCAA: Air accident investigation report, United Arab Emirates (2010).
- [GNA03] J. S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H. E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach, M. Schmidt, The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 794–798.
- [GUO10] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, B. Cao, Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application, *J. Power Sources* 195 (2010) 2393–2398.
- [GUO13] M. Guo, R. E. White, A distributed thermal model for a Li-ion electrode plate pair, *J. Power Sources* 221 (2013) 334–344.
- [HAM13] H. S. Hamut, I. Dincer, G. F. Naterer, Performance assessment of thermal management systems for electric and hybrid electric vehicles, *International Journal of Energy Research* 37 (2013) 1–12.
- [HAT00] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, D. A. Stevens, L. Christensen, J. R. Dahn, importance of heat transfer by radiation in Li - ion batteries during thermal abuse, *Electrochemical and Solid-State Letters* 3 (2000) 305–308.
- [HAT01] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, A. Basu, J. R. Dahn, Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) A755–A761.

- [JEE14] J. Jeevarajan: Safety of commercial lithium-ion cells and batteries: Lithium-Ion Batteries. Elsevier (2014) 387–407.
- [KAH12] M. Kahn, K. White, R. T. Long: Lithium-ion batteries hazard and use assessment, Springer (2012).
- [KAS12] M. Kassem, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, F. Duclaud, C. Delacourt, Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell, Proceedings of the 10th International Meeting on Lithium Batteries 208 (2012) 296–305.
- [KAW02] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-i. Yamaki: Thermal stability of alkyl carbonate mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells (2002).
- [KHA16] S. E. L. Khakani, D. Rochefort, D. D. MacNeil, ARC Study of LiFePO₄ with Different Morphologies Prepared via Three Synthetic Routes, Journal of The Electrochemical Society 163 (2016) A1311-A1316.
- [KIM07] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells, J. Power Sources 170 (2007) 476–489.
- [KIM13] S. Kim, A study on safety of internal short in li-ion batteries for electrical vehicles, Meet. Abstr. MA2013-02 (2013) 540.
- [LAI14a] W.-J. Lai, M. Y. Ali, J. Pan, Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery cells under compressive loading conditions, J. Power Sources 245 (2014a) 609–623.
- [LAI14b] W.-J. Lai, M. Y. Ali, J. Pan, Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery modules under various loading conditions, J. Power Sources 248 (2014b) 789–808.
- [LAR14] F. Larsson, B.-E. Mellander, Abuse by External Heating, Overcharge and short circuiting of commercial lithium-ion battery cells, Journal of The Electrochemical Society 161 (2014) A1611-A1617.
- [LAU03] A. Laurent: Sécurité des procédés chimiques. Connaissances de base et méthodes d'analyse de risques, Tec & Doc Lavoisier, Paris, Londres, New York ©(2003).
- [LEE13] K. J. Lee, K. Smith, A. Pesaran, G. H. Kim, Three dimensional thermal-, electrical-, and electrochemical-coupled model for cylindrical wound large format lithium-ion batteries, J. Power Sources 241 (2013) 20–32.
- [LI12] Y.-H. Li, M.-L. Lee, F.-M. Wang, C.-R. Yang, P. P. Chu, S.-L. Yau, J.-P. Pan, Electrochemical performance and safety features of high-safety lithium ion battery using novel branched additive for internal short protection, Applied Surface Science 261 (2012) 306–311.
- [LI13] J. Li, M. S. Mazzola, Accurate battery pack modeling for automotive applications, J. Power Sources 237 (2013) 215–228.
- [LIA05] B. Y. Liaw, R. G. Jungst, G. Nagasubramanian, H. L. Case, D. H. Doughty, Modeling capacity fade in lithium-ion cells, J. Power Sources 140 (2005) 157–161.
- [LIN14] X. Lin, H. E. Perez, S. Mohan, J. B. Siegel, A. G. Stefanopoulou, Y. Ding, M. P. Castanier, A lumped-parameter electro-thermal model for cylindrical batteries, J. Power Sources 257 (2014) 1–11.

- [LIS11] D. Lisbona, T. Snee, A review of hazards associated with primary lithium and lithium-ion batteries, *Process Safety and Environmental Protection* 89 (2011) 434–442.
- [LIU14] L. Liu, J. Park, X. Lin, A. M. Sastry, W. Lu, A thermal-electrochemical model that gives spatial-dependent growth of solid electrolyte interphase in a Li-ion battery, *J. Power Sources* 268 (2014) 482–490.
- [LOP15a] C. F. Lopez, J. A. Jeevarajan, P. P. Mukherjee, Experimental analysis of thermal runaway and propagation in lithium-ion battery modules, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015a) A1905-A1915.
- [LOP15b] C. F. Lopez, J. A. Jeevarajan, P. P. Mukherjee, Characterization of lithium-ion battery thermal abuse behavior using experimental and computational analysis, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015b) A2163-A2173.
- [MAC01] D. D. MacNeil, J. R. Dahn, Test of reaction kinetics using both differential scanning and accelerating rate calorimetries as applied to the reaction of $\text{Li}_x \text{CoO}_2$ in non-aqueous electrolyte, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 4430–4439.
- [MAC02] D. D. MacNeil, Z. Lu, Z. Chen, J. R. Dahn, A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes, *J. Power Sources* 108 (2002) 8–14.
- [MAL04] H. Maleki, J. N. Howard, Role of the cathode and anode in heat generation of Li-ion cells as a function of state of charge, *J. Power Sources* 137 (2004) 117–127.
- [MAL06] H. Maleki, J. N. Howard, Effects of overdischarge on performance and thermal stability of a Li-ion cell, *J. Power Sources* 160 (2006) 1395–1402.
- [MAL09] H. Maleki, J. N. Howard, Internal short circuit in Li-ion cells, *J. Power Sources* 191 (2009) 568–574.
- [MAL99] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, Thermal stability studies of Li-ion cells and components, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999a) 3224–3229.
- [MAR10] G. Marlair, L. Dupont, M. Demissy: Accidentologie relative aux systèmes de stockage d' énergie électrochimique. Analyse du retour d' expérience (2010).
- [MCC13] McCleary, D. A. H., J. P. Meyers, B. Kim, Three-dimensional modeling of electrochemical performance and heat generation of spirally and prismatically wound Lithium-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A1931-A1943.
- [MIK11] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R. T. Long: Lithium-ion batteries hazard and use assessment, Springer US, Boston, MA (2011).
- [MIZ81] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ionics* 3 (1981) 171–174.
- [MUR79] D. W. Murphy, P. A. Christian, Solid state electrodes for high energy batteries, *Science* (New York, N.Y.) 205 (1979) 651–656.
- [NAG10] S. C. Nagpure, R. Dinwiddie, S. S. Babu, G. Rizzoni, B. Bhushan, T. Frech, Thermal diffusivity study of aged Li-ion batteries using flash method, *J. Power Sources* 195 (2010) 872–876.

- [NAG13] G. Nagasubramanian, K. Fenton, Reducing Li-ion safety hazards through use of non-flammable solvents and recent work at Sandia National Laboratories, *Electrochimica Acta* 101 (2013) 3–10.
- [NAG90] T. Nagaura, K. Tozawa, Lithium ion rechargeable battery, *Prog. Batteries Solar Cells* 9 (1990) 209.
- [NEW75] J. Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, *AIChE J* 21 (1975) 25–41.
- [NIT15] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* 18 (2015) 252–264.
- [OHS05] T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, Overcharge reaction of lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 146 (2005) 97–100.
- [OND03] K. Onda, H. Kameyama, T. Hanamoto, K. Ito, Experimental study on heat generation behavior of small lithium-ion secondary batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003) A285-A291.
- [PAD97] A. K. Padhi, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) 1188.
- [PAR61] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity, *Journal of applied physics* 32 (1961) 1679.
- [PEL97] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, Advanced model for solid electrolyte interphase electrodes in liquid and polymer electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society* 144 (1997) L208-L210.
- [PES13] Pesaran, A. et al. Eds.: Tools for designing thermal management of batteries in electric drive vehicles (2013).
- [PET16] M. Petit, E. Prada, V. Sauvant-Moyot, Development of an empirical aging model for Li-ion batteries and application to assess the impact of Vehicle-to-Grid strategies on battery lifetime, *Applied Energy* 172 (2016) 398-407.
- [PRA12a] E. Prada: Modélisation du vieillissement et optimisation de la durée de vie des batteries Li-ion de technologie LiFePO_4 -graphite suivant l'usage du véhicule, Paris, France (2012a).
- [PRA12b] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, Simplified electrochemical and thermal model of LiFePO_4 -graphite Li-ion batteries for fast charge applications, *Journal of The Electrochemical Society* 159 (2012b) A1508-A1519.
- [PRA13] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, A simplified electrochemical and thermal aging model of LiFePO_4 -graphite Li-ion batteries: power and capacity fade simulations, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A616-A628.
- [PUR06] B. K. Purushothaman, U. Landau, Rapid charging of lithium-ion batteries using pulsed currents a theoretical analysis, *Journal of The Electrochemical Society* 153 (2006) A533-A542.
- [RAM03] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B. N. Popov, Mathematical modeling of the capacity fade of Li-ion cells, *J. Power Sources* 123 (2003) 230–240.

- [REN14] F. Ren, T. Cox, H. Wang, Thermal runaway risk evaluation of Li-ion cells using a pinch-torsion test, *J. Power Sources* 249 (2014) 156–162.
- [RIB12] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair, Investigation on the fire-induced hazards of Li-ion battery cells by fire calorimetry, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 5271–5280.
- [RIC99a] M. N. Richard, J. R. Dahn, Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. II. Modeling the results and predicting differential scanning calorimeter curves, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999a) 2078–2084.
- [RIC99b] M. N. Richard, J. R. Dahn, accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte. I. Experimental, *Journal of The Electrochemical Society* 146 (1999b) 2068.
- [RIC99c] M. Richard, J. Dahn, Predicting electrical and thermal abuse behaviours of practical lithium-ion cells from accelerating rate calorimeter studies on small samples in electrolyte, *J. Power Sources* 79 (1999c) 135–142.
- [ROB14] J. B. Robinson, J. A. Darr, D. S. Eastwood, G. Hinds, P. D. Lee, P. R. Shearing, O. O. Taiwo, Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge – A combined thermal imaging, X-ray micro-tomography and electrochemical impedance approach, *J. Power Sources* 252 (2014) 51–57.
- [RÖD14] P. Röder, B. Stiaszny, J. C. Ziegler, N. Baba, P. Lagaly, H.-D. Wiemhöfer, The impact of calendar aging on the thermal stability of a $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{--Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2/\text{graphite}$ lithium-ion cell, *J. Power Sources* 268 (2014) 315–325.
- [ROT04a] E. P. Roth, D. H. Doughty, Thermal abuse performance of high-power 18650 Li-ion cells, *J. Power Sources* 128 (2004a) 308–318.
- [ROT04b] E. Roth, D. Doughty, J. Franklin, DSC investigation of exothermic reactions occurring at elevated temperatures in lithium-ion anodes containing PVDF-based binders, *J. Power Sources* 134 (2004b) 222–234.
- [SAC95] U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, J. R. Dahn, Comparative thermal stability of carbon intercalation anodes and lithium metal anodes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources* 54 (1995) 240–245.
- [SAF09] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, Multimodal physics-based aging model for life prediction of li-ion batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009) A145-A153.
- [SAF11] M. Safari, C. Delacourt, Simulation-based analysis of aging phenomena in a commercial graphite/ LiFePO_4 cell, *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011) A1436-A1447.
- [SAH10] E. Sahraei, T. Wierzbicki, R. Hill, M. Luo: Crash safety of lithium-ion batteries towards development of a computational model: SAE 2010 World Congress & Exhibition. SAE International 400 Commonwealth Drive, Warrendale, PA, United States (2010).
- [SAH14] E. Sahraei, J. Meier, T. Wierzbicki, Characterizing and modeling mechanical properties and onset of short circuit for three types of lithium-ion pouch cells, *J. Power Sources* 247 (2014) 503–516.

- [SAM14] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, Y. Firouz, Van den Bossche, Peter, J. van Mierlo, T. I. Boubekeur, development of an advanced two-dimensional thermal model for large size lithium-ion pouch cells, *Electrochimica Acta* 117 (2014) 246–254.
- [SAN09] S. Santhanagopalan, P. Ramadass, J. Zhang, Analysis of internal short-circuit in a lithium ion cell, *J. Power Sources* 194 (2009) 550–557.
- [SAW13] L. H. Saw, Y. Ye, A. Tay, Electrochemical–thermal analysis of 18650 Lithium Iron Phosphate cell, *Energy Conversion and Management* 75 (2013) 162–174.
- [SCR13] B. Scrosati, K. M. Abraham, Schalkwijk, Walter A. van, J. Hassoun: *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*, John Wiley & Sons (2013).
- [SHA14] P. Shack, C. Iannello, S. Rickman, R. Button, NASA perspective and modeling of thermal runaway propagation mitigation in aerospace batteries (2014).
- [SLO01] S. E. Sloop, J. K. Pugh, S. Wang, J. B. Kerr, K. Kinoshita, chemical reactivity of PF_5 and LiPF_6 in Ethylene carbonate/Dimethyl carbonate solutions, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A42-A44.
- [SMI06] K. Smith, C.-Y. Wang, Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles, *J. Power Sources* 160 (2006) 662–673.
- [SMI10] K. Smith, G.-H. Kim, E. Darcy, A. Pesaran, Thermal/electrical modeling for abuse-tolerant design of lithium ion modules, *International Journal of Energy Research* 34 (2010) 204–215.
- [SOT11] Liquides ioniques gélifiés pour les batteries lithium-ion. <http://worldcatlibraries.org/wcpa/oclc/835200461>, accès le 28.05.16.
- [SPO03] R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, *J. Power Sources* 113 (2003) 81–100.
- [SPO07] R. M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D. H. Doughty, E. P. Roth, Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs, *J. Power Sources* 163 (2007) 1080–1086.
- [SUN12] H. Sun, X. Wang, B. Tossan, R. Dixon, Three-dimensional thermal modeling of a lithium-ion battery pack, *J. Power Sources* 206 (2012) 349–356.
- [TAB13] M. Tabaddor, A. Wu, C. Wang, B.-J. Hwang, J.-H. Chen: Study of polarization effect and thermal stability in aged lithium-ion battery. 3rd Annual International Conference on Battery Safety 2012 ; documentation ; Las Vegas, Nevada, USA, 6-7 November 2012, Curran, Red Hook, NY (2013).
- [TAN13] N. Tanaka, W. G. Bessler, Numerical investigation of kinetic mechanism for runaway thermo-electrochemistry in lithium-ion cells, *Solid State Ionics* (2013).
- [TAR01] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367.
- [THO03] K. E. Thomas, J. Newman, Heats of mixing and of entropy in porous insertion electrodes, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 844–849.
- [THO85] Thomas, M. G. S. R., P. G. Bruce, J. B. Goodenough, Lithium mobility in the layered oxide $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$, *Solid State Ionics* 17 (1985) 13–19.
- [VAZ14] J. Vazquez-Arenas, L. E. Gimenez, M. Fowler, T. Han, S.-k. Chen, A rapid estimation and sensitivity analysis of parameters describing the behavior of commercial Li-ion

- batteries including thermal analysis, *Energy Conversion and Management* 87 (2014) 472–482.
- [VEN00] R. Venkatachalapathy, C. W. Lee, W. LU, J. Prakash: Thermal investigations of transitional metal oxide cathodes in Li-ion cells (2000).
- [VET05] J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 147 (2005) 269–281.
- [WAN12] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery, *J. Power Sources* 208 (2012) 210–224.
- [WAN13] T. Wang, K. J. Tseng, S. Yin, X. Hu, Development of a one-dimensional thermal-electrochemical model of lithium ion battery: IECON 2013 - 39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society (2013) 6709–6714.
- [WEN12] J. Wen, Y. Yu, C. Chen, a review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions, *Materials Express* 2 (2012) 197–212.
- [WHI76] M. S. Whittingham, the role of ternary phases in cathode reactions, *Journal of The Electrochemical Society* 123 (1976) 315.
- [WIL11] N. D. Williard : Degradation analysis and health monitoring of lithium ion batteries (2011).
- [WU12a] A. Wu, C. Wang, M. Tabaddor, Polarization and thermal stability effects on aged lithium-ion batteries: Battery Safety 2012.
- [WU01] B. Wu, R. Dougal, R. E. White, Resistive companion battery modeling for electric circuit simulations, *J. Power Sources* 93 (2001) 186–200.
- [WU12b] W. Wu, X. Xiao, X. Huang, The effect of battery design parameters on heat generation and utilization in a Li-ion cell, *Electrochimica Acta* 83 (2012) 227–240.
- [XIA09] H. F. Xiang, H. Wang, C. H. Chen, X. W. Ge, S. Guo, J. H. Sun, W. Q. Hu, Thermal stability of LiPF₆-based electrolyte and effect of contact with various delithiated cathodes of Li-ion batteries, *J. Power Sources* 191 (2009) 575–581.
- [XIA13] M. Xiao, S. y. Choe, Theoretical and experimental analysis of heat generations of a pouch type LiMn₂O₄/carbon high power Li-polymer battery, *J. Power Sources* 241 (2013) 46–55.
- [XU12] B. Xu, D. Qian, Z. Wang, Y. S. Meng, Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 73 (2012) 51–65.
- [XU14] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537.
- [YAM01] A. Yamada, S.-C. Chung, Crystal chemistry of the olivine-type Li(Mn_y Fe_{1-y}) PO₄ and (Mn_yFe_{1-y})PO₄ as Possible 4V cathode materials for lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2001) A960.
- [YAM02a] J.-i. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura, M. Egashira, Thermal stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells, *Proceedings of the symposium on materials for advanced batteries and fuel cells. Organised in conjunction with the International Conference on materials for advanced technologies (ICMAT 2001)* 148 (2002a) 241–245.

- [YAM02b] J.-i. Yamaki: Thermal stability of graphite anode with electrolyte in lithium-ion cells (2002b).
- [YAM03] J.-i. Yamaki, Y. Baba, N. Katayama, H. Takatsuji, M. Egashira, S. Okada, Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode (2003).
- [YAM04] T. Yamauchi, K. Mizushima, Y. Satoh, S. Yamada, Development of a simulator for both property and safety of a lithium secondary battery, *J. Power Sources* 136 (2004) 99–107.
- [YAN14] C. Yang, G.-H. Kim, S. Santhanagopalan, A. Pesaran, Multi-physics modeling of thermal runaway propagation in a li-ion battery module, Meeting Abstracts MA2014-01 (2014) 147.
- [YE12] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, X. He, Electro-thermal modeling and experimental validation for lithium ion battery, *J. Power Sources* 199 (2012) 227–238.
- [YEO12] K. Yeow, 3D thermal analysis of Li-ion battery cells with various geometries and cooling conditions using Abaqus (2012).
- [ZAG14] K. Zaghib, M. Dontigny, P. Perret, A. Guerfi, M. Ramanathan, J. Prakash, A. Mauger, C. M. Julien, Electrochemical and thermal characterization of lithium titanate spinel anode in $\text{C-LiFePO}_4/\text{C-Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cells at sub-zero temperatures, *J. Power Sources* 248 (2014) 1050–1057.
- [ZEN06] Y. Zeng, K. Wu, D. Wang, Z. Wang, L. Chen, Overcharge investigation of lithium-ion polymer batteries, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1302–1307.
- [ZHA11] X. Zhang, Thermal analysis of a cylindrical lithium-ion battery, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 1246–1255.
- [ZHA14] L. Zhang, C. Lyu, G. Hinds, L. Wang, W. Luo, J. Zheng, K. Ma, Parameter sensitivity analysis of cylindrical LiFePO_4 battery performance using multi-physics modeling, *Journal of The Electrochemical Society* 161 (2014) A762-A776.
- [ZHA15] W. Zhao, G. Luo, C.-Y. Wang, Modeling nail penetration process in large-format li-ion cells, *Journal of The Electrochemical Society* 162 (2015) A207-A217.
- [ZHU13] C. Zhu, X. Li, L. Song, L. Xiang, Development of a theoretically based thermal model for lithium ion battery pack, *J. Power Sources* 223 (2013) 155–164.

Chapitre 2 : Approche de modélisation/expérimentation de l’emballage thermique

Un des objectifs de la thèse est d’aboutir à un modèle prédictif de l’emballage thermique des batteries Li-ion. Pour arriver à ce niveau de prédiction, notre démarche s’appuie simultanément sur les travaux de modélisation, permettant le développement de nos différents sous-modèles, et sur les travaux expérimentaux, permettant dans un premier temps la calibration de ces modèles, puis dans un deuxième temps leur validation. Cette démarche sera impactée par le choix des cellules (limité à deux types de chimie dans le cadre de la thèse). Dans ce 2^{ème} chapitre de notre étude de l’emballage thermique à l’échelle de la cellule et du module, nous présenterons cette approche couplée de modélisation/expérimentation qui concerne aussi bien les cellules neuves que les cellules vieilles.

La 1^{ère} partie de ce chapitre présentera notre stratégie de modélisation dans laquelle le modèle de l’emballage thermique est construit à partir de 3 sous modèles : un modèle chimique de l’emballage thermique, un modèle thermique de la cellule et un modèle statique du vieillissement. La mise à l’échelle de notre modèle, de la cellule au module, sera également abordée. La 2^{ème} partie de ce chapitre présentera le choix des cellules et des modules qui seront utilisés dans les travaux expérimentaux. Dans cette partie, seront également exposés les matériels utilisés et les méthodes exploitées dans les campagnes expérimentales de calibration et de validation du modèle de l’emballage thermique à l’échelle de la cellule et du module.

1 Stratégie de modélisation

Dans ce qui suit, la stratégie de modélisation sera détaillée à travers la présentation des différents sous-modèles. Nous développerons en premier lieu le modèle de l’emballage thermique à l’échelle de la cellule. Ensuite nous procèderons à une mise à l’échelle, pour obtenir un modèle de la propagation de l’emballage thermique au sein du module.

1.1 Modélisation de l’emballage thermique à l’échelle de la cellule

Le modèle est développé avec le logiciel de calcul aux éléments finis COMSOL Multiphysics (version 5.2), qui permet le couplage de plusieurs phénomènes physiques. L’approche de modélisation de l’emballage thermique développé à l’échelle de la cellule Li-ion, repose sur un couplage entre le comportement physico-chimique des différents constituants de la cellule lors de l’emballage thermique qui fournit une source de chaleur locale et un bilan thermique réalisé à l’échelle de la cellule, de façon à connaître le champ de température en 3D. L’influence du vieillissement sur la stabilité thermique des cellules dans ces conditions sera également prise en compte par le biais d’un modèle statique de vieillissement. Dans la Figure 2.1, les différents sous-modèles qui constituent notre approche de modélisation de l’emballage thermique sont illustrés à travers des blocs. Ces blocs sont reliés entre eux par les différents paramètres d’entrée et de sortie, traduisant ainsi l’intérêt de coupler ces sous-modèles. On peut distinguer :

- le sous-modèle 3D chimique de l’emballage thermique qui intègre les principaux mécanismes physico-chimiques liés à l’emballage thermique, en particulier les différentes réactions chimiques exothermiques liées à la dégradation des différents composants de la cellule. Ce sous-modèle permet l’estimation de la quantité de chaleur Q_{abuse} générée au sein de la cellule dans des conditions abusives.
- le sous-modèle 3D thermique à l’échelle de la cellule qui permet d’intégrer d’une part la source de chaleur Q_{abuse} dégagée dans les conditions abusives, et d’autre part les échanges thermiques de la cellule avec son milieu extérieur, estimés à travers le terme $Q_{échange-cell}$. Ce sous-modèle permet de calculer la température locale de la cellule. Cette température est renvoyée ensuite vers le sous-modèle chimique de l’emballage afin de réévaluer la chaleur volumique dégagée dans les conditions thermiques abusives.
- le sous-modèle statique du vieillissement, basé sur le modèle ECT intégrant le vieillissement qui a été développé à IFPEN [PRA13], [EDO15b] dans lequel la perte de lithium cyclable par la formation et l’accroissement de la couche SEI est considérée comme étant le mécanisme prépondérant dans la première phase de perte de capacité d’une cellule Li-ion. Ce sous-modèle est capable de fournir l’épaisseur de la couche de SEI formée pendant le vieillissement de la cellule.

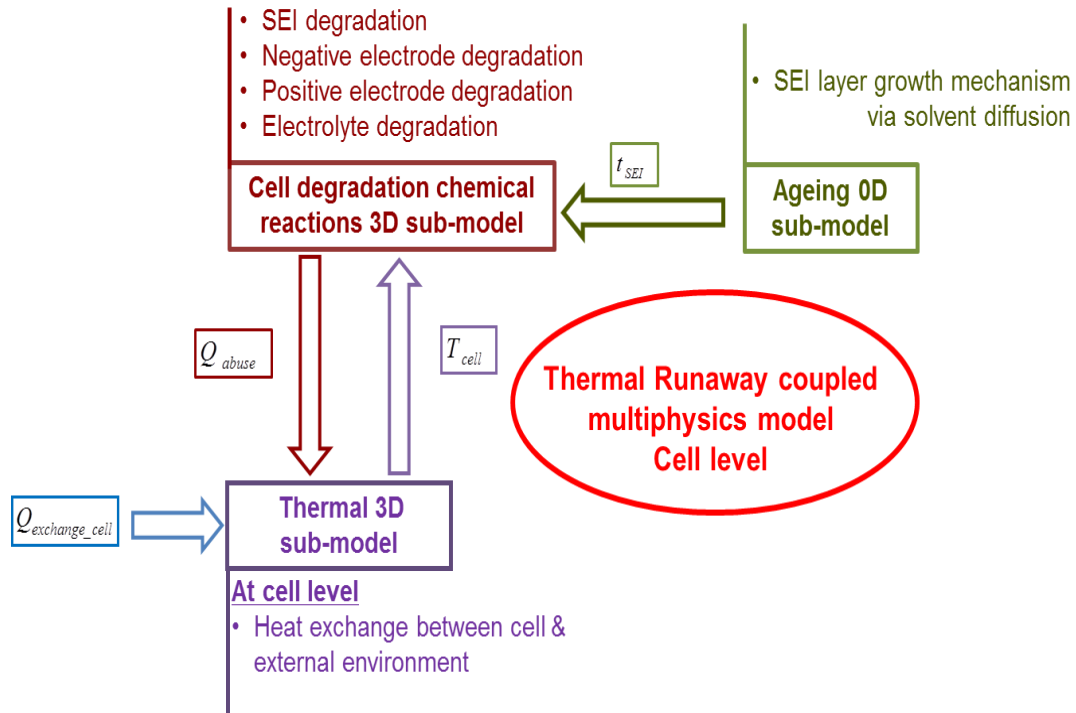


Figure 2.1. Modélisation de l'emballlement thermique à l'échelle cellule

1.1.1 Modèle chimique de l'emballlement thermique

Le but du modèle chimique de l'emballlement thermique est d'évaluer la chaleur volumique globale dégagée au sein de la cellule dans des conditions thermiques abusives. Cette chaleur est libérée par les différentes réactions chimiques exothermiques de dégradation des composants de la cellule. La quantité de chaleur dégagée est exprimée à partir de l'équation (1.41) basée sur le modèle de Kim et al. [KIM07] (cf. section § 4.2.2.a du chapitre 1), à l'exception du terme lié à la réaction entre le matériau de l'électrode négative et le liant. L'équation (1.41) devient alors :

$$\dot{Q}_{abuse} = \dot{Q}_{SEI} + \dot{Q}_{ne} + \dot{Q}_{pe} + \dot{Q}_{ele} \quad (2.1)$$

a. Chaleur dégagée lors de la réaction de dégradation de la SEI :

Lors de la réaction de dégradation de la SEI, la couche métastable se transforme en couche stable selon la vitesse de réaction exprimée par la loi d'Arrhenius :

$$\frac{dc_{SEI}}{dt} = -R_{SEI} = -A_{SEI} \exp \left[-\frac{E_{a,SEI}}{RT} \right] c_{SEI}^{m_{SEI}} \quad (2.2)$$

où : c_{SEI} est la quantité adimensionnelle de lithium intercalé que contient la SEI métastable

R_{SEI} est la vitesse de réaction (s^{-1}).

A_{SEI} (s^{-1}) et $E_{a,SEI}$ ($J \text{ mol}^{-1}$) sont les paramètres cinétiques de la réaction, exprimant respectivement le facteur de réaction et l'énergie d'activation.

$c_{SEI}^{m_{SEI}}$ exprime la quantité adimensionnelle de lithium intercalé que contient la SEI métastable, et m_{SEI} est l'ordre de réaction.

Le taux de production de chaleur volumique ($J \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) lors de cette réaction peut être exprimé avec la relation suivante :

$$\dot{Q}_{SEI} = H_{SEI} W_c R_{SEI} \quad (2.3)$$

où H_{SEI} représente la quantité de chaleur spécifique dégagée par gramme de carbone ($J\ g^{-1}$), et W_c la quantité volumique de carbone contenue dans l'électrode négative ($g\ m^{-3}$).

b. Chaleur dégagée lors de la réaction à l'interface électrode négative / électrolyte :

Le lithium intercalé dans le graphite réagit avec l'électrolyte et forme à son tour une couche SEI stable. Etant donné que cette réaction a lieu à des températures élevées, la diffusion n'est pas prise en compte et la vitesse de réaction sera liée uniquement à la variation de la valeur adimensionnelle de l'épaisseur de la couche de la SEI formée (t_{SEI}), ainsi qu'à celle de la quantité de lithium contenue dans l'électrode négative (c_{ne}). La vitesse de réaction est exprimée également par une loi d'Arrhenius :

$$\frac{dt_{SEI}}{dt} = -\frac{dc_{ne}}{dt} = -R_{ne} = -A_{ne} \exp\left[-\frac{t_{SEI}}{t_{SEI,ref}}\right] c_{ne}^{m_{ne}} \exp\left[-\frac{E_{a,ne}}{RT}\right] \quad (2.4)$$

où : R_{ne} est la vitesse de réaction (s^{-1}).

A_{ne} (s^{-1}) et $E_{a,ne}$ ($J\ mol^{-1}$) sont les paramètres cinétiques de la réaction, exprimant respectivement le facteur de réaction et l'énergie d'activation.

$c_{ne}^{m_{ne}}$ exprime la quantité adimensionnelle de lithium intercalé dans le graphite de l'électrode négative et m_{ne} est l'ordre de réaction.

Le taux de production de chaleur volumique ($J\ m^{-3}\ s^{-1}$) lors de cette réaction peut être exprimé avec la relation suivante :

$$\dot{Q}_{ne} = H_{ne} W_c R_{ne} \quad (2.5)$$

où H_{ne} représente la quantité de chaleur spécifique dégagée par gramme de carbone ($J\ g^{-1}$), et W_c la quantité volumique de carbone contenue dans l'électrode négative ($g\ m^{-3}$).

c. Chaleur dégagée lors de la réaction entre l'électrode positive et l'électrolyte :

La réaction entre l'électrode positive et l'électrolyte est décrite comme une réaction autocatalytique. La vitesse de cette réaction s'écrit donc en fonction du taux de conversion α . Elle est exprimée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = -R_{pe} = -A_{pe} \alpha^{m_{pe}^p} (1 - \alpha)^{m_{pe}^r} \exp\left[-\frac{E_{a,pe}}{RT}\right] \quad (2.6)$$

où : R_{pe} est la vitesse de réaction (s^{-1}).

A_{pe} (s^{-1}) et $E_{a,pe}$ ($J\ mol^{-1}$) sont les paramètres cinétiques de la réaction, exprimant respectivement le facteur de réaction et l'énergie d'activation.

α est le facteur de conversion de la réaction de l'électrode positive

m_{pe}^p et m_{pe}^r sont respectivement les ordres de réaction de la formation du produit catalytique issue de l'oxydation du solvant et celui de la dégradation de la matière active de la positive.

Le taux de production de chaleur volumique ($J\ m^{-3}\ s^{-1}$) lors de cette réaction peut être exprimé avec la relation suivante :

$$\dot{Q}_{pe} = H_{pe} W_p R_{pe} \quad (2.7)$$

où H_{pe} représente la quantité de chaleur spécifique dégagée par gramme de matière active ($J\ g^{-1}$), et W_p la quantité volumique de matière active que contient l'électrode positive ($g\ m^{-3}$).

d. Chaleur dégagée lors de la réaction de décomposition de l'électrolyte :

La modélisation de la décomposition de l'électrolyte consiste à évaluer la variation de la concentration adimensionnelle de l'électrolyte dont la vitesse est exprimée par la loi d'Arrhenius suivante :

$$\frac{dc_e}{dt} = -R_e = -A_e \exp\left[-\frac{E_{ae}}{RT}\right] c_e^{m_e} \quad (2.8)$$

où : R_e est la vitesse de réaction (s^{-1}).

A_e (s^{-1}) et E_{ae} ($J \text{ mol}^{-1}$) sont les paramètres cinétiques de la réaction, exprimant respectivement le facteur de réaction et l'énergie d'activation.

$c_e^{m_e}$ exprime la concentration adimensionnelle de l'électrolyte et m_e est l'ordre de réaction.

Le taux de production de chaleur volumique ($J \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$) lors de cette réaction peut être exprimé avec la relation suivante :

$$\dot{Q}_e = H_e W_e R_e \quad (2.9)$$

où H_e représente la quantité de chaleur spécifique dégagée par gramme d'électrolyte ($J \text{ g}^{-1}$), et W_e la quantité volumique de l'électrolyte (g m^{-3}).

Les valeurs des paramètres cinétiques de ces réactions de dégradation ont été extraites des travaux expérimentaux effectués dans le cadre de cette thèse avec les cellules étudiées.

1.1.2 Modèle thermique 3D

Le modèle thermique est tridimensionnel. Il utilise les propriétés thermiques globales de la cellule. La source de chaleur locale dans les conditions thermiques abusives $\dot{Q}_{abuse}$ est importée du sous-modèle chimique de l'emballage thermique, et la dissipation de la chaleur du cœur jusqu'à la peau de la cellule est modélisée par le terme de conduction. Le bilan thermique au sein de la cellule est exprimé par l'équation suivante où la conductivité thermique k est un vecteur à 3 composantes pour prendre en compte l'anisotropie de la température dans la cellule :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{abuse} + k_r \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + k_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (2.10)$$

Les conditions limites selon les 3 directions de l'espace (n) sont représentées par la relation ci-dessous où les transferts de chaleur par convection et par radiation sont estimés par le biais d'un seul coefficient équivalent h_{eq} :

$$-k_n \frac{\partial T}{\partial n} = h_c(T_s - T_{amb}) + \varepsilon \sigma(T_s^4 - T_{amb}^4) \simeq h_{eq}(T_s - T_{amb}) \quad (2.11)$$

Les valeurs des paramètres thermiques globaux de ce modèle (C_p , λ_r , λ_z , h_{eq}) ont été estimées dans le cadre de cette thèse pour les cellules étudiées.

1.1.3 Modèle statique du vieillissement

Le modèle statique du vieillissement utilisé s'appuie sur le modèle électrochimique simplifié développé au sein d'IFPEN [PRA12a], [PRA13], [EDO15b]. Dans cette approche simplifiée, la batterie Li-ion est modélisée comme une superposition des trois milieux poreux solides que représentent l'électrode négative, le séparateur et l'électrode positive. Un modèle de vieillissement a été intégré à ce modèle, dans lequel la perte de lithium cyclable par la formation et l'épaississement de la couche SEI est considérée comme étant le mécanisme prépondérant dans la première phase de perte de capacité de la cellule. Cette croissance de couche est traduite par un mécanisme de réduction du

solvant (S) à la surface des particules de matière active de l'électrode négative, mécanisme simplifié selon l'équation de réaction suivante :



À partir de cette équation on peut exprimer le nombre de moles de la SEI formée en fonction de la perte de capacité de la cellule C en coulomb (C) avec la loi de Faraday :

$$n_{SEI} = C \cdot \frac{1}{2F} \quad (2.13)$$

La variation du nombre de mole de la couche de SEI est exprimée avec la relation :

$$dn_{SEI} = dC \cdot \frac{1}{2F} \quad (2.14)$$

On peut déduire la variation du volume de la SEI formée, ce qui nous donne :

$$dV_{SEI} = \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI}} \cdot dC \cdot \frac{1}{2F}$$

Enfin, pour estimer la croissance de l'épaisseur (δ_{SEI}) de la SEI correspondante, on part de l'hypothèse que le rayon de la particule de graphite (matière active de l'électrode négative) est très grand devant celui de la SEI formée. Ainsi l'équation sera réduite à :

$$d\delta_{SEI} = \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI} \cdot S_n} \cdot dC \cdot \frac{1}{2F} \quad (2.15)$$

Ensuite l'équation (2.16) sera intégrée entre t_0 (état initial) et t (après vieillissement)

$$\int_{\delta_0}^{\delta} d\delta_{SEI} = \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI} \cdot S_n} \int_{C_0}^C dC \cdot \frac{1}{2F} \quad (2.16)$$

Après intégration on aura la relation qui donne la croissance de la couche de SEI correspondant à la perte de capacité C_{loss} que la cellule a subie pendant le vieillissement calendaire.

$$\Delta\delta_{SEI} \approx \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI} \cdot S_n} C_{loss} \frac{1}{2F} \quad (2.17)$$

La perte de capacité liée à la croissance de la SEI à l'interface de l'électrode négative sera déterminée dans le cadre de la thèse grâce à des tests de vieillissement calendaire accéléré.

1.2 Modélisation de l'emballlement thermique à l'échelle du module

Afin de développer un modèle prédictif multi-échelle, il faut prendre en considération la propagation de l'emballlement thermique d'une cellule à ses voisines dans le module. Pour cela, un bloc relatif aux échanges thermiques entre la cellule emballée et ses voisines a été intégré au modèle 3D thermique. (cf. Figure 2.2.).

Le terme lié aux échanges thermiques entre la cellule emballée et ses cellules voisines est donné par la relation suivante, qui traduit les conditions aux limites de la cellule emballée :

$$-k_n \frac{\partial T}{\partial n} = h_{eq}(T_{s,j} - T_{amb}) + \sum_{k=1}^n Q_{jk} \quad (2.18)$$

où le terme $\sum_{k=1}^n Q_{jk}$ exprime la somme des échanges entre la cellule emballée (j) et ses n voisines selon la relation suivante :

$$Q_{jk} = Q_{jk,radiation} + Q_{jk,conduction-air} + Q_{jk,conduction-connector} \quad (2.19)$$

Les termes exprimant les transferts de chaleur par radiation entre 2 cellules, par conduction de l'air autour des cellules et par conduction à travers les languettes métalliques reliant les cellules, sont donnés dans le tableau 1.6 du chapitre 1 de ce manuscrit.

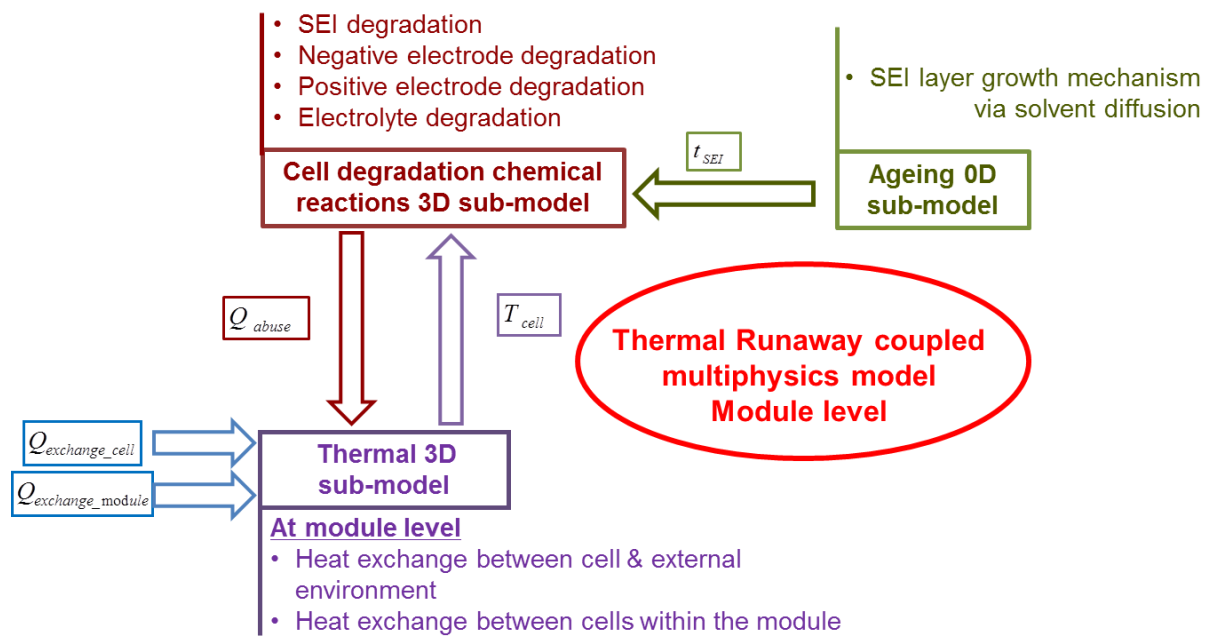


Figure 2.2. Modélisation de l'emballage thermique à l'échelle module

2 Stratégie expérimentale de la thèse

Après avoir présenté notre stratégie de modélisation de l'emballage thermique à travers les différents sous-modèles qui le constituent, nous allons exposer dans cette deuxième partie les travaux expérimentaux qui ont servi à la calibration et à la validation de nos sous-modèles. Les campagnes expérimentales sont présentées dans le Tableau 2.1 en fonction des sous-modèles testés.

Tableau 2.1. Campagnes expérimentales

Sous-modèle	Sous-modèle de vieillissement	Sous-modèle chimique de l'emballage	Sous-modèle thermique
Campagnes expérimentales	Caractérisation de l'état initial des cellules Vieillissement des cellules Check-up de contrôle	Essais de calibration dans le BTC Essais de validation dans le four	Caractérisation des propriétés thermiques des cellules

Tout d'abord nous présenterons les cellules sélectionnées dans le cadre de notre étude. Ensuite, nous exposerons les protocoles de caractérisation électrique des cellules ainsi que les conditions de vieillissement appliquées dans le cadre du paramétrage du modèle statique du vieillissement. Puis la méthode de caractérisation thermique des cellules adaptée pour calibrer le modèle thermique sera présentée. Le matériel et la méthode utilisés lors des essais thermiques abusifs pour calibrer le modèle chimique de l'emballage thermique seront également décrits. Enfin, nous aborderons les essais classiques dans un four qui serviront à la validation de notre modèle.

2.1 Choix des cellules/modules pour cette étude

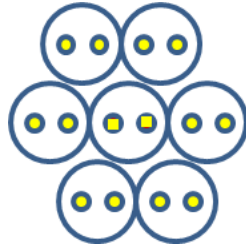
Dès le début de la thèse, deux chimies Li-ion ont été potentiellement identifiées : d'abord la chimie LFP/C, reconnue depuis longtemps pour sa bonne stabilité thermique (dite sécuritaire), ensuite la chimie NMC/C, plus réactive, pour comparaison. Ce choix s'est orienté aussi pour des raisons historiques liées aux travaux précédents, notamment les travaux de modélisation développés à IFPEN [PRA12b], [EDO15a].

Un inventaire des cellules disponibles à l'IFPEN a été réalisé au début de la thèse. Les différents lots de cellules ont été identifiés et classés selon la chimie, le fournisseur, le typage (énergie/puissance), la capacité, la géométrie, les données disponibles sur leurs états. Notre choix s'est porté sur les cellules présentées dans le Tableau 2.2.

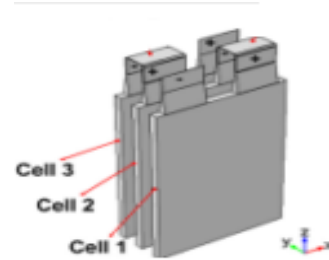
Tableau 2.2 : Cellules choisies pour cette étude

LFP/C		NMC/C
		
A123s (2,3 Ah) Cylindrique	LifeBatt (15 Ah) Cylindrique	PurePower HE (30 Ah) Prismatique de type sachet

Les modules de batteries les plus communs sont constitués soit de cellules cylindriques (A123s, LifeBatt), soit de cellules prismatiques (PurePower). Nous avons orienté notre choix du design des modules à étudier vers les configurations suivantes, où les modules de cellules cylindriques sont constitués de 7 cellules et les modules de cellules prismatiques sont constitués de 3 cellules, les cellules étant branchées en série dans les deux cas.



Configuration du module avec 7 cellules cylindriques en série



Configuration du module avec 3 cellules de type sachet en série

Figure 2.3. Configurations des modules choisies

Pour mener les différentes campagnes expérimentales de la thèse, un nombre important de cellules était nécessaire comme le montre le Tableau 2.3 qui donne la répartition du nombre de cellules en fonction des différentes chimies, pour un total de 173 cellules. Comme pour les modules neufs, les modules vieillis comportent 7 cellules pour les batteries A123s et LifeBatt et 3 cellules pour les batteries PurePower afin d'avoir le même paramètre de configuration géométrique dans les deux cas. Ceci facilitera l'interprétation des résultats sur l'influence du vieillissement dans le cadre de nos essais de validation.

Tableau 2.3. Récapitulatif des cellules dédiées aux travaux de la thèse

Technologies	Cellules neuves		Cellules vieilles		Nb total de cellules
	Isolées	En module	Isolées	En module	
A123s (2,3 Ah)	6	21	12	28	67
LifeBatt (15 Ah)	6	21	12	28	67
PurePower (30 Ah)	6	9	12	12	39
TOTAL					173

2.2 Paramétrage du modèle statique du vieillissement calendaire

Il est nécessaire de paramétrer le modèle statique du vieillissement pour les cellules choisies. Etant donné que notre modèle du vieillissement prend en considération uniquement la croissance de la couche de la couche SEI, la détermination de ce paramètre est lié à la perte de capacité irréversible dans la cellule. En s'appuyant sur les travaux sur le vieillissement des batteries Li-ion, on peut considérer que le vieillissement calendaire est celui qui provoque la croissance de la couche SEI. Nous présentons dans ce qui suit les conditions du vieillissement calendaire choisies pour notre étude ainsi que les protocoles de contrôle (check-up) qui permettront de caractériser l'état des cellules et d'identifier leur niveau de vieillissement.

a. Protocole de vieillissement des cellules

Comme il a été expliqué dans le chapitre 1, le vieillissement des cellules s'opère selon plusieurs mécanismes alors que, dans le cadre de notre étude, le mécanisme modélisé est celui de la croissance de la SEI. Pour que ce mécanisme soit prépondérant par rapport aux autres, la cellule doit subir un vieillissement accéléré calendaire (sans sollicitation de courant). Celui-ci dépend du temps, de la température et de l'état de charge de stockage des batteries. Le protocole du vieillissement accéléré appliqué, qui s'inspire des travaux du projet Simcal [DEL13], est le suivant :

- une température constante fixée à 60°C correspondant à la température de consigne de l'enceinte de chauffage.
- 1 seul état de charge (SOC), choisi à 100 %, car ce SOC a été identifié comme étant le plus efficace pour accélérer le vieillissement lors des travaux effectués précédemment [DEL13].
- l'objectif est d'atteindre 2 niveaux de perte de capacité, d'environ 10 % et 30 % par rapport à la capacité initiale.

Ces conditions de vieillissement ont été appliquées pour les 3 technologies choisies dans le cadre de notre étude. Des check-up (CU) mensuels au cours de la période de vieillissement ont été effectués pour caractériser l'état de dégradation des cellules à 10 % de perte de capacité, et à 30% de perte de capacité. Il s'agit de tests électriques qui permettent la détermination de la capacité et la résistance des cellules au cours du vieillissement.

b. Tests de d'état des cellules : caractérisation des propriétés électriques des cellules

Le protocole de caractérisation électrique des cellules est issu des travaux effectués en particulier à IFPEN et dans le cadre du projet Simcal [DEL13]. Dans un premier temps, ces tests ont permis de qualifier l'état initial des cellules et d'écarter les éléments défectueux avant tout vieillissement. Ces tests électriques, effectués par la suite lors de check-up réguliers, ont permis de mesurer la stabilité des performances des éléments pendant leur vieillissement.

La figure ci-dessous illustre un test électrique type montrant les grandeurs courant-tension mesurées lors d'un check-up d'un élément A123s (2,3 Ah).

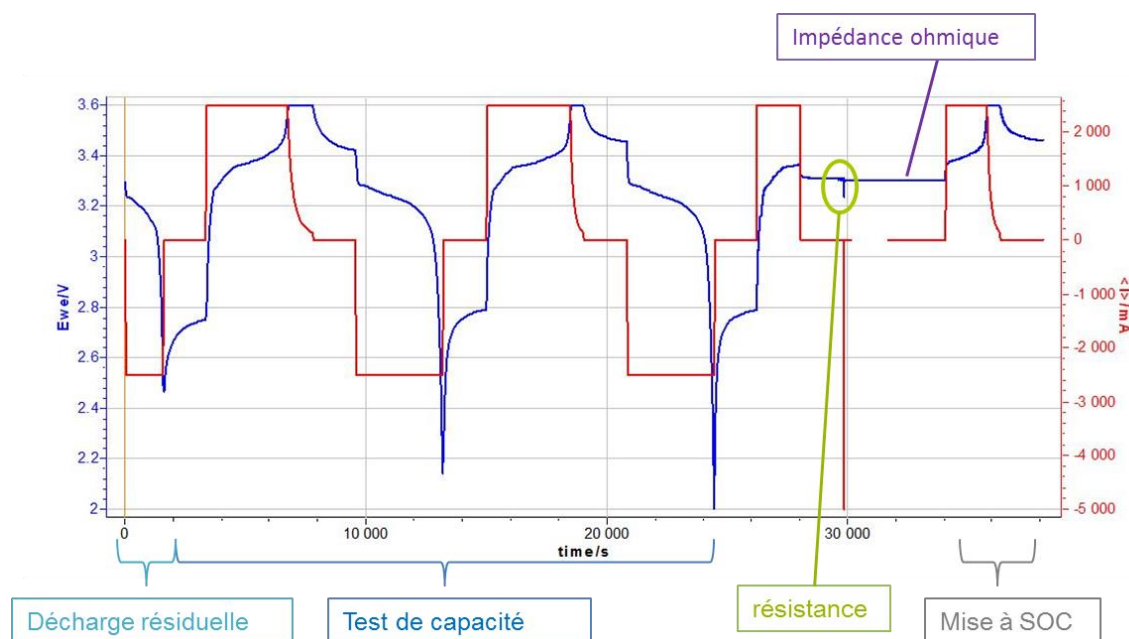


Figure 2.4. Protocole de caractérisation des cellules : Simulation via le logiciel EC-Lab- exemple d'une cellule A123s

A partir de ce check up, les propriétés électriques déterminées sont la capacité de la cellule, sa résistance interne et son impédance ohmique :

- la capacité

La technique la plus utilisée pour déterminer la capacité d'une cellule est la chronopotentiométrie à courant constant (CC) qui consiste à mesurer la variation de potentiel en appliquant un courant (négatif pour décharger la cellule, positif pour la charger) jusqu'à atteindre une valeur limite de tension (généralement la limite basse de la cellule pour la décharge et la limite haute pour la charge). Il est commun de faire suivre cette mesure par une chronoampérométrie (CV), où l'on fixe un potentiel (correspondant à la limite de tension du CC précédent) et l'on mesure la variation d'intensité jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur seuil. Ce protocole (CC-CV) permet un contrôle plus fin de la charge/décharge jusqu'à la pleine charge.

Dans le cadre de notre projet, comme illustré dans la Figure 2.4, 2 cycles à 25°C ont été réalisés. La cellule est mise en condition opératoire à travers le 1^{er} cycle. Le 2^{ème} cycle est censé assurer un état stable de la cellule. La capacité est donc mesurée à la fin du 2^{ème} cycle. Le protocole de cyclage appliqué est le suivant :

- charge : CC-CV à 1C (se référant toujours à la capacité nominale) jusqu'à une tension de floating spécifiée pour chaque technologie dans le tableau ci-dessous. A partir de cette tension, l'élément continue à se charger en régulation de tension jusqu'à ce que le courant diminue en dessous du seuil d'arrêt de la charge, fixé ici à C/20 comme il est spécifié dans le tableau ci-dessous ;

- décharge : courant constant à 1C jusqu'à une tension de fin de décharge spécifiée dans le tableau ci-dessous.

Le tableau ci-dessous présente les critères de fin de charge et de fin de décharge utilisés pour cette phase, mais également lors de l'ensemble des tests électriques réalisés au cours du projet à l'échelle de la cellule.

Tableau 2.4 : Caractéristiques et critères de fin de charge/décharge des éléments testés

Fournisseurs	Chimie	Capacité nominale (Ah)	Tension de floating (V)	Courant de fin de charge (A)	Tension de fin de décharge (V)
A123s	LFP/C	2,3	3,60	0,115	2
LifeBatt	LFP/C	15	3,65	0,750	2
PurePower	NMC/C	30	4.2	1,50	3

- la résistance interne

Pour le calcul de la résistance interne, des tests HPPC (Hybrid Pulse Power Characterization), décrits dans le rapport « Freedom CAR Battery Test Manual for Power-Assist Hybrid Electric Vehicles ». [FRE03], ont été effectués. Dans ces tests, différents profils de charge/décharge comprenant des sauts de courant positifs et des sauts de courant négatifs sont appliqués afin de calculer les résistances internes en charge et en décharge de la cellule. Dans le cas de notre étude, on a choisi de caractériser la résistance de l'élément avec un saut de courant d'une seconde en décharge à 2C (après une charge à 50% de SOC).

- l'impédance ohmique

L'impédance ohmique est mesurée classiquement par spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette technique consiste à mesurer la fonction de transfert reliant la réponse en

tension de la cellule traversée par un courant alternatif de faible amplitude dans une certaine gamme de fréquences. Dans notre étude l'impédance a été déterminée à 50 % de SOC.

Enfin le protocole se conclut par une mise à 100 % du SOC de la cellule avant la poursuite du vieillissement. Le protocole de caractérisation détaillé ci-dessus est le même, quelle que soit la technologie considérée. Les check-up des cellules A123s (2,3Ah) ont été effectués à l'aide de potentiostats Biologic possédant un amplificateur de courant à 5 ou 20 A et une bonne précision de mesure ($\pm 0,010$ A et $\pm 0,023$ A, respectivement pour des courants de 5 A et 20 A). Cependant, du fait des forts courants mis en jeu lors du cyclage des cellules LifeBatt (15 Ah) & PurePower (30 Ah) de forte capacité, leurs check-up ont dû être réalisés sur des bancs de batteries Digatron capables de générer des courants de plus forte intensité.

2.2.1 Calibration du modèle thermique

Les propriétés thermiques à déterminer pour calibrer le modèle thermique sont les suivantes :

- C_p , capacité thermique ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)
- k , conductivité thermique, vecteur à deux dimensions ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)
- h , coefficient de transfert thermique ($W\ m^{-2}\ K^{-1}$)

Les différentes méthodes pour déterminer ces paramètres thermiques ont été présentées dans le premier chapitre de ce manuscrit (cf. § 5.1). Dans le cadre de notre étude, nous avons effectué un ajustement des paramètres thermiques d'un modèle 3D thermique simple du logiciel COMSOL sur des mesures expérimentales obtenues sur une cellule. Le modèle thermique implémenté sur COMSOL est exprimé par l'équation suivante :

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(k \cdot \nabla T) + \dot{Q}_{\text{génération}} \quad (2.20)$$

où les paramètres thermiques C_p , k et h sont les paramètres constants du modèle.

Le modèle a été calibré grâce à des données expérimentales obtenues dans des conditions quasi-adiabatiques dans l'ARC-IFPEN. Les paramètres d'entrée à mesurer expérimentalement (Figure 2.5) sont les suivants :

- la température : elle a été mesurée avec des thermocouples de type K disposés à différents endroits :

- dans l'enceinte de l'ARC pour mesurer la température dans l'environnement de la cellule (T_{ext}).
- à la surface des bords haut et bas de la cellule pour mesurer les températures T_{haut} , et T_{bas} .
- à la surface latérale de la cellule pour déterminer la température T_c .

ce qui correspond aux conditions limites suivantes :

$$T_{haut}(t) = T(t, r, z = L) \quad (2.21)$$

$$T_{bas} = T(t, r, z = 0) \quad (2.22)$$

$$-k \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = h_{eq} (T(t, R, z) - T_{ext}) \quad (2.23)$$

- le flux de chaleur : on a appliqué un courant carré rapide de fréquence 1 Hz et d'une amplitude de 30 A. Ce profil de courant permet d'estimer la chaleur irréversible générée au sein de la cellule et de négliger la chaleur réversible. Ainsi, la chaleur générée est déterminée à partir de l'équation de flux suivante, où V est la tension de cellule et U la tension en circuit ouvert, et v est le volume total de la cellule :

$$\dot{Q}_{\text{génération}} = \frac{1}{V} (V - U) I \quad (2.24)$$

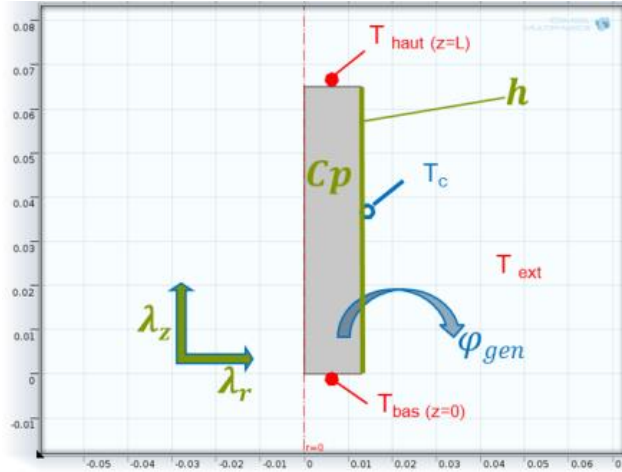


Figure 2.5. Paramètres du modèle thermique de la cellule

En ajustant les températures mesurées de la cellule avec les données de la simulation, on peut alors déterminer les valeurs des paramètres thermiques C_p , k et h (paramètres constants).

2.2.2 Calibration du modèle de l'emballlement

Les tests de calibration de l'emballlement thermique sont effectués en conditions thermiques abusives dans la plateforme STEEVE à l'INERIS qui est dédiée aux tests de sécurité des batteries. Parmi les tests disponibles dans cette plateforme, nous avons choisi d'utiliser le BTC (Battery Testing Calorimeter). Les données exploitées à partir des tests dans le BTC ont pour but d'extraire certains paramètres nécessaires pour la calibration de notre modèle à l'échelle cellule. Parmi ces paramètres, nous pouvons citer la température seuil des réactions de dégradation exothermiques, les paramètres cinétiques, la chaleur dégagée lors de chacune des réactions, et la température de départ de l'emballlement thermique.

a. Présentation du BTC

Le BTC est un outil calorimétrique destinée à tester des batteries qui peuvent avoir une taille très variable. La Figure 2.6 représente un prototype fabriqué par HEL pour INERIS et utilisé dans le cadre de notre étude expérimentale. Comme on peut le voir sur cette figure, l'enceinte de ce dispositif a une forme cylindrique (35 cm de diamètre et 32,5 cm de hauteur). La chauffe est assurée au niveau de tous les côtés de l'enceinte (inférieur et latéral) ainsi qu'au niveau du couvercle supérieur. L'enceinte du BTC dispose également de plusieurs orifices permettant de relier les différents connecteurs de la batterie à tester. Le BTC a la particularité de s'auto-calibrer à chaque essai en fonction de la température ambiante externe. Cette calibration permet d'assurer au mieux les conditions pseudo-adiabatiques au sein de l'appareil.

Durant les expériences effectuées dans le BTC, la température de la cellule et la pression dans l'enceinte fermée sont mesurées en continu. Le système du BTC dispose de 7 programmes différents présentés dans le Tableau 2.5.



Figure 2.6. BTC à INERIS

Tableau 2.5 : Les différents programmes dont dispose le BTC

Programmes	Description
Adiabatic	nécessite l'identification des paramètres de l'étape de calibration du système pour assurer au mieux les conditions d'adiabaticité
Isotherm	applique une fonction de chauffe/refroidissement dans le but de maintenir une température constante durant le test
Ramp test	il suffit d'indiquer le pas de la rampe (en °C/min) pour que ce programme effectue un chauffage entre une température initiale et une température finale en assurant une vitesse de chauffe constante. Ce programme ne tient pas compte de la calibration du système
Heat /Wait/ Search	le chauffage se fait suivant des rampes successives séparées par des pauses. Durant ces pauses et grâce à la bonne sensibilité du système (0,02°C/min), la recherche des exothermies s'effectue. Une fois l'exothermie détectée (température de surface augmentant de plus de 0,02°C/min), le chauffage s'arrête, permettant ainsi l'auto échauffement de la cellule dans des conditions pseudo-adiabatiques. Entre 2 exothermies le programme applique une étape d'ajustement des paramètres suivie d'une étape de calibration intermédiaire
Heat / Wait/ Search single exotherm	le même principe que le Heat / Wait/ Search est appliqué, sauf que le fonctionnement du programme est limité à la première exothermie détectée lors du test
SAE Multi Ramp test	la même méthode de chauffage du programme

	H.W.S décrit ci-dessus est appliquée, sauf qu'entre 2 exothermies aucune étape intermédiaire n'est requise. Dans ce cas le système reprend tout simplement la loi de chauffe à partir du palier suivant.
SAE Single Ramp test	le même principe du SAE Multi Ramp test est appliqué, sauf que le fonctionnement du programme est limité à une seule rampe de chauffage.

b. Objectif du test

Cet essai vise à évaluer les effets thermiques et mécaniques obtenus en cas d'exposition accidentelle d'une cellule à une température plus élevée que la température maximale recommandée par le constructeur. Lors de cet essai, la cellule va subir une sollicitation thermique et, en fonction de sa réponse, on peut déterminer sa température maximale de stabilité et la température à partir de laquelle un emballement thermique a lieu. Ainsi les démarrages des réactions exothermiques et de l'emballement thermique au sein de la cellule pourront être identifiés. À partir de ces mesures on peut également estimer la quantité de chaleur dissipée par la cellule lors de l'emballement thermique.

c. Dispositif expérimental

Comme l'illustre la Figure 2.7 pour la cellule cylindrique LifeBatt, la cellule testée est positionnée et maintenue mécaniquement au milieu de l'enceinte du BTC. Deux thermocouples sont positionnés de part et d'autre de la cellule (un du côté de l'électrode négative et l'autre du côté de l'électrode positive) pour suivre les températures T_{haut} et T_{bas} à la surface de la cellule au cours de l'essai. La cellule est ensuite recouverte avec une feuille d'aluminium afin d'assurer une bonne diffusion de la chaleur ; elle est enfin entourée par un cordon chauffant de résistance 11Ω et de longueur 1 m. Celui-ci est maintenu fermement sur la surface de la cellule grâce à un film collant en aluminium. Les différentes sondes de température sont positionnées pour suivre l'évolution de la température dans l'enceinte du BTC.

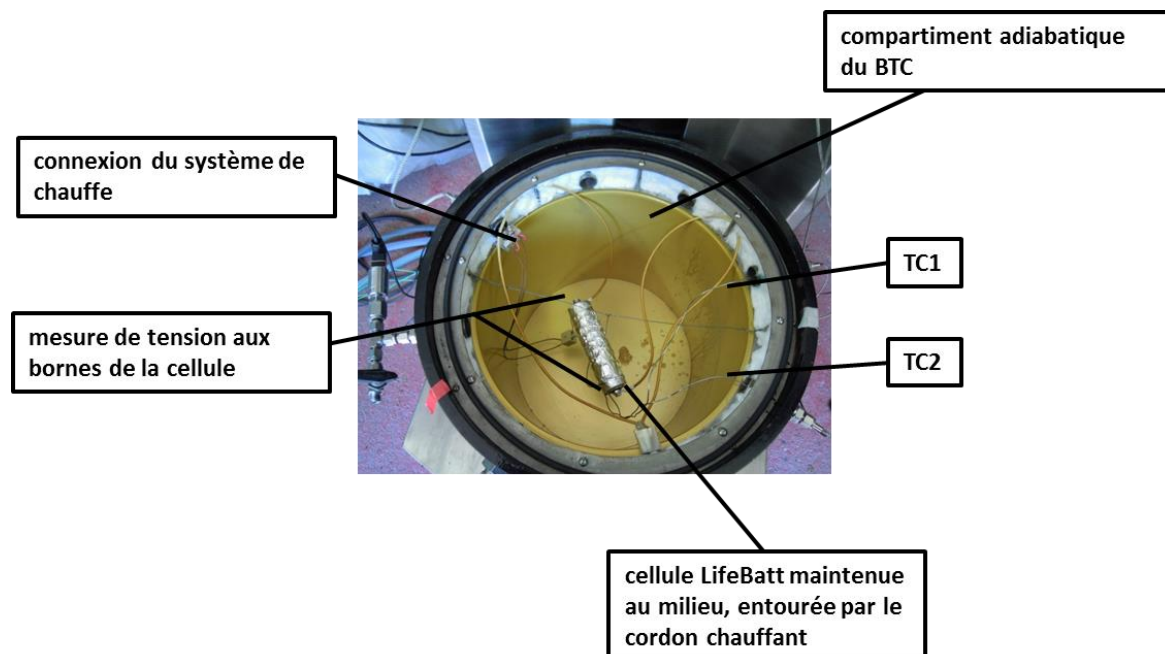


Figure 2.7. Dispositif expérimental dans le BTC

d. Protocole

Le principe général du test se base sur l'échauffement de la cellule dans des conditions adiabatiques. Une étape de calibration du programme est requise au début de chaque test pendant une durée recommandée de 90 min. Ensuite, la température de consigne est augmentée par palier de 5°C avec une rampe de température de 5°C/min. Chaque palier de température est maintenu pendant 30 minutes dès lors que la température de surface de la cellule est égale à la température de consigne (cf. Figure 2.8). La température de consigne maximum recommandée par le constructeur est 250°C. Si une exothermie est détectée par le programme (cf. Figure 2.8), le système de chauffe du BTC s'arrête pour laisser la cellule réagir sans contrainte supplémentaire (auto-échauffement). Dès que la vitesse de l'auto échauffement de la cellule baisse, le système reprend en main l'échauffement par palier. Dès que la température de la cellule dépasse 350°C et/ou la pression dépasse 3,5 bars, la soupape du BTC s'ouvre pour le refroidissement.

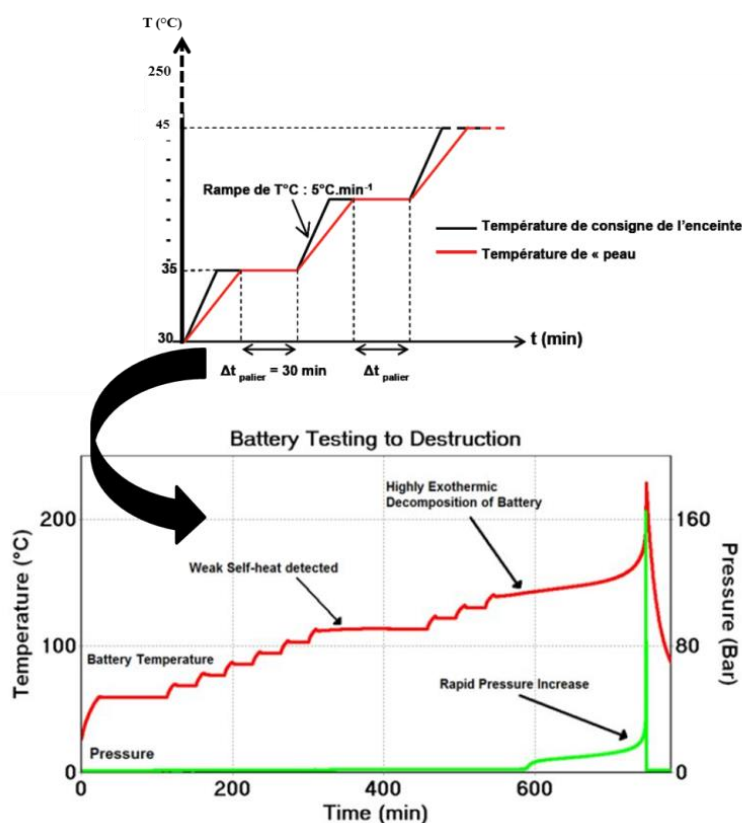
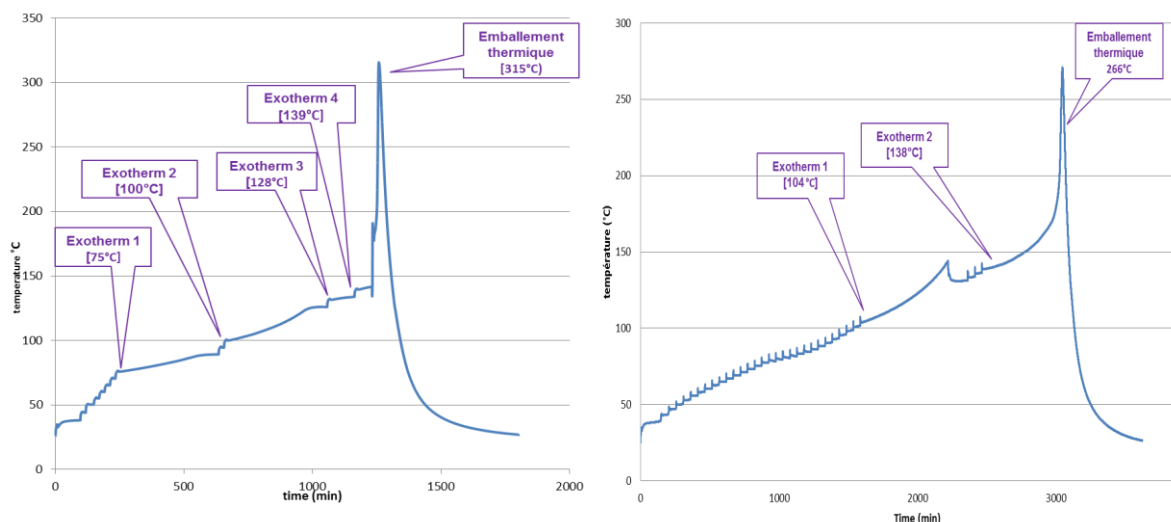


Figure 2.8. Protocole de l'essai dans le BTC [HEL12]

Dans le cadre de notre étude de calibration, le but des essais dans le BTC est l'identification des différentes réactions exothermiques qui ont lieu au sein de la cellule lors de l'emballement thermique. Les programmes recommandés par le fabricant du BTC sont le "Heat.Wait.Search test" et le "SAE Multi Ramp test". Ces 2 programmes ont été appliqués respectivement sur les cellules LifeBatt BAT317 et BAT318, la Figure 2.9 présentant l'évolution de la température à la surface de chacune de ces cellules.



a) "SAE multi ramp test" sur BAT317

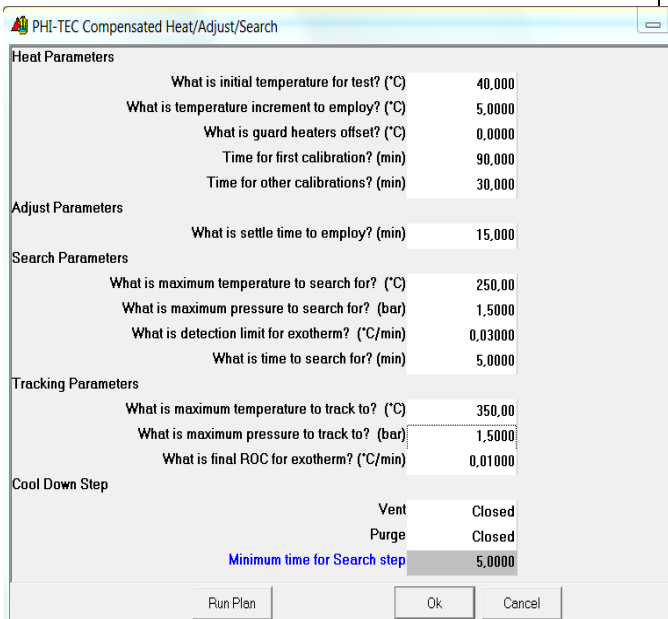
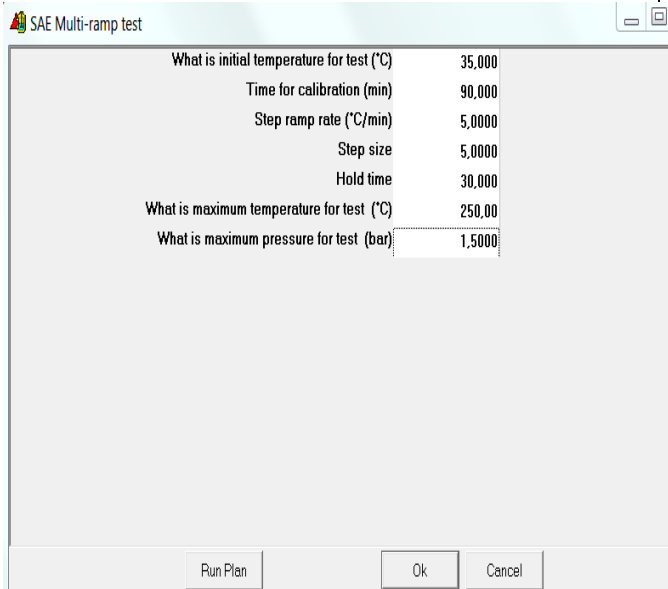
b) "HWS test" sur BAT318

Figure 2.9. Comparaison entre les programmes du BTC

Le Tableau 2.6 rassemble les résultats obtenus lors des essais avec ces 2 programmes. Le programme le plus approprié pour notre étude expérimentale est le "SAE Multi Ramp test" avec lequel la cellule semble mieux réagir car elle ne subit pas de contraintes de contrôle sur son auto-échauffement. En effet, après une exothermie, le programme de chauffe du "SAE Multi Ramp test" incite le système à se caler sur la température maximum atteinte lors de l'auto-échauffement de la cellule. La poursuite de la loi de chauffe se fait ensuite à partir du palier de température supérieur. Par contre, le "HWS test" impose une étape d'ajustement suivie d'une calibration des paramètres, ce qui a tendance à freiner l'auto-échauffement de la cellule. Ainsi, après une exothermie, le système tente de ramener la température de la cellule atteinte lors de son auto-échauffement à la rampe la plus proche afin de poursuivre sa loi de chauffe. De plus, la cellule subit une baisse de température avant d'entamer le palier suivant. Enfin, le test "HWS" nécessite beaucoup plus de temps d'essai.

Les 4 réactions exothermiques mentionnées dans notre modèle de l'emballement thermique à l'échelle de la cellule ont été identifiées au cours du "SAE Multi Ramp test". Ce test sera donc appliqué pour la suite des tests consacrés à la calibration du modèle chimique de l'emballement thermique.

Tableau 2.6 : Méthodes de chauffe potentielles pour notre étude

Programmes	Protocole appliqué	Observations
Heat Wait Search (Bat318)	 PHI-TEC Compensated Heat/Adjust/Search Heat Parameters - What is initial temperature for test? (°C): 40,000 - What is temperature increment to employ? (°C): 5,0000 - What is guard heaters offset? (°C): 0,0000 - Time for first calibration? (min): 90,000 - Time for other calibrations? (min): 30,000 Adjust Parameters - What is settle time to employ? (min): 15,000 Search Parameters - What is maximum temperature to search for? (°C): 250,00 - What is maximum pressure to search for? (bar): 1,5000 - What is detection limit for exotherm? (°C/min): 0,03000 - What is time to search for? (min): 5,0000 Tracking Parameters - What is maximum temperature to track to? (°C): 350,00 - What is maximum pressure to track to? (bar): 1,5000 - What is final ROC for exotherm? (°C/min): 0,01000 Cool Down Step - Vent: Closed - Purge: Closed - Minimum time for Search step: 5,0000 Run Plan Ok Cancel	- Seulement 2 exothermies ont été détectées. - La température maximum atteinte lors de l’emballement thermique était en dessous de 300°C - Emballement thermique survenu au bout de 50 heures d’essai - Durée totale de l’essai : environ 60 heures
SAE Multi Ramp test (Bat317)	 SAE Multi-ramp test - What is initial temperature for test (°C): 35,000 - Time for calibration (min): 90,000 - Step ramp rate (°C/min): 5,0000 - Step size: 5,0000 - Hold time: 30,000 - What is maximum temperature for test (°C): 250,00 - What is maximum pressure for test (bar): 1,5000 Run Plan Ok Cancel	- 4 exothermies ont été détectées. - Les rampes sont plus lisses, et les "overshots" observés lors du test (H.W.S) sont moins marqués. - La température maximum lors de l’emballement thermique a dépassé 300°C - Emballement thermique survenu au bout de 21 heures d’essai - Durée totale de l’essai : environ 30 heures

2.3 Validation du modèle de l'emballement thermique à l'échelle de la cellule puis du module

Après avoir calibré le modèle de l'emballement thermique avec les essais dans le BTC pour les technologies étudiées, il est nécessaire de le valider au moyen de nouveaux essais. A l'échelle de la cellule, ce sont les essais au four qui seront utilisés, à la fois pour les cellules neuves et les cellules vieilles, afin de valider l'étude de l'influence du phénomène du vieillissement sur l'emballement thermique. A l'échelle des modules, pour valider le modèle de la propagation de l'emballement thermique, deux façons de déclencher l'emballement d'une des cellules du module ont été retenues, la surcharge et la surchauffe.

2.3.1 Test au four à l'échelle de la cellule

Des tests au four ont été effectués dans la plateforme STEEVE à INERIS pour valider le modèle de l'emballement thermique à l'échelle de la cellule. Cet essai classique est très fréquemment rapporté dans la littérature, notamment dans les essais thermiques abusifs [KIM07], [SPO07], [GUO13], [GUO10], [HAT01], [LOP15]. Pour ces tests nous avons utilisé une étuve de chez « France Etuves » dont la référence est : XL 1000. L'étuve est munie d'un programme spécifique de chauffe conçu pour cette étude. La cellule testée est installée au sein de l'étuve dans un bac de rétention (un exemple du dispositif expérimental est illustré dans la Figure 2.10). La cellule est donc chauffée par l'air ambiant au sein de l'étuve. Lors de l'essai, la tension et la température de surface de la cellule sont suivies en continu grâce à 5 thermocouples de type K répartis sur la surface de la cellule de la manière suivante : 1 thermocouple du côté de la borne négative, 1 thermocouple du côté de la borne positive, 1 thermocouple en dessous de la cellule et 2 autres thermocouples positionnés au milieu du corps de la cellule. Un extincteur d'eau est également installé dans l'étuve pour arrêter le départ éventuel d'un feu lors de l'essai. Un enregistrement vidéo est programmé afin de visionner le déroulement de l'essai.



Figure 2.10. Dispositif expérimental d'un test d'une cellule A123s dans l'étuve

Le protocole appliqué lors de ces essais est présenté dans la Figure 2.11. Sachant que la régulation de la consigne se fait sur la température de surface de la cellule, les étapes du protocole opératoire sont les suivantes :

1. l'étuve est préchauffée jusqu'à 35°C ; cette température est maintenue pendant 60 minutes.
2. une rampe est appliquée jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min.

3. dès que la température de la cellule atteint 200°C, une période de stabilisation de 120 minutes est requise ; ce temps est nécessaire pour s'assurer que la réaction de la cellule est complète.
4. Après cette période, l'étuve arrête de chauffer et la température de la cellule chute.

La consigne utilisée dans ce protocole sera appliquée comme entrée de notre modèle de l'emballage. Les simulations seront ensuite comparées avec l'évolution de la température de la cellule testée. Ainsi, le niveau de prédiction du modèle sera évalué par le niveau de correspondance entre les simulations du départ de l'emballage et l'évolution de la température enregistrée pendant ces essais au four.

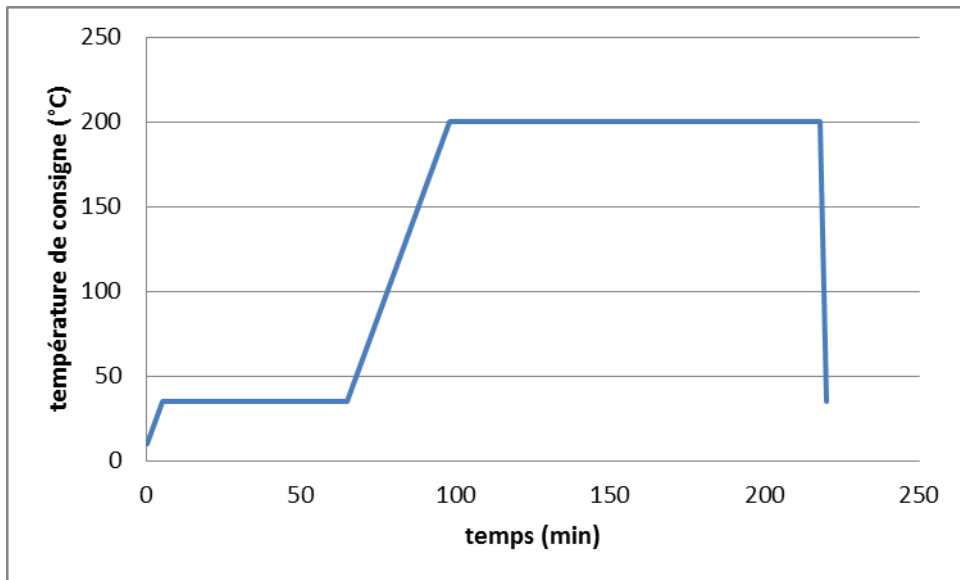
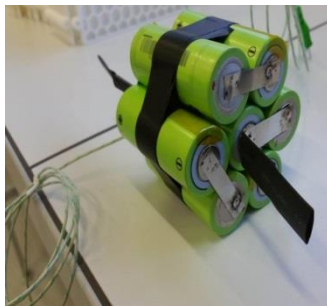


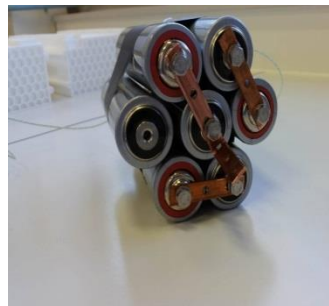
Figure 2.11. Protocole du test au four

2.3.2 Test de propagation au sein du module

Après avoir validé le modèle de l'emballage thermique au niveau de la cellule, il s'agira de valider le modèle à l'échelle du module. La mise à l'échelle consiste à modéliser la propagation de l'emballage d'une cellule à ses voisines au sein du module. Le travail nécessite alors le montage de différents modules avec des cellules issues des 3 technologies choisies, comme illustré dans la Figure 2.12.



A123s (7 cellules)



LifeBatt (7 cellules)



PurePower (3cellules)

Figure 2.12. Construction des modules

Pour valider le modèle de propagation, il est nécessaire d'appliquer des conditions prenant en compte les échanges thermiques du module avec son environnement, en plus des échanges thermiques entre les cellules voisines qui constituent ce module. Pour provoquer l'emballage thermique d'une des cellules du module, deux méthodes d'activation différentes ont été utilisées :

e. une surchauffe

Un élément chauffant sera la source d'activation de l'emballement d'une des cellules du module. Pour nos essais, nous avons utilisé 2 films adhésifs chauffants de référence KHLV-202/5, avec 20 W de puissance, et une densité de $0,78 \text{ W/cm}^2$. Chaque film mesure 5 cm sur 5 cm de dimensions. Ces 2 films chauffants sont alimentés avec un courant de (2,2 A/ 26,5 V), la température limite de fonctionnement de ces films est fixée par le constructeur à 200°C .

L'élément chauffant ne doit pas être en contact avec les cellules voisines pour que la propagation de l'emballement soit uniquement dû au transfert de la chaleur dégagée par la cellule chauffée ; l'élément chauffant sera donc collé sur une cellule en périphérie du module, comme indiqué dans la Figure 2.13. Vingt et un thermocouples numérotés sont positionnés sur les cellules pour suivre en continu l'évolution de leurs températures durant l'essai. Ces thermocouples sont positionnés de la manière suivante : 3 thermocouples par cellule non-chauffée (1 à proximité de la borne négative, 1 à proximité de la borne positive et 1 au milieu de la cellule), 2 thermocouples sur la cellule chauffée (1 à proximité de la borne négative et 1 à proximité de la borne positive), le dernier thermocouple mesurant la température de l'air ambiant. Au cours de l'essai, une fois la cellule emballée, l'alimentation du film chauffant est arrêtée.

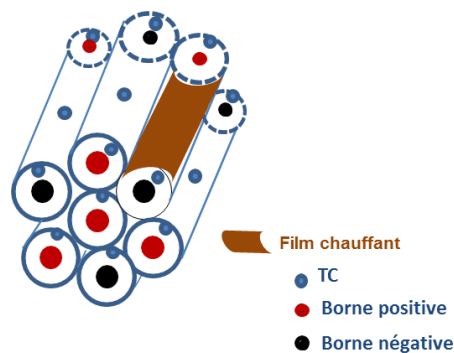


Figure 2.13. Essai de propagation par surchauffe

f. une surcharge (source électrique)

Une configuration identique a été utilisée pour l'essai de surcharge. Seul l'évènement déclencheur de l'emballement a été changé. C'est une surcharge sans limite de tension qui a été appliquée sur la cellule du milieu du module. Les courants de surcharge ont été fixés en fonction des limites conseillées par le fournisseur des cellules : 10A (A123s), 45A (LifeBatt), 60A (PurePower). Les thermocouples installés sur les cellules permettent, comme dans l'essai précédent, de suivre l'évolution des températures à la surface des cellules durant l'essai.

Lors des essais avec les modules, la tension aux bornes des cellules ne sera suivie en continu que dans le cas de la surcharge, et seulement pour la cellule surchargée par manque de matériels. Cependant, la tension de chaque cellule sera mesurée avant et après chaque essai.

Ces tests de validation à l'échelle du module se déroulent également dans la plateforme STEEVE à INERIS. Ils concernent les cellules neuves ainsi que les cellules vieillies pour étudier l'influence du vieillissement à cette échelle. L'évolution des températures enregistrées lors des tests sera comparée avec celle donnée par les simulations de notre modèle de l'emballement thermique à l'échelle des modules, ce qui permettra de mettre en évidence les échanges thermiques entre les cellules au sein du module.

3 Conclusion

Un modèle thermique 3D et un modèle chimique de l'emballlement thermique ont été développés avec Comsol Multiphysics dans le cadre de ce travail de thèse. Afin d'intégrer le vieillissement dans l'étude de l'emballlement thermique, un modèle statique de vieillissement a été paramétré, ce modèle du vieillissement est basé sur le modèle ECT développé lors de précédents travaux à IFPEN.

En identifiant les besoins en termes de caractérisation des cellules Li-ion LFP/C et NMC/C pour obtenir des données utiles à la calibration du modèle de l'emballlement thermique intégrant le vieillissement, différents protocoles expérimentaux ont été mis au point à IFPEN et INERIS.

Enfin, la validation du modèle de l'emballlement thermique a été effectuée dans la plateforme STEEVE à INERIS. L'étude de la propagation de l'emballlement thermique a été introduite grâce aux essais effectués à l'échelle du module.

Les résultats relatifs à l'étude expérimentale présentée dans ce chapitre seront exposés dans le chapitre suivant.

Références du chapitre 2

- [DEL13] A. Delaille, S. Grolleau, F. Duclaud, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, E. Redondo-Iglesias, J.-M. Vinassa, A. Eddahech, C. Forgez, M. Kassem, S. Joly, D. Porcellato, P. Gyan, S. Bourlot, M. Ouattara-Brigaudet, Simcal Project: calendar aging results obtained on a panel of 6 commercial Li-ion cells, Meeting Abstracts MA2013-02 (2013) 1191.
- [EDO15a] C. Edouard : Vieillissement des batteries Li-ion de traction. Des mécanismes vers le vieillissement accéléré, Compiègne, France (2015a).
- [EDO15b] C. Edouard, M. Petit, J. Bernard, C. Forgez, R. Revel, Sensitivity analysis of an electrochemical model of Li-ion batteries and consequences on the modeled aging mechanisms, ECS Transactions 66 (2015b) 37–46.
- [FRE03] FreedomCAR Program Electrochemical Energy Storage Team: FreedomCar battery test manual for power-assist hybrid electric vehicle, INEEL/DOE (2003).
- [GUO10] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, B. Cao, Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application, J. Power Sources 195 (2010) 2393–2398.
- [GUO13] M. Guo, G. H. Kim, R. E. White, A three-dimensional multi-physics model for a Li-ion battery, J. Power Sources 240 (2013) 80–94.
- [HAT01] T. D. Hatchard, D. D. MacNeil, A. Basu, J. R. Dahn, Thermal model of cylindrical and prismatic lithium-ion cells, Journal of The Electrochemical Society 148 (2001) A755–A761.
- [HEL12] HEL: ARC-Type' Adiabatic and isothermal data Battery Testing Calorimeter (BTC), HEL (2012). www.helgroup.com/pdf/thermal-hazards/BTC_Brochure_LR.pdf, accès le 01.09.16.
- [KIM07] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells, J. Power Sources 170 (2007) 476–489.
- [LOP15] C. F. Lopez, J. A. Jeevarajan, P. P. Mukherjee, Characterization of lithium-ion battery thermal abuse behavior using experimental and computational analysis, Journal of The Electrochemical Society 162 (2015) A2163–A2173.
- [PRA12a] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, simplified electrochemical and thermal model of lifepo4-graphite li-ion batteries for fast charge applications, Journal of The Electrochemical Society 159 (2012a) A1508–A1519.
- [PRA12b] E. Prada: Modélisation du vieillissement et optimisation de la durée de vie des batteries Li-ion de technologie LiFePO₄-graphite suivant l'usage du véhicule, Paris, France (2012b).
- [PRA13] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, A simplified electrochemical and thermal aging model of lifepo4-graphite li-ion batteries: power and capacity fade simulations, Journal of The Electrochemical Society 160 (2013) A616–A628.
- [SPO07] R. M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D. H. Doughty, E. P. Roth, Simulation of abuse tolerance of lithium-ion battery packs, J. Power Sources 163 (2007) 1080–1086.

Chapitre 3 : Résultats des travaux expérimentaux à l'échelle de la cellule

Le chapitre 3 présente les principaux résultats expérimentaux visant, d'une part, la compréhension du phénomène de l'emballement thermique dans les batteries Li-ion neuves ou vieilles et, d'autre part, la calibration du modèle développé à IFPEN à l'échelle de la cellule. Ces travaux expérimentaux ont été réalisés selon l'approche décrite dans le chapitre 2.

Les deux premières parties de ce chapitre sont consacrées respectivement à la caractérisation électrochimique de l'état initial de l'ensemble des cellules testées et au vieillissement des trois technologies étudiées.

Les résultats des essais abusifs à l'échelle de la cellule, réalisés à la plateforme STEEVE Sécurité de l'INERIS, sont présentés dans la troisième partie de ce chapitre. Ces essais abusifs permettent dans un premier temps de calibrer le modèle chimique de l'emballement thermique, et dans un second temps de le valider.

1 Caractérisation initiale des cellules

L'état initial des cellules doit être caractérisé avant le démarrage du vieillissement et la réalisation des essais abusifs. Les propriétés électriques (capacité, résistance) de l'ensemble des cellules étudiées (A123s, LifeBatt, PurePower) ont ainsi été déterminées. Les résultats sont présentés dans cette section.

1.1 Caractérisation électrique

Le protocole présenté dans la section 2.2.b du chapitre 2 a été appliqué pour déterminer les capacités et les résistances de l'ensemble des cellules dans leur état initial. Les résultats relatifs aux tests électriques présentés ci-dessous concernent uniquement les cellules qui ont été exploitées au cours de la thèse. En effet, le lot des cellules dédiées aux travaux de la thèse (cf. Tableau 2.3) a été caractérisé au fur et à mesure de l'avancement des essais expérimentaux.

1.1.1 Distribution des capacités initiales des cellules

Toutes les cellules testées (A123s, LifeBatt, PurePower) appartiennent respectivement au même lot de fabrication. Dans le Tableau 3.1, chaque cellule est classée en fonction de son fabricant, de son numéro de lot, et de sa date de réception. Contrairement aux cellules A123s et PurePower, les cellules LifeBatt sont plus anciennes ; elles ont été réceptionnées à IFPEN avant le démarrage de la thèse. L'état initial des cellules LifeBatt tel qu'il est caractérisé dans cette étude ne reflète donc pas leur état à la réception. Toutefois, après leur réception, les cellules LifeBatt ont été stockées dans une chambre froide à une température de 5°C. L'état initial des cellules testées, caractérisé par leur capacité initiale, est donné pour chaque technologie dans les figures suivantes.

Tableau 3.1. Technologie, numéro de lot et date de réception des cellules testées

Technologie	Fabricants	Lot	Date de réception
A123s (2,3 Ah)	A123s	ANR26650M1A	05/2013
LifeBatt (15 Ah)	LifeBatt	4BFE100525	06/2010
PurePower (30 Ah)	Xinchi Photoelec	-	01/2015

La Figure 3.1. montre la distribution des capacités initiales des cellules A123s (2,3 Ah). A présent 47 cellules du lot des A123s ont été caractérisées. On constate clairement que la capacité de toutes les cellules est largement supérieure à la capacité indiquée par le fournisseur (trait rouge). La moyenne des capacités initiales est de 2,49 Ah, avec un écart type de 41,6 mAh. La différence entre les capacités maximale et minimale dans ce lot de cellules est de 171 mAh, soit un écart de 7 %. Les capacités initiales des cellules A123s dépassent de 4 à 11 % la capacité indiquée par le fournisseur.

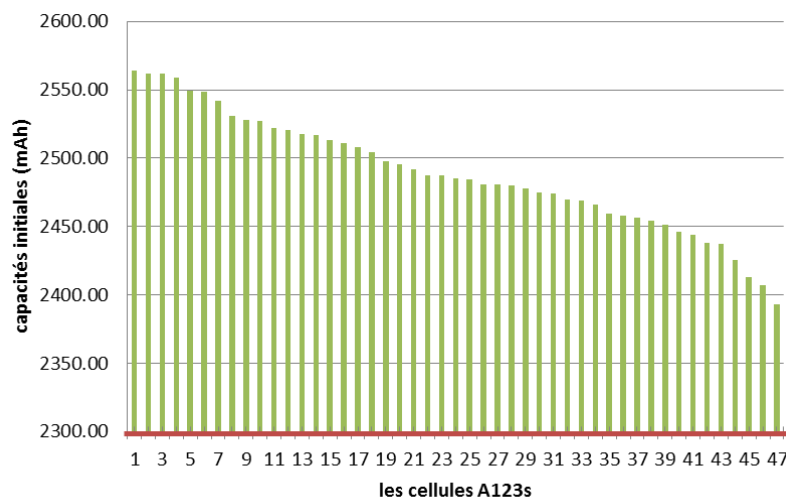


Figure 3.1. Distribution des capacités initiales des cellules A123

Le lot des cellules LifeBatt testées date de 2010. Bien que ces cellules aient été stockées dans une chambre froide, une perte de capacité moyenne de 4 % par rapport à la capacité moyenne mesurée à la réception ($Q_{\text{moy},0} = 15,1 \text{ Ah}$) a été observée. La distribution des capacités des cellules LifeBatt (15 Ah) déterminées est représentée dans la Figure 3.2. A présent 55 cellules du lot des LifeBatt ont été caractérisées. On constate que la capacité de toutes les cellules est inférieure à la capacité indiquée par le fournisseur (trait rouge) et à la capacité moyenne mesurée à la réception de ce lot (trait noir). La moyenne des capacités est de 14,47 Ah, avec un écart type de 0,185 Ah. Ces observations sur l'état des cellules LifeBatt devront être prises en compte lors de l'étude de leur vieillissement.

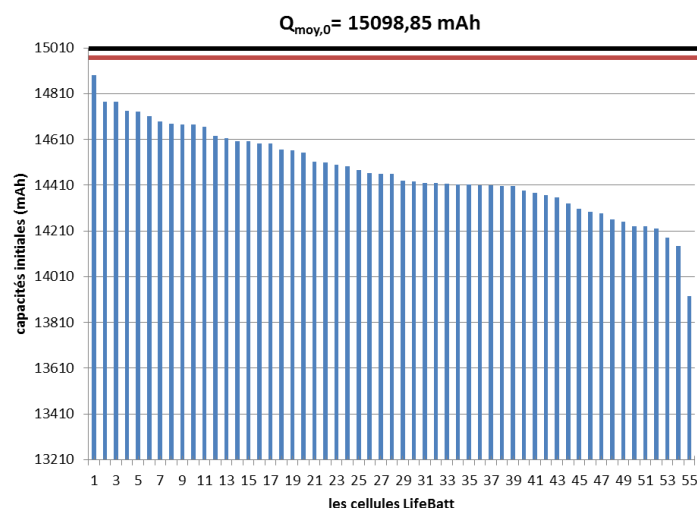


Figure 3.2. Distribution des capacités initiales des cellules LifeBatt

La distribution des capacités initiales des cellules PurePower est présentée à son tour dans la Figure 3.3. A présent 27 cellules du lot des PurePower ont été caractérisées. Avec une moyenne de 28,85 Ah et un écart type de 1,2 Ah, on constate que la majorité des cellules possède une capacité inférieure à celle indiquée par le fournisseur (30 Ah) avec un écart de 4,9 Ah entre les capacités maximale et minimale relevées, soit une différence de 16 %.

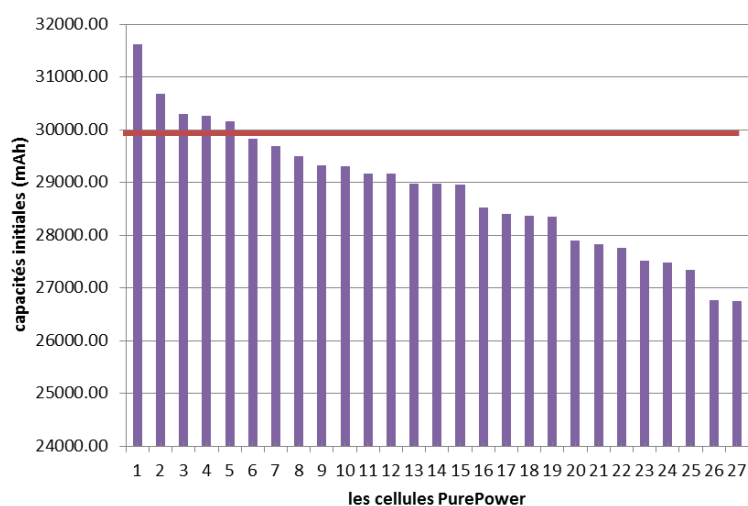


Figure 3.3. Distribution des capacités initiales des cellules PurePower

1.1.2 Détermination de la résistance des cellules

Les résistances moyennes mesurées à l'état initial des cellules pour chaque technologie sont présentées dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Résistances moyennes à l'état initial des cellules

Technologies	A123s (2,3 Ah)	LifeBatt (15 Ah)	PurePower (30 Ah)
Résistance moyenne calculée (mΩ)	7	5	2

2 Vieillissement calendaire des cellules

Les conditions du vieillissement calendaire retenues dans le cadre de ce travail ont été précisées dans le chapitre 2 : température de consigne de 60°C et niveau de SOC de 100 %.

A partir du bilan du nombre de cellules dédiées aux différents travaux expérimentaux de la thèse (cf. tableau 2.3 du chapitre 2), le nombre possible de cellules à vieillir pour atteindre les 2 niveaux de vieillissement désirés (10 % et 30 %) a été déterminé. En outre, des cellules supplémentaires ont été vieilles afin d'anticiper la réalisation d'essais de reproductibilité supplémentaires. Le bilan total du nombre de cellules vieilles par technologie est présenté dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Nombre de cellules vieilles par technologie et niveau de vieillissement

technologies	Cellules vieilles à 10 % de perte de capacité	Cellules vieilles à 30 % de perte de capacité	Total des cellules devant être vieilles	Total des cellules vieilles durant la thèse
A123s (2,3 Ah)	18	18	36	40
LifeBatt (15 Ah)	18	18	36	48
PurePower (20 Ah)	10	10	20	23

Le Tableau 3.3 reflète le nombre important de cellules sélectionnées pour le vieillissement, en particulier pour les technologies A123s et LifeBatt. Des mesures de sécurité ont donc été prises afin d'éviter le risque de court-circuit entre les cellules lors du vieillissement dans l'étuve. L'isolement des cellules entre elles a été assuré par des supports en acrylonitrile butadiène styrène (ABS) confectionnés avec une imprimante 3D mise à notre disposition à IFPEN. Ces supports destinés aux cellules cylindriques A123s et LifeBatt sont présentés dans la Figure 3.4. Deux étuves fonctionnant à 60°C ont été calibrées, l'une pour le vieillissement des cellules A123s et LifeBatt, l'autre pour celui des cellules PurePower. Des étagères de rangement ont été utilisées comme support de stockage des cellules PurePower (cf. Figure 3.5). Une cellule a été disposée dans chaque étagère afin de les isoler et d'optimiser l'espace de stockage.

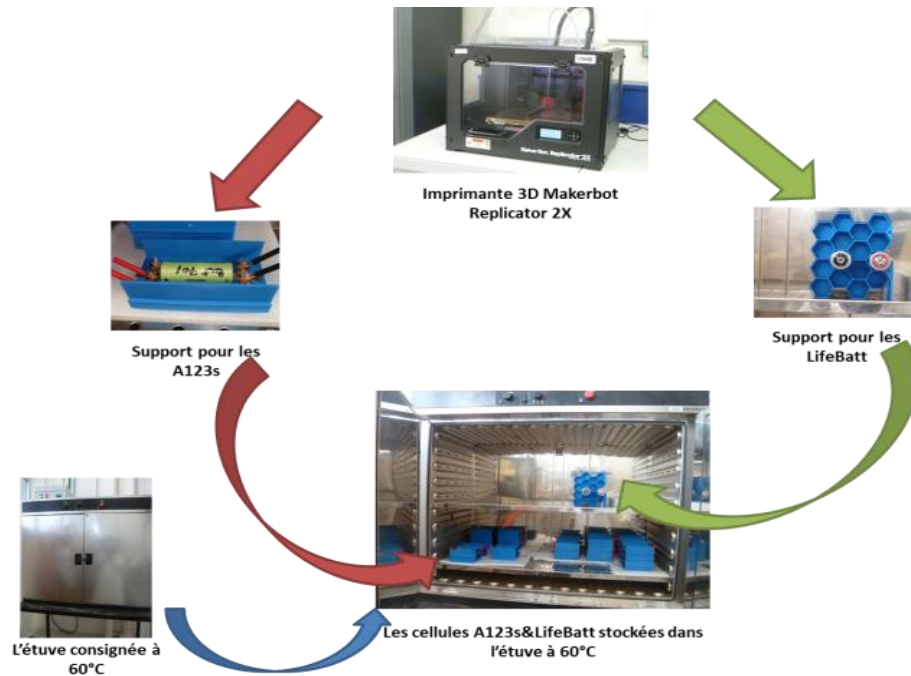


Figure 3.4. Supports et stockage des cellules A123s & LifeBatt



Figure 3.5. Support et stockage des cellules PurePower

Le Tableau 3.4 résume les différentes dates de lancement du vieillissement des 3 technologies de cellule. Le vieillissement des cellules A123s et LifeBatt a démarré entre la fin décembre 2014 et les 3 premiers mois de l'année 2015 tandis que le vieillissement des cellules PurePower a été lancé entre le mois de juin et juillet de l'année 2015. Cet espacement dans le temps nous a permis d'optimiser les contrôles périodiques dédiés à la caractérisation des 2 niveaux de vieillissement à atteindre, i.e. 10 % et 30 %.

Tableau 3.4 : Date de lancement du vieillissement des 3 technologies de cellule

Technologies	Séries	Nombre de cellules	Date de démarrage du vieillissement
A123s (2,3 Ah)	1	26	18/12/2014
	2	8	16/01/2015
	3	6	28/01/2015
LifeBatt (15 Ah)	1	8	19/01/2015
	2	11	18/02/2015
	3	10	26/02/2015
	4	16	10/03/2015
	5	3	30/03/2015
PurePower (30 Ah)	1	11	08/06/2015
	2	12	10/07/2015

D'après les données du projet Simcal [DEL13], pour les conditions de vieillissement calendaire de notre étude, 2 mois et 9 mois et demi en moyenne sont nécessaires pour atteindre respectivement 10 % et 30 % de perte de capacité pour la technologie A123s alors que pour la technologie LifeBatt, 1 mois et 12 mois en moyenne sont nécessaires. Les cellules PurePower n'ayant pas fait l'objet d'études précédentes, des contrôles périodiques plus fréquents ont donc été réalisés pour identifier les deux niveaux de vieillissement. Les résultats issus du vieillissement des 3 technologies de cellule sont exposés ci-après.

2.1 Vieillissement calendaire des cellules A123s

Les résultats du vieillissement des cellules A123s issus des contrôles électriques périodiques (CU) sont présentés dans la Figure 3.6 pour chacune des 3 séries de cellules A123s. Cette figure montre le pourcentage de perte de capacité des cellules en fonction de la durée du vieillissement.

En se basant sur les données Simcal [DEL13], les premiers contrôles ont été réalisés après 50 jours de vieillissement calendaire et les deuxièmes contrôles après 100 ± 5 jours. Ces 2 premiers contrôles ont permis de déterminer le 1^{er} objectif de perte de capacité initiale à $10 \% \pm 3 \%$ qui a été atteint après 75 jours en moyenne. Etant donné que la perte de capacité de l'ordre de 30 % a été estimée dans le projet Simcal à 284 jours en moyenne, des contrôles plus fréquents ont été réalisés à partir de 200 jours de vieillissement. Le 2^{ème} objectif à $30 \% \pm 3 \%$ de perte de capacité a été atteint en moyenne autour de 340 jours de vieillissement calendaire des cellules, ce qui montre que les résultats de notre étude sont assez proche à ceux du projet Simcal pour les cellules A123s [DEL13].

La Figure 3.6 montre clairement que le vieillissement des cellules A123s se divise en 2 périodes. La première période (100 ± 5 jours) se distingue avec une dispersion faible des valeurs de perte de capacité (de l'ordre de $\pm 2\%$), et une cinétique relativement rapide alors que la deuxième période (au-delà de 100 ± 5 jours) se caractérise par une dispersion beaucoup plus importante des valeurs.

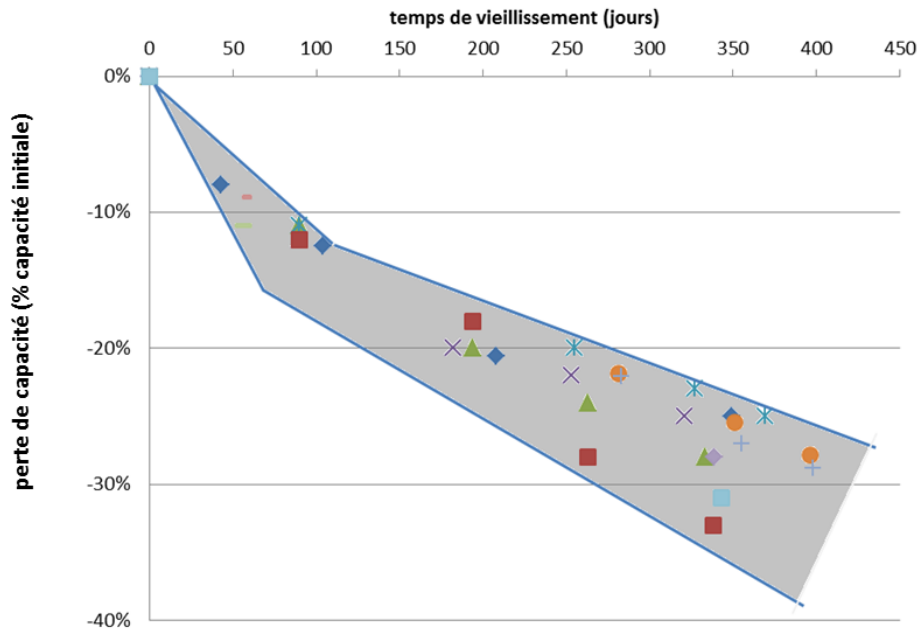


Figure 3.6. Vieillissement des cellules A123s

2.2 Vieillissement des cellules LifeBatt

Les résultats du vieillissement des cellules LifeBatt issus des contrôles périodiques (CU) effectués sur un échantillon de cellules LifeBatt légèrement vieilles (par leur stockage) sont présentés dans la Figure 3.7 pour chacune des 5 séries de lancement du vieillissement.

En se basant sur les données Simcal [DEL13], le 1^{er} contrôle a été réalisé après 34 jours de vieillissement calendaire et n'a montré une perte de capacité que de 4 %. Un 2^{ème} contrôle après 50 ± 5 jours de vieillissement a permis de déterminer le 1^{er} objectif de perte de capacité initiale à $10 \% \pm 3 \%$. Les contrôles suivants ont été réalisés après 100 ± 15 jours de vieillissement. Pour les cellules LifeBatt, le 2^{ème} objectif de perte de capacité fixé à $30 \% - 3 \%$ a été atteint à partir de 170 jours en moyenne. La perte de capacité des cellules ayant subi un seul contrôle autour de 280 jours environ est également de $30 \% \pm 3 \%$ de perte de capacité, ce qui indique que la cinétique de vieillissement après 170 jours en moyenne est moins rapide.

La Figure 3.7 montre que le vieillissement des cellules LifeBatt ne subit pas de changement de pente, contrairement à celui des cellules A123s. Une dispersion moins importante des points est également observée. La cinétique de vieillissement des cellules LifeBatt est plus rapide que celle des cellules A123s contrairement aux observations du projet Simcal. Cependant, comme mentionné précédemment, les cellules LifeBatt utilisées dans le cadre de notre étude ont subi au préalable une perte de capacité durant leur stockage. Cette perte a été estimée à 4 % en moyenne par rapport à la capacité mesurée lors de l'achat de ces cellules.

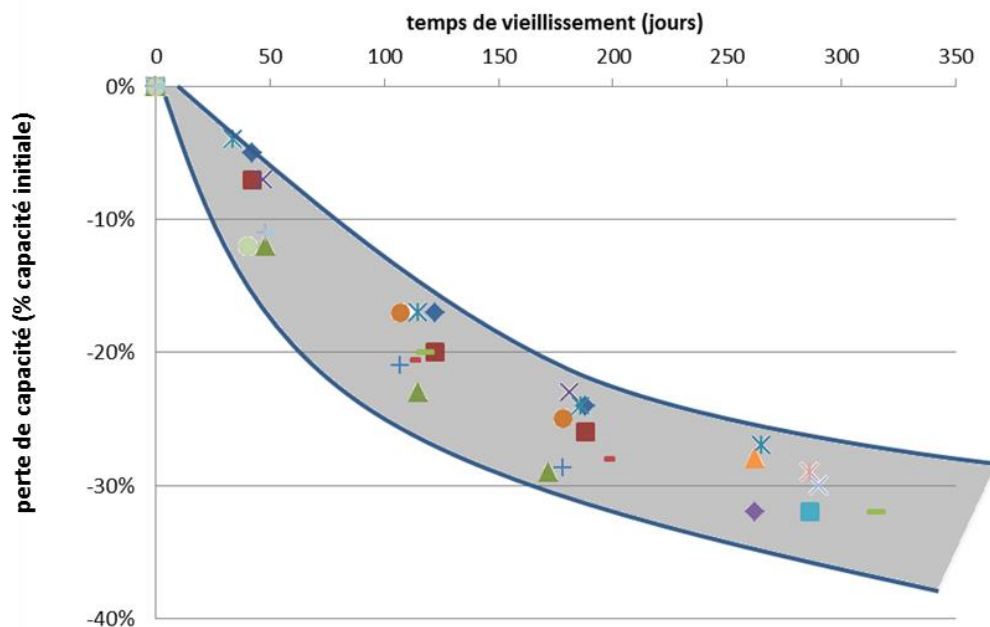


Figure 3.7. Vieillissement des cellules LifeBatt

2.3 Vieillissement des cellules PurePower

Dans notre étude, les cellules PurePower à vieillir ont été divisées en 2 groupes ; le 1^{er} était destiné à atteindre 10 % de perte de capacité et le 2^{ème} 30 % de perte de capacité (cf. Tableau 3.4). Contrairement aux 2 technologies précédentes, les cellules PurePower ont présenté des comportements très différents dans des conditions de vieillissement calendaire identiques. En effet, après 20 jours de vieillissement, un gonflement de la quasi-totalité des cellules du 1^{er} groupe a été observé, ce gonflement étant plus ou moins important d'une cellule à l'autre. A titre d'exemple, la Figure 3.8 montre un gonflement plus important pour la cellule BAT1095 que pour la cellule BAT1096.

Le gonflement s'explique par l'augmentation de la pression au sein de la cellule en raison des réactions de dégradation qui se produisent dans ces conditions. Ceci montre que la cinétique de vieillissement des cellules PurePower est très importante dans les conditions calendaires appliquées.



Figure 3.8. État des cellules PurePower après 10 % de vieillissement calendaire à 60°C et un SOC de 100%

Le vieillissement a été aussitôt arrêté et un contrôle de la capacité de l'ensemble des cellules a été réalisé. Les données issues de ces contrôles sont présentées dans la Figure 3.9 et montrent une dispersion très importante de perte de capacité (entre 50 % et 75 %). Etant donné que le vieillissement de l'ensemble de ces cellules a été lancé le même jour et dans les mêmes conditions opératoires, une

variabilité dans la qualité de fabrication des cellules pourrait expliquer la dispersion des résultats obtenus.

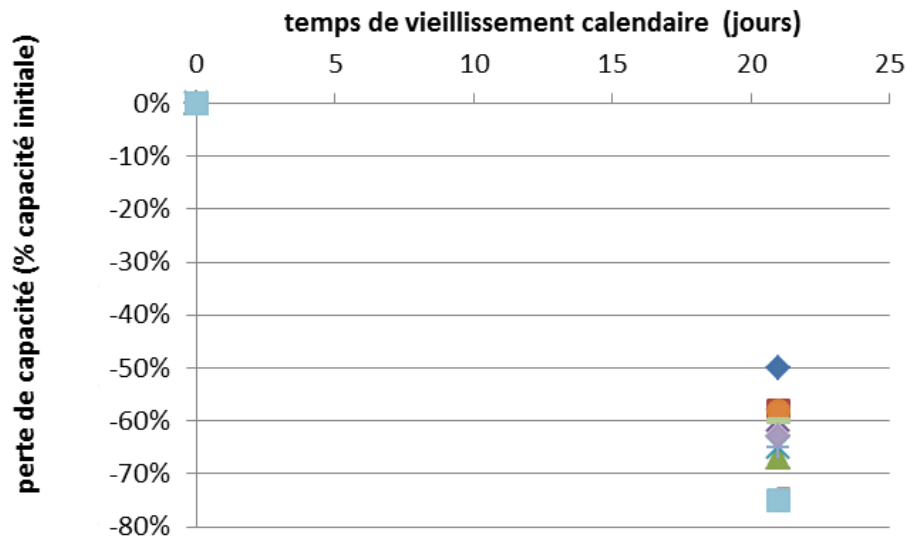


Figure 3.9. Vieillessement calendaire des cellules PurePower à 60°C et 100 % de SOC

Face au comportement de ce 1^{er} groupe de cellules PurePower, les conditions opératoires ont été modifiées. Pour le 2^{ème} groupe, un vieillissement calendaire à 45°C et 100 % de SOC a été appliqué. De plus, une pression de 20 kg a été appliquée sur l'ensemble des cellules afin d'éviter le gonflement observé pour les cellules du 1^{er} groupe. Malgré ces conditions moins intensives que les précédentes, le contrôle périodique de capacité a montré un vieillissement important après seulement 10 jours. Comme le montre la Figure 3.10, la perte de capacité initiale des cellules du 2^{ème} groupe varie entre 9 et 20 %. La dispersion des données est moins importante que pour le 1^{er} groupe mais elle reste néanmoins notable.

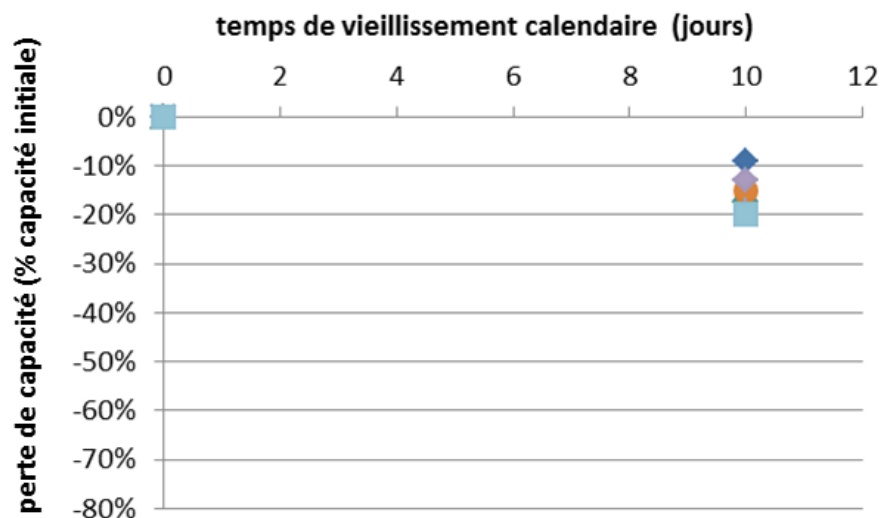


Figure 3.10. Vieillessement calendaire des cellules PurePower à 45°C et 100 % de SOC

Les 2 niveaux de vieillissement fixés dans le cadre de nos travaux ont été atteints de manière très satisfaisante pour les 2 technologies A123s et LifeBatt de chimie LFP/C. Les cellules PurePower

de chimie NMC/C ont révélé un comportement inattendu rendant difficile la caractérisation des 2 niveaux de vieillissement souhaités pour cette technologie. A ce stade, nous ne pouvons pas faire de lien direct entre la chimie des cellules et les résultats du vieillissement obtenus dans notre étude, d'autant plus que le design et le packaging des cellules sont différents : les cellules A123s et LifeBatt ont une forme cylindrique rigide tandis que la technologie PurePower est sous forme de sachet souple. Cependant, l'hypothèse de la qualité inférieure de fabrication des cellules PurePower est fortement envisagée.

3 Les essais abusifs dans le BTC

Comme il a été expliqué dans le chapitre 2, les essais thermiques abusifs ont été réalisés dans le BTC dans des conditions adiabatiques pour calibrer le sous-modèle chimique de l'emballage thermique. La première partie de cette section présente une analyse qualitative basée sur les observations et mesures réalisées avant et après les essais effectués sur les 3 technologies de cellule testées. L'analyse des résultats expérimentaux permettant d'identifier les paramètres du profil de stabilité thermique des cellules est ensuite exposée. Enfin, la dernière partie de cette section est consacrée à la comparaison des résultats d'essais avec des cellules neuves et des cellules vieillies afin d'étudier l'influence du vieillissement calendaire sur le comportement thermique des 3 technologies de cellule dans des conditions abusives.

3.1 Caractéristiques des cellules neuves avant et après essai

Les opérations suivantes ont été réalisées avant et après chaque essai : clichés photographiques, mesures de la masse, des dimensions et de la tension aux bornes des cellules. Plusieurs essais visant à obtenir des données sur 3 cellules de chaque technologie ont été effectués dans le BTC. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.5.

Après chaque essai, la tension relevée aux bornes des cellules était de 0 V (cf. Tableau 3.5). Une perte massique plus ou moins importante selon la technologie étudiée a été observée sur toutes les cellules testées. Cette perte massique provient majoritairement de la fuite d'électrolyte sous forme liquide et gazeuse suite à l'ouverture des cellules lors des différents essais. Les clichés photographiques de l'intérieur du BTC après essai en témoignent (cf. Figure 3.11, Figure 3.12 et Figure 3.13).

La perte de masse la plus importante a été observée pour les cellules PurePower ; à titre d'exemple, la perte de masse par rapport à la masse initiale pour la cellule BAT002 est de 28 % (cf. Tableau 3.5). L'état de la cellule après essai, illustré dans la Figure 3.13, montre clairement des ouvertures très importantes du packaging, particulièrement au niveau des soudures thermiques des deux côtés latéraux (image 5) et sur le côté supérieur (du côté des bornes, image 6), par lesquelles l'électrolyte a pu s'échapper. Ces ouvertures témoignent de la mauvaise qualité des soudures sur ces côtés. Le côté inférieur de la cellule, quant à lui, n'a pas subi de dommage (image 7). Les cellules PurePower ont provoqué plusieurs dommages au sein du BTC en raison de la condensation des gaz échappés des cellules lors des essais. Le démontage, nettoyage, séchage et remontage du BTC s'est avéré nécessaire à plusieurs reprises. La laine de verre utilisée pour l'isolation du compartiment du BTC a également été remplacée car elle était imbibée de ce condensat.

Pour la cellule LifeBatt (BAT317), la perte de masse mesurée est de 13 %. La cellule a gardé son intégrité mécanique, comme l'illustre la Figure 3.12 (image1/image4). Cependant, lors du démontage, les bornes positives et négatives des cellules LifeBatt se sont systématiquement détachées et une fuite d'électrolyte a été systématiquement observée du côté de la borne positive où se trouve l'évent (cf. Figure 3.12, image2/image3).

La cellule A123s (BAT717) a perdu quant à elle 14 % de sa masse initiale. Elle a également conservé son intégrité mécanique mais le connecteur du côté de l'électrode positive s'est systématiquement décollé de la borne lors des essais.

Ces observations montrent que le design cylindrique rigide des cellules LifeBatt et A123s est plus résistant que le design en sachet souple des cellules PurePower. La présence d'un évent dans le cas des cellules cylindriques permet aux gaz de s'échapper, ce qui abaisse la pression au sein de la cellule et évite leur gonflement, contrairement aux cellules PurePower qui ne disposent pas d'évent.

Tableau 3.5 : Caractéristiques des cellules avant et après essai dans le BTC

Caractéristiques	Avant essai			Après essai		
	Masse (g)	Dimensions (mm)	Tension (V)	Masse (g)	Dimensions (mm)	Tension (V)
BAT717 A123s (2,3 Ah)	77,58	26*65	3,77	66,33	26*66	0
BAT317 LifeBatt (15 Ah)	461,2	41*165	3,33	402,68	41*165	0
BAT002 PurePower (30 Ah)	801,79	298*170*11	4,10	575,15	285*166*59	0

Avant

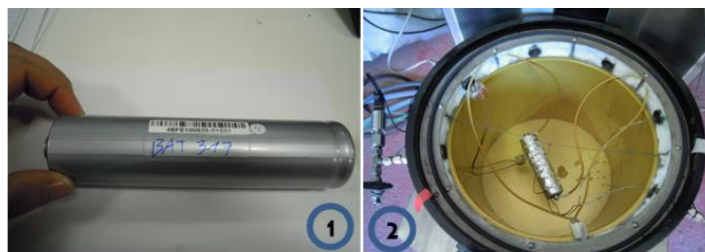


Après



Figure 3.11. Clichés photographiques avant et après essai d'une cellule A123s (BAT717)

Avant



Après



Figure 3.12. Clichés photographiques avant et après essai d'une cellule LifeBatt (BAT317)



Figure 3.13. Clichés photographiques avant et après essai d'une cellule PurePower (BAT002)

3.2 Analyse des résultats expérimentaux des cellules neuves

Le programme du BTC exploité dans le cadre de notre étude est le SAE Multi Ramp (cf. section §2.2.2.d du chapitre 2, figure 2.9). Rappelons brièvement son mode de fonctionnement en l'illustrant sur la Figure 3.14. Après l'étape de calibration du programme de 90 min, la température de consigne est augmentée par palier de 5°C avec une rampe de température de 5°C/min. Chaque palier de température est maintenu pendant 30 minutes une fois que la température de surface de la cellule a atteint la température de consigne. Lorsqu'une réaction exothermique est détectée par le programme, ce qui correspond au moment où la température de surface de la cellule augmente plus vite que 0,02°C/min (par exemple, à 496 min et 1078 min sur la Figure 3.14), le système de chauffe du BTC s'arrête pour laisser la cellule réagir sans contrainte supplémentaire. Dès que la vitesse de l'auto-échauffement de la cellule descend en-dessous de 0,02°C/min (par exemple, à 813 min et 1408 min sur la figure 14), le système reprend en main l'échauffement par palier. Il faut noter que l'identification des pics exothermiques dépend beaucoup du seuil de sensibilité de 0,02°C/min ; par exemple, après 890 min sur la figure 14, l'augmentation de température de la cellule est très proche de 0,02°C/min et le pic exothermique n'aurait pas été détecté si le seuil de sensibilité avait été fixé à une valeur plus basse. Les résultats des essais menés à terme sur les 3 technologies de cellule sont présentés ci-après.

3.2.1 Identification des différentes réactions

L'objectif visé à travers les essais dans le BTC est d'abord l'identification des différentes réactions se produisant lors de l'emballement thermique. L'évolution en fonction du temps de la température à la surface des cellules et celle de la tension aux bornes des cellules sont représentées respectivement pour les deux technologies A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C dans la Figure 3.14 et la Figure 3.16. La Figure 3.15 et la Figure 3.17 montrent la vitesse de l'échauffement de la cellule en fonction de sa température de surface. Trois températures critiques ont ainsi été identifiées ; elles délimitent les 3 premiers stades décrivant le comportement de la cellule dans ces conditions thermiques élevées. Les températures critiques identifiées sont les suivantes :

- T_1 correspond à la 1^{ère} température détectable d'auto-échauffement de la cellule. Elle marque la fin du stade 1 qui correspond à la période dite « safe » de l'essai, où aucun auto-échauffement de la cellule n'est détecté. A cette température T_1 commence le stade 2 qui correspond à la réaction de décomposition de la SEI métastable. Il faut noter que la détection de cette température (T_1) dépend, d'une part, de la précision et de la sensibilité de l'équipement et, d'autre part, du seuil de détection du programme appliqué (dans notre cas cette sensibilité de détection a été fixée à 0,02°C/min).
- T_2 correspond à la température où démarre la fusion du séparateur qui se déroule pendant le stade 3. On peut observer à la température T_2 une réaction endothermique (cf Figure 3.14 et Figure 3.16) attendue entre 130°C et 165°C [BIE99], [ORE12], [ARO04] selon la composition du séparateur. Ce dernier perd progressivement son intégrité mécanique, ce qui engendre un contact direct entre les deux électrodes de la cellule, provoquant ainsi un court-circuit interne qui se traduit par une chute brutale de la tension de la cellule à la fin du stade 3. Il faut noter que cette réaction endothermique compte d'autres contributions qui peuvent être liées à l'évaporation du sel LiPF_6 , et du solvant qui constituent l'électrolyte, ces réactions sont attendues autour de 160°C [COM16].

D'autres réactions exothermiques peuvent être identifiées théoriquement pendant le stade 2, comme la réaction entre la matière active de l'électrode négative et le solvant qui se produit dès la disparition de la couche de passivation SEI à l'interface avec l'électrolyte. Durant le stade 3, la réaction entre la matière active de l'électrode positive et le solvant pourrait aussi être observée. L'essai avec la cellule A123s BAT745 ne montre qu'une seule réaction exothermique durant le stade 2 (cf. Figure 3.14) alors que deux réactions exothermiques ont été observées avec la cellule LifeBatt BAT317 (cf. Figure 3.16). Il est difficile dans ces conditions d'attribuer à chaque pic exothermique une réaction bien identifiée sachant que les réactions au niveau de la SEI et de l'électrode négative sont intrinsèquement corrélées.

- T_3 correspond à la température de départ de l'emballement thermique. Cette température marque le début du stade 4 au cours duquel une accélération très rapide de la montée en température de la cellule est observée (cf. Figure 3.14 et Figure 3.16). L'évènement déclencheur principal de cette accélération provient du court-circuit interne causé par la fusion du séparateur dans le stade 3. Une réaction exothermique de décomposition de l'électrolyte se produit au cours du stade 4 qui prend fin au début de la phase de refroidissement.
- Le dernier stade (stade 5) correspond à la phase de refroidissement qui se déclenche dès que la température de la cellule dépasse 250°C. Le système de sécurité du BTC coupe l'alimentation des parois du compartiment du BTC, n'assurant plus les conditions adiabatiques. La température de la cellule continue cependant à augmenter au-delà de 250°C en fonction de la quantité de chaleur dégagée lors de l'emballement thermique. Enfin, la température de la cellule diminue rapidement jusqu'au refroidissement.

En comparant les Figure 3.14 et Figure 3.16, on peut observer que le stade 3 dure plus longtemps pour la cellule A123s BAT745 que pour la cellule LifeBatt BAT317. On observe en effet une montée lente en température, de T_2 à T_3 , avant le départ en emballement thermique pour la cellule A123s, alors que cette montée est brutale pour la cellule LifeBatt qui montre également un emballement thermique plus violent. La Figure 3.17 montre une 2^{ème} réaction endothermique à la fin du stade 3, à une température de 177°C (166°C dans l'essai de reproductibilité, cf. Figure 3.18b). Cette réaction est liée au refroidissement de la cellule suite à l'ouverture de l'évent.

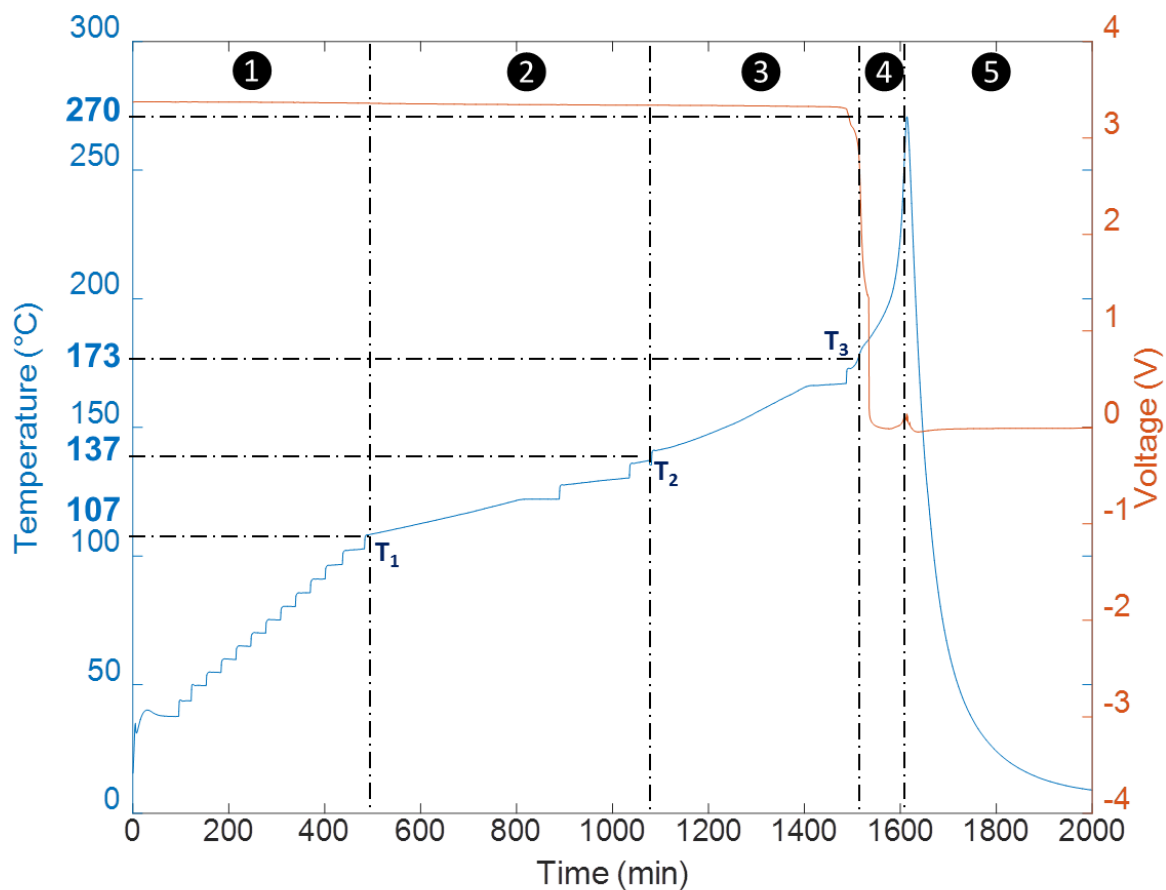


Figure 3.14. Diagramme des différents stades de l'emballage thermique d'une cellule neuve A123s (BAT745)

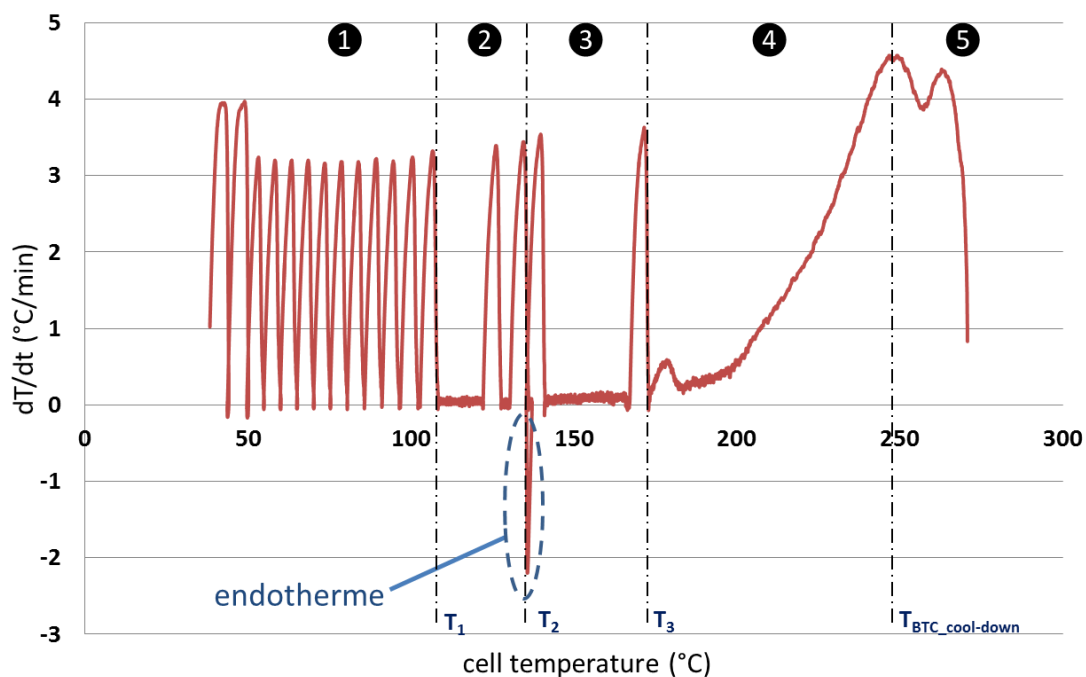


Figure 3.15. dT/dt en fonction de T et diagramme des différents stades de l'emballage thermique de la cellule A123s neuve (BAT745)

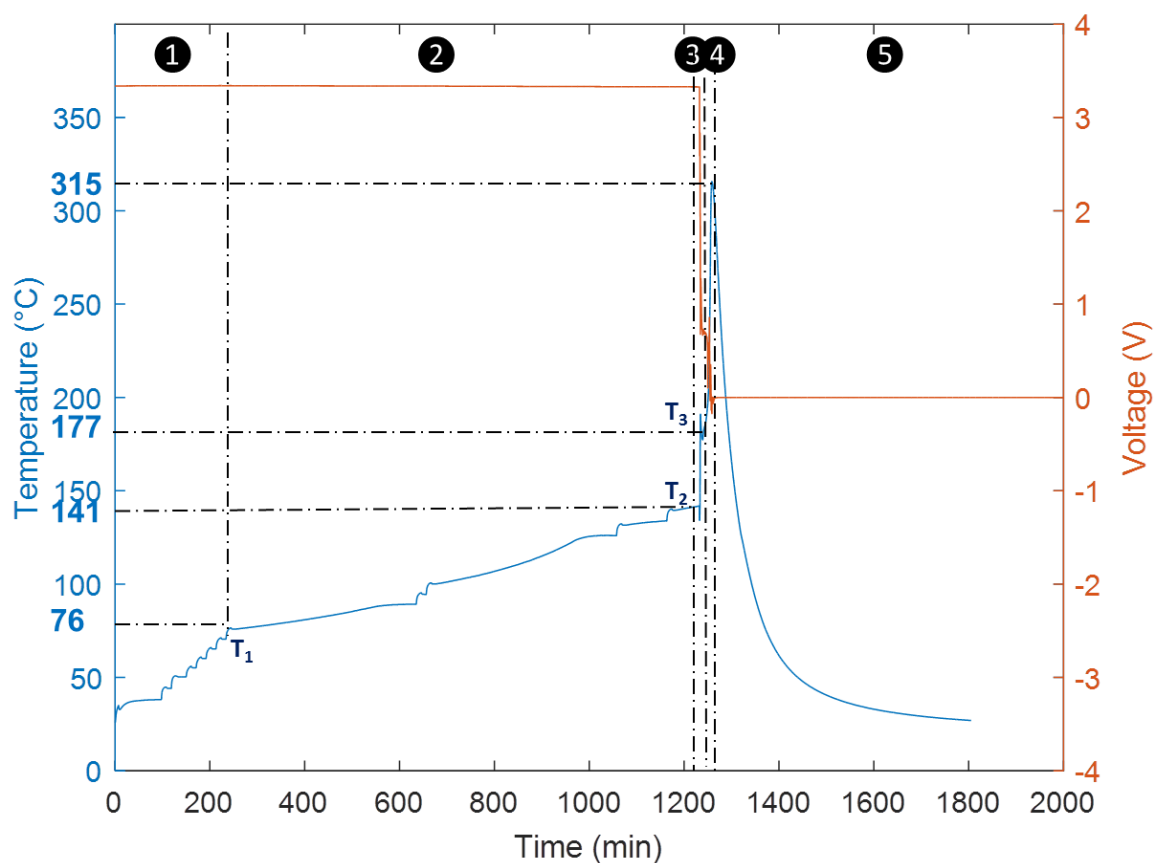


Figure 3.16. Diagramme des différents stades de l'emballage thermique d'une cellule neuve LifeBatt (BAT317)

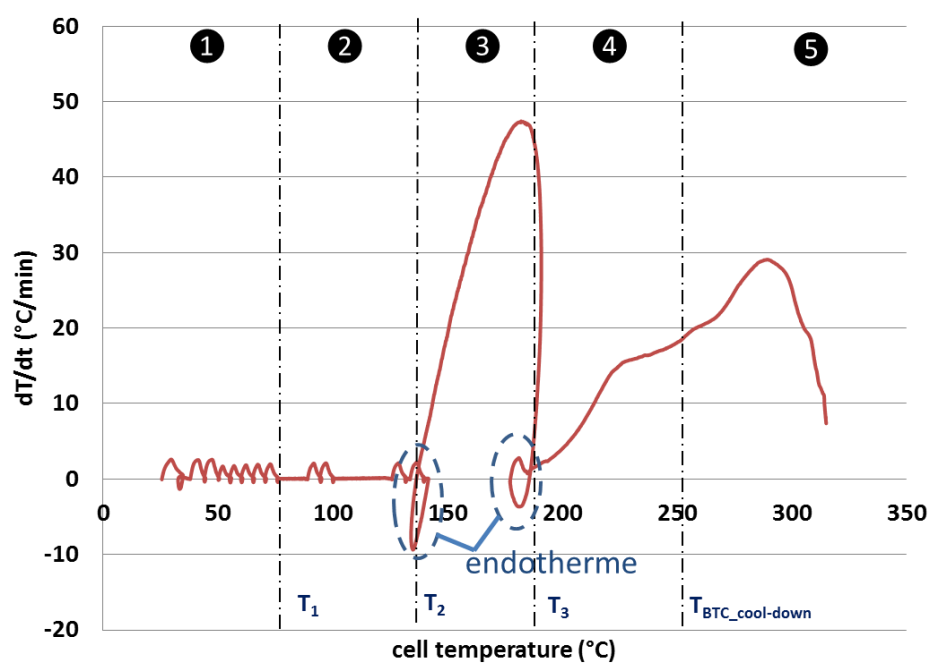


Figure 3.17. dT/dt en fonction de T et diagramme des différents stades de l'emballage thermique de la cellule neuve LifeBatt (BAT317)

3.2.2 Analyse des résultats des essais de reproductibilité

Deux essais de reproductibilité ont été effectués pour chacune des 2 technologies (A123s et LifeBatt) de la chimie LFP/C (cf. Figure 3.18). Les températures critiques T_1 , T_2 et T_3 sont déterminées comme précédemment, à savoir : T_1 est donnée par le premier pic exothermique de la courbe d'évolution de la température de la cellule en fonction du temps, T_2 est donnée par le premier pic endothermique mis en évidence dans la courbe donnant la vitesse de chauffe dT/dt en fonction de la température de surface de la cellule, et T_3 est donnée par le début de la chute de tension de la cellule au moment du contact entre les électrodes positive et négative. Les courbes montrant la vitesse de chauffe et la tension de la cellule ne sont pas présentées pour ne pas allonger ce manuscrit inutilement.

Des différences sur les températures critiques T_i , sur les temps t_i nécessaires pour les atteindre, et sur la durée de chaque stade du diagramme du comportement thermique des cellules ont été constatées. Les températures critiques T_2 et T_3 sont proches pour les cellules A123s d'après le Tableau 3.6 mais ce tableau et la Figure 3.18a montrent que les températures critiques T_1 et les temps critiques t_1 diffèrent beaucoup : dans le cas de la BAT719 le premier pic exothermique (T_1) s'est produit à une température assez basse, à 52°C, alors qu'il a été détecté à 80°C et 107°C pour les deux autres cellules A123s. La cellule BAT719 s'est également distinguée par une quantité de chaleur dégagée beaucoup plus importante lors de l'emballement thermique qui s'est traduit par une température maximum dépassant 350°C et par une vitesse d'auto-échauffement extrêmement rapide (60°C/min, cf. Tableau 3.6). Cette vitesse est beaucoup plus faible pour les deux autres cellules A123s (BAT745 et BAT717).

Les essais de reproductibilité avec les cellules LifeBatt présentés dans la Figure 3.18b montrent aussi des différences sur les températures critiques, notamment pour les températures T_1 . Nous avons également constaté des différences sur la réactivité des cellules : la cellule BAT372 a été la plus réactive. Même si seulement 2 pics exothermiques ont été détectés lors de l'essai, la vitesse d'auto-échauffement a atteint 67°C/min lors de son emballement thermique. On peut enfin noter un démarrage très rapide de l'emballement thermique des cellules LifeBatt après la fusion du séparateur, avec une différence entre les temps t_2 et t_3 d'une vingtaine de minutes contre environ 200 à 400 minutes pour les cellules A123s.

Tableau 3.6 : Paramètres mesurés lors de l'emballement thermique des cellules neuves A123s et LifeBatt

Technologies		T_1 (°C)	t_1 (min)	T_2 (°C)	t_2 (min)	T_3 (°C)	t_3 (min)	$T_{\max}$ (°C)	$dT/dt_{\max}$ (°C/min)
A123s	BAT745	107	486	137	1081	171	1502	270	4,5
	BAT717	80	352	137	1444	180	1890	253	2
	BAT719	52	160	139	1412	163	1634	365	60
LifeBatt	BAT317	75	247	142	1232	177	1240	315	46
	BAT388	91	407	150	1380	166	1398	337	35
	BAT372	106	355	156	882	157	916	365	67

Face à ces différences de température plus au moins importantes, les valeurs moyennes des températures critiques des technologies A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C ont été calculées et présentées dans le Tableau 3.7. Il faut noter que compte-tenu de la dispersion de certaines valeurs T_i et t_i , certaines valeurs moyennes sont à prendre avec circonspection. Les températures $T_{1,moyenne}$ calculées concordent bien avec la plage de température déterminée dans la littérature pour la réaction exothermique de décomposition de la SEI [SPO03]. Quant aux températures $T_{2,moyenne}$, elles correspondent aux températures de fusion du séparateur, de l'évaporation du sel et du solvant de l'électrolyte disponibles dans la littérature [BIE99], [ORE12], [ARO04]. Nous constatons également que la température de démarrage de l'emballement thermique des cellules A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C sont très proches mais avec un démarrage beaucoup plus rapide de l'emballement pour les cellules LifeBatt après la fusion du séparateur, qui est marqué par un court-circuit.

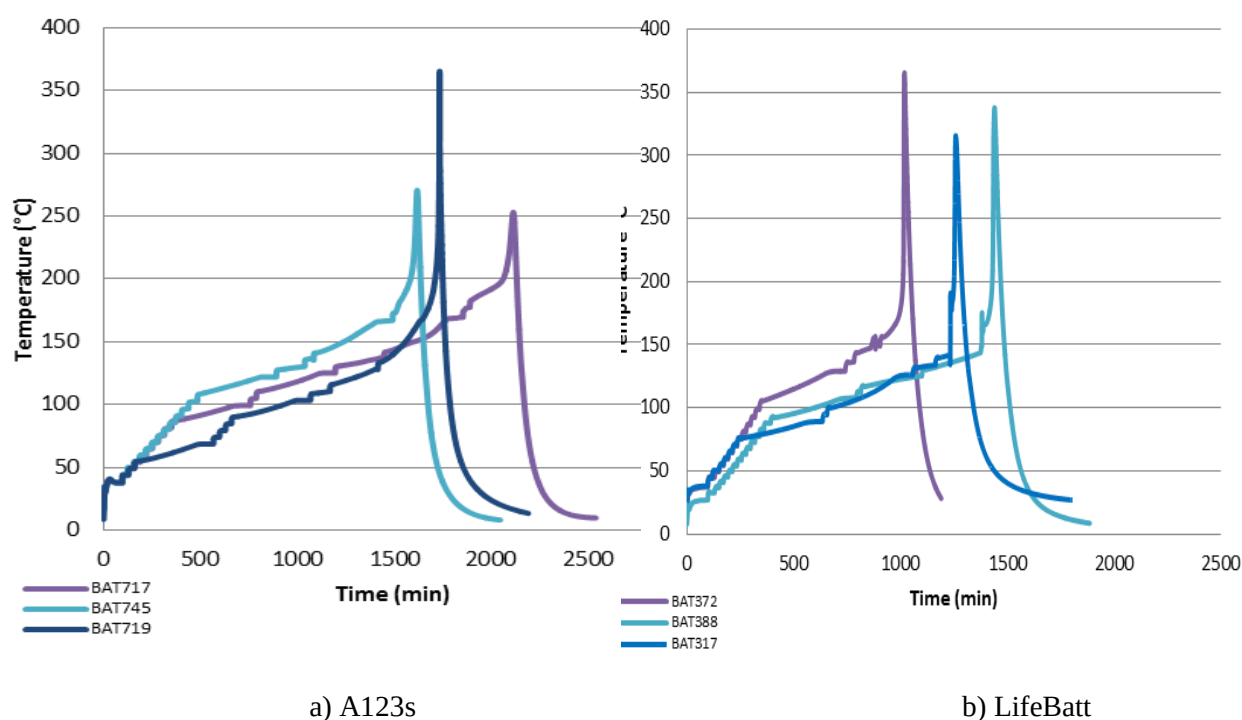


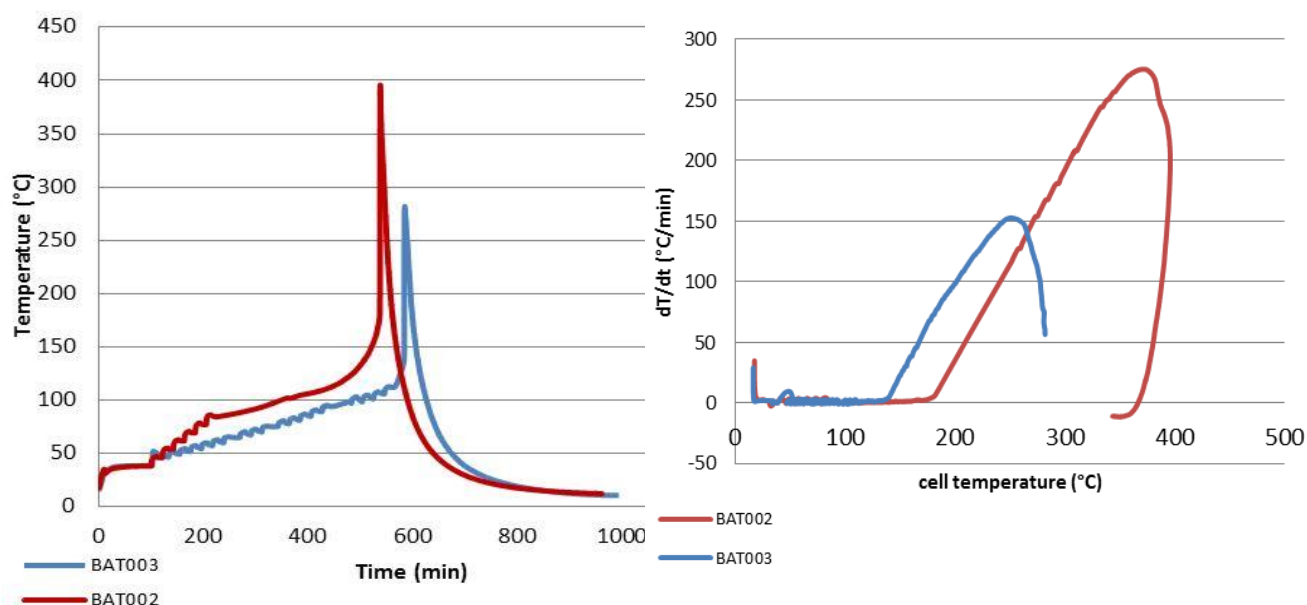
Figure 3.18. Essais de reproductibilité dans le BTC a) cellules A123s b) cellules LifeBatt

Tableau 3.7 : Températures critiques moyennes des cellules neuves A123s et LifeBatt

Technologies	$T_{1,moyenne}$	$t_{1,moyenne}$	$T_{2,moyenne}$	$t_{2,moyenne}$	$T_{3,moyenne}$	$t_{3,moyenne}$
A123s	79,7	333	137,7	1312	171,3	1675
LifeBatt	90,7	336	149,3	1165	166,7	1185

3.2.3 Analyse des résultats des cellules PurePower

Les résultats obtenus sur les cellules PurePower de chimie NMC/C montrent clairement un comportement différent de celui des 2 technologies précédentes lors des essais dans le BTC, les cellules PurePower montrant une réactivité bien supérieure. Seulement deux essais sur des cellules neuves ont été concluants ; leurs résultats sont présentés dans la Figure 3.19. Pour la cellule BAT002, un seul pic exothermique a été détecté à 82°C menant vers 100°C à un départ en emballement très rapide avec une vitesse d'auto-échauffement de 270°C/min vers 350°C (Figure 3.19b) ; la température de surface de la cellule a dépassé 380°C dans ce cas. Lors de l'essai avec la cellule BAT003, un seul pic exothermique a été détecté vers 120°C menant immédiatement à l'emballement de la cellule, la vitesse d'auto-échauffement de la cellule atteignant 150°C/min vers 240°C. Aucune réaction endothermique n'a été observée lors des essais sur les cellules PurePower. En raison de l'intégrité mécanique réduite de ces cellules en sachet (cf. Figure 3.13) par rapport à celle du format cylindrique des cellules A123s et LifeBatt, ces observations ne peuvent pas être corrélées à la chimie NMC/C. La comparaison du comportement thermique des deux chimies étudiées LFP/F et NMC/C ne peut donc pas être établie.



a) Evolution de la température de surface des cellules en fonction du temps

b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

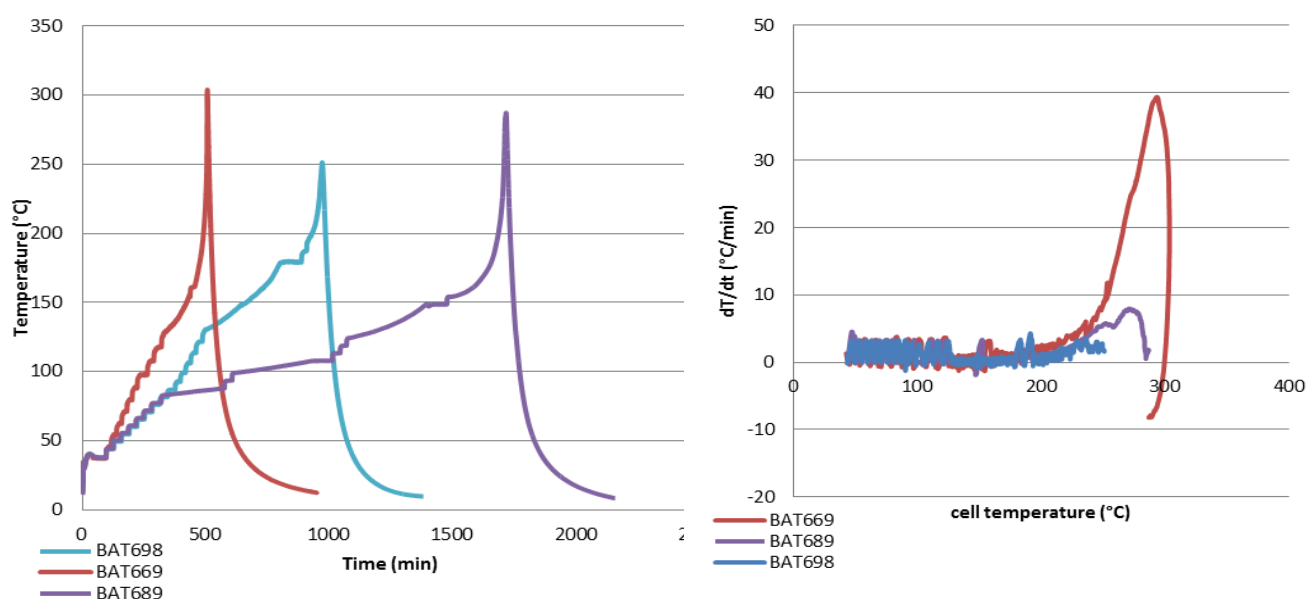
Figure 3.19. Essais réalisés dans le BTC sur deux cellules neuves PurePower de chimie NMC/C

3.3 Influence du vieillissement calendaire sur l'emballage thermique

Afin d'étudier l'impact du vieillissement sur l'emballage thermique des cellules, des essais sur des cellules préalablement vieilles (vieillessement calendaire) ont été effectués dans le BTC en appliquant le même protocole expérimental que celui utilisé pour les cellules neuves. Les cellules de chaque technologie aux deux niveaux de vieillissement (10 % et 30 % de perte de capacité) ont été testées. Les résultats sont présentés ci-après.

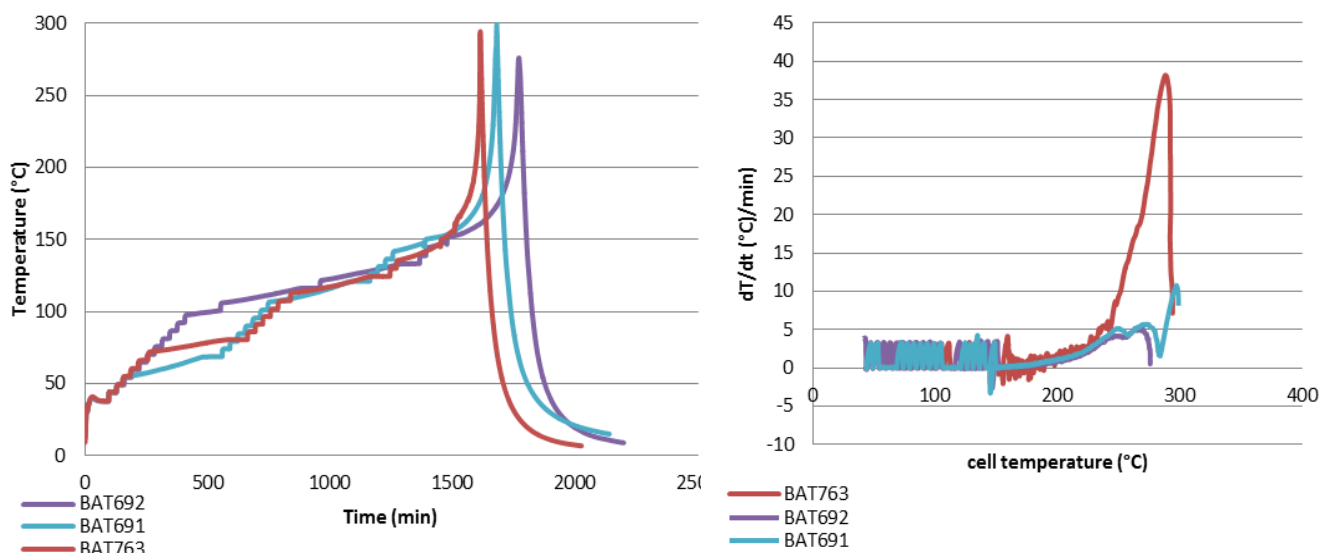
3.3.1 Analyse des résultats d'essais des cellules A123s

Trois essais dans le BTC ont été effectués sur des cellules A123s vieilles à 10 % et à 30 % de perte de capacité. Les évolutions de la température de surface de ces cellules et de leur vitesse de chauffe sont présentées respectivement dans les Figure 3.20 et Figure 3.21. Un dysfonctionnement au niveau des paliers de chauffe a été relevé pour les cellules BAT669 et BAT698, ce qui explique la non-reproductibilité des résultats mis en évidence dans la Figure 3.20 sur les cellules A123s vieilles à 10 %. Seuls les résultats sur la cellule BAT689 sont donc exploités dans cette étude. Les essais sur les cellules A123s vieilles à 30 % sont par contre assez reproductibles.



a) Evolution de la température de surface des cellules b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

Figure 3.20. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules A123s vieilles à 10 % de perte de capacité



a) Evolution de la température de surface des cellules

b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

Figure 3.21. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules A123s vieilles à 30 % de perte de capacité

Les différentes températures critiques T_1 , ainsi que les temps t_1 nécessaires pour les atteindre, ont été identifiés à partir de ces résultats. Leurs valeurs moyennes sont rapportées dans le Tableau 3.8 qui montre clairement que la température T_1 liée à la 1^{ère} réaction exothermique détectée est plus élevée pour les cellules vieilles que pour les cellules neuves. Ceci s'explique par la croissance de la SEI au cours du vieillissement calendaire des cellules, et les limitations diffusionnelles qu'elle peut engendrer. La température T_2 est également un peu plus élevée pour les cellules vieilles, sachant que cette température peut être liée à différents phénomènes endothermiques y compris la fusion du séparateur. Il est donc difficile d'annoncer une explication plausible, d'autant plus qu'on ne connaît pas la nature chimique exacte du séparateur dans nos cellules. En revanche, on s'est intéressé aux recherches effectuées en termes d'impact du vieillissement calendaire sur le comportement du séparateur dans les batteries Li-ion. A ce jour aucune contribution n'a révélé un changement dans les propriétés thermiques des séparateurs. Les seules observations retenues concernent en particulier l'aspect mécanique. En effet, il a été reporté que le séparateur subit une perte dans son intégrité mécanique dans des conditions de stockage à 55°C pendant 4 semaines [LOV11]. D'autres travaux ont montré que le séparateur devient collant et change de coloration après vieillissement des cellules à 55°C pendant 40 semaines [ABR05]. Des dépôts de matières actives au niveau les pores des séparateurs ont été également observés à l'échelle microscopique [ABR05]. Enfin, il serait intéressant d'identifier la nature exacte du séparateur dans nos cellules, ensuite des essais post mortem sur nos cellules vieilles apporteront plus de détails sur le comportement thermique du séparateur dans ces conditions de vieillissement. La température T_3 est quant à elle plus basse. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer également cette différence. D'une part, les cellules ont dû dégager plus de chaleur que dans le cas des cellules neuves. Et d'autre part, le vieillissement du séparateur, et la baisse de son intégrité mécanique a probablement provoqué un micro court-circuit initiant l'emballement thermique plus rapidement.

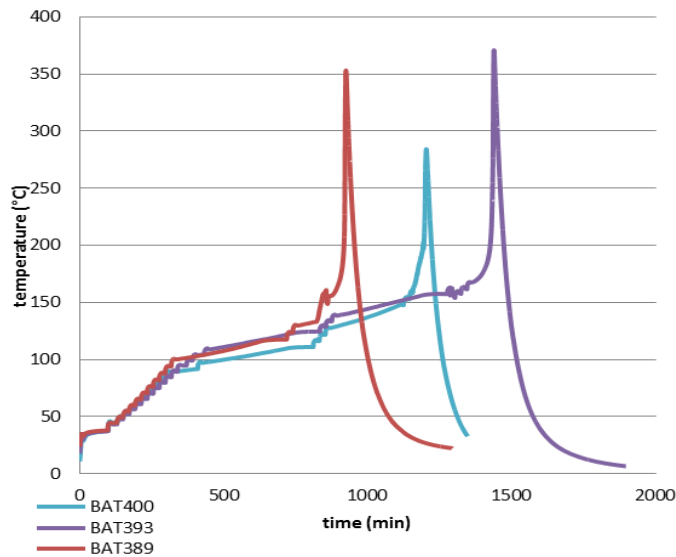
Tableau 3.8 : Températures critiques moyennes des cellules A123s neuves et vieilles (* : valeurs non exploitables)

Technologies		cellule	T ₁ (°C)	t ₁ (min)	T ₂ (°C)	t ₂ (min)	T ₃ (°C)	t ₃ (min)
A123s	Neuves	moyenne	79,7	333	137,7	1312	171,3	1675
	Vieilles à 10 %	BAT689	83	327	145	1400	154	1479
		BAT669	*	*	148	*	*	*
		BAT698	*	*	144	*	*	*
		moyenne	83	327	145,7	1400	154	1479
	Vieilles à 30 %	BAT692	98	410	148	1475	151	1480
		BAT693	106	547	147	1365	150	1393
		BAT763	72	265	146	1430	151	1488
		moyenne	92	407	147	1423	150,7	1454

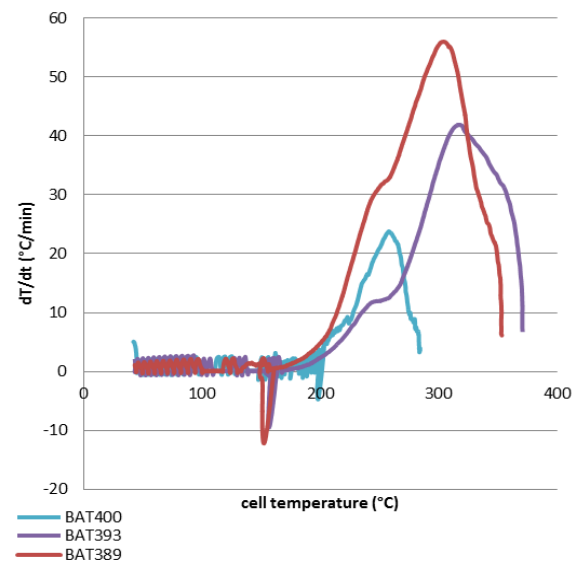
Une température plus élevée est ainsi nécessaire pour déclencher le premier auto-échauffement des cellules A123s vieilles, ce qui traduit l'étendue en température du stade 1, au contraire du stade 3, qui est nettement plus réduit pour les cellules vieilles, en particulier pour celles vieilles à 30 % de perte de capacité. L'emballement thermique se produit alors d'une façon beaucoup plus accélérée pour les cellules vieilles, comme le montre le faible écart entre les temps critiques t_2 et t_3 dans le Tableau 3.8.

3.3.2 Analyse des résultats d'essais des cellules LifeBatt

Comme pour les cellules A123s, trois essais dans le BTC ont été effectués sur les cellules LifeBatt vieilles à 10 % et à 30 % de perte de capacité. L'évolution de la température de surface de ces cellules ainsi que leur vitesse de chauffe sont présentées respectivement dans les Figure 3.22 et Figure 3.23. Une bonne reproductibilité des résultats a été observée sur les cellules LifeBatt vieilles à 10 %, alors qu'une dispersion plus importante des résultats est observée sur les cellules LifeBatt vieilles à 30 %. Malheureusement, il est difficile de trouver une explication avérée à ces différences, même si l'on peut supposer que ces différences pourraient être liées à l'état initial des cellules LifeBatt qui présentaient 4 % de perte de capacité au départ.

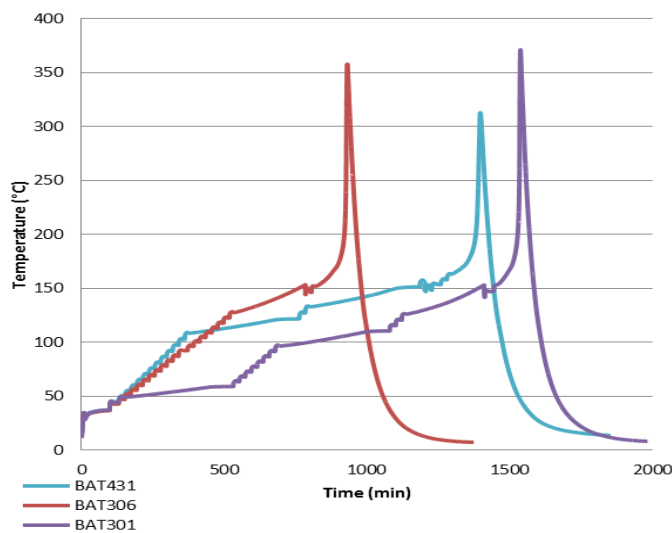


a) Evolution de la température de surface des cellules

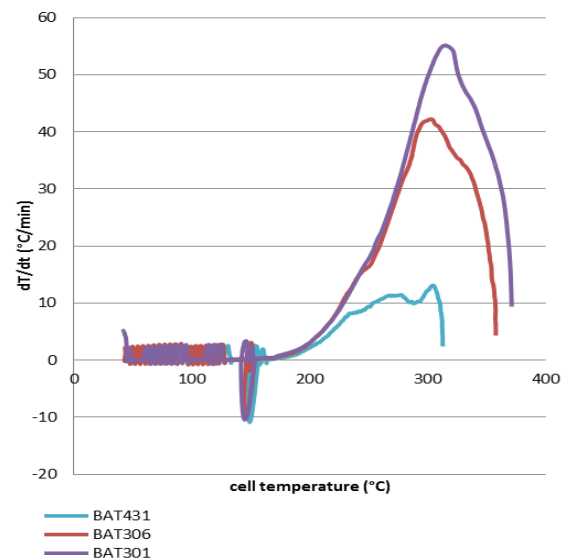


b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de de surface

Figure 3.22. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules LifeBatt vieilles à 10% de perte de capacité



a) Evolution de la température de surface des cellules



b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules

Figure 3.23. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules LifeBatt vieilles à 30% de perte de capacité

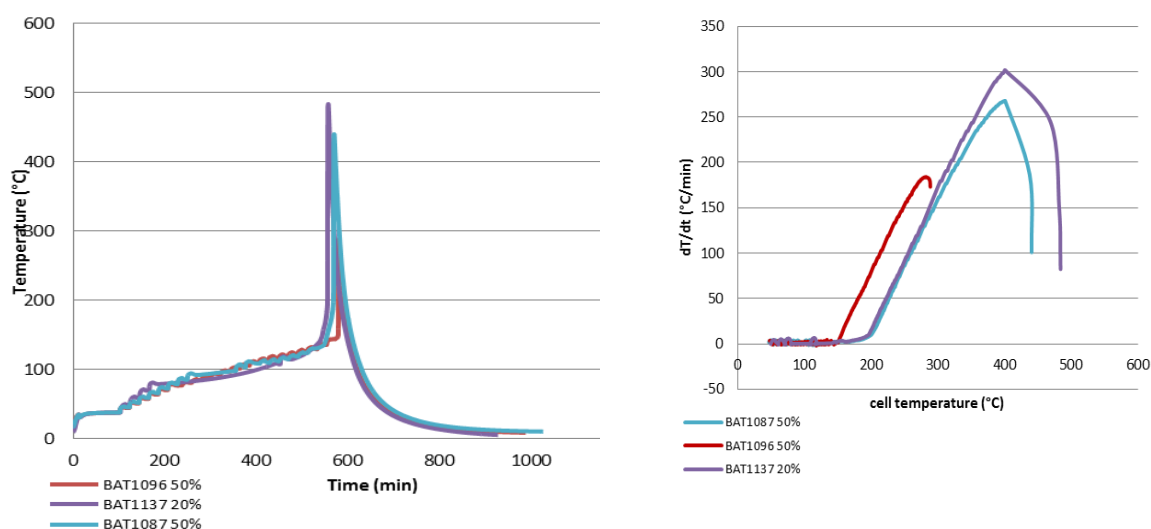
Les différentes températures et temps critiques ont été déterminés à partir de ces résultats. Les valeurs moyennes de ces grandeurs sont rapportées dans le Tableau 3.9. Comme pour les cellules A123s, la comparaison des températures critiques des cellules vieilles et des cellules neuves montre une température T_1 plus élevée pour les cellules vieilles. La température T_2 est également un peu plus élevée, alors que la température T_3 est plus faible. Les tendances obtenues sur les cellules LifeBatt sont proches de celles observées sur les cellules A123s.

Tableau 3.9 : températures critiques moyennes des cellules LifeBatt neuves et vieilles

Technologies		cellule	T ₁ (°C)	t ₁ (min)	T ₂ (°C)	t ₂ (min)	T ₃ (°C)	t ₃ (min)
LifeBatt	Neuves	moyenne	90,7	336	149,3	1165	166,7	1185
	Vieilles à 10 %	BAT400	93	407	147	1124	160	1154
		BAT393	110	465	162	1293	167	1357
		BAT389	103	350	160	856	160	869
		moyenne	102	407	156,3	1091	162,3	1127
	Vieilles à 30 %	BAT431	109	390	159	1200	163	1293
		BAT306	128	520	154	780	154	809
		BAT301	97	680	155	1409	155	1450
		moyenne	111,3	530	156	1130	157,3	1184

3.3.3 Analyse des résultats d'essais des cellules PurePower

Comme pour les cellules neuves, le comportement thermique des cellules PurePower vieilles est clairement différent de celui observé sur les cellules A123s et LifeBatt. Les essais conduits jusqu'à la fin du test sans provoquer l'arrêt ou des dommages au niveau du BTC sont représentés dans la Figure 3.24. Les résultats de ces essais sont assez reproductibles. La réactivité élevée de ces cellules est clairement visible, avec un emballement brutal démarré en moins de 600 min et une vitesse d'auto-échauffement lors de l'emballement dépassant les 200°C/min.



a) Evolution de la température de surface des cellules

b) Evolution de la vitesse de chauffe des cellules en fonction de leur température de surface

Figure 3.24. Essais réalisés dans le BTC sur des cellules PurePower vieilles à différents niveaux de perte de capacité

L'analyse des résultats des tests abusifs dans le BTC pour les 2 technologies A123s et LifeBatt de chimie LFP/C montre clairement que l'emballement thermique des cellules vieilles se produit à des températures plus basses que celui observé pour les batteries neuves. Les tests ont également montré que plus le niveau de vieillissement est élevé, plus les effets de l'emballement thermique sont accélérés. Ceci correspond aux observations rapportées sur des cellules LCO/C dans les travaux de Tabador et al. [TAB12]. Nous avons également observé que la température de la 1^{ère} réaction exothermique est nettement plus élevée pour les cellules vieilles que pour les cellules neuves ; en d'autres termes, une température plus élevée est nécessaire pour provoquer le 1^{er} auto-échauffement des cellules vieilles en calendaire. Une étude récente réalisée par Zhang et al. [ZHA16] sur des cellules LMO/C de type sachet vieilles dans des conditions proches des nôtres (55°C/100 % SOC) a donné des résultats similaires. Roder et al. [RÖD14] en revanche ont obtenu des résultats différents dans leur étude sur l'influence du vieillissement calendaire dans des conditions identiques aux nôtres (60°C/100 % SOC) mais portant sur des cellules constituées d'une combinaison LMO/NMC à l'électrode positive, et de graphite à l'électrode négative : la température de la 1^{ère} réaction exothermique des cellules vieilles s'est révélée moins élevée que celle des cellules neuves. Par ailleurs les différences liées aux réactions endothermiques sont difficiles à expliquer, les hypothèses concernant l'impact du vieillissement du séparateur nécessitent plus d'investigations pour pouvoir avancer des explications fondées.

4 Les essais abusifs dans l'étuve (test au four)

La description des essais de surchauffe dans l'étuve a été présentée dans le chapitre 2. Ces essais thermiques abusifs ont été réalisés dans le cadre de la validation du modèle de l'emballage thermique à l'échelle des cellules. La première partie de cette section présente une analyse qualitative basée sur les observations et mesures réalisées avant et après les essais effectués sur les 3 technologies de cellules testées. L'analyse des résultats expérimentaux permettant d'identifier les paramètres du profil de stabilité thermique des cellules testées est ensuite exposée. Enfin, la dernière partie de cette section compare les résultats des essais sur des cellules neuves et des cellules vieilles de chacune des 3 technologies de cellules.

4.1 Caractéristiques des cellules neuves avant et après essai

Pour caractériser les cellules testées, on a procédé de la même manière que pour les tests dans le BTC. Les opérations suivantes ont été réalisées avant et après chaque essai : clichés photographiques, mesures de la masse, des dimensions et de la tension aux bornes des cellules. Les données relatives à 3 cellules testées, une de chaque technologie étudiée, sont présentées dans le Tableau 3.10 à titre d'exemple. En comparant ce tableau au tableau 5 (Cf. section 3.1) concernant les essais dans le BTC, on constate que les grandeurs mesurées ont des valeurs très similaires, ceci pour chaque technologie.

Tableau 3.10. Caractéristiques des cellules avant et après l'essai dans l'étuve

Caractéristiques	Avant essai			Après essai		
	Masse (g)	Dimensions (mm)	Tension (V)	Masse (g)	Dimensions (mm)	Tension (V)
BAT709 A123s (2,3 Ah)	77,24	26*65	3,369	64,96	27*67	0
BAT260 LifeBatt (15 Ah)	453,54	41*165	3,33	377,49	41*166	0
BAT002 PurePower (30 Ah)	788,71	298*170*11	3,99	587,98	285*166*54	0

4.2 Analyse des résultats des essais

Le programme de chauffe appliqué au niveau de l'étuve a été exposé dans le chapitre 2 (Cf. section 2.3.1). L'étuve est préchauffée à 35°C, température maintenue pendant 60 minutes, puis l'étuve est chauffée jusqu'à 200°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Dès que la température de la cellule atteint 200°C, une période de stabilisation de 120 minutes est observée pour s'assurer que la réaction de la cellule est complète, et la chauffe de l'étuve est alors stoppée. L'évolution de la température lors des essais a été enregistrée en utilisant dix thermocouples (cinq thermocouples répartis sur la surface de la cellule, quatre autres répartis dans le bac de rétention dans l'étuve. La Figure 3.25 montre les résultats d'un essai où l'on voit clairement des différences entre les températures mesurées par les différents thermocouples, que ce soit ceux positionnés sur la surface de

la cellule ou ceux installés dans le bac de rétention de l'étuve. Ces différences peuvent s'expliquer par les raisons suivantes :

1. L'étuve étant assez volumineuse, l'homogénéité de la dissipation de chaleur est discutable.
2. L'ouverture de l'évent n'est principalement détectée que par le thermocouple positionné près de la borne positive qui mesure une baisse de température.
3. Le décollage de certains thermocouples collés sur la surface de la cellule, suite à l'ouverture de l'évent qui provoque une pression importante, induit une sous-estimation de la température de la cellule.
4. Des pertes thermiques sont provoquées par une légère ouverture de la porte de l'étuve autour d'une température ambiante de 170°C-180°C à cause de la dilatation de la porte due à la chaleur. Ces pertes thermiques ont été minimisées par un maintien renforcé de la porte de l'étuve.
5. L'ouverture des soudures au niveau des cellules PurePower en sachet a engendré systématiquement le décollage de plusieurs thermocouples de la surface des cellules.

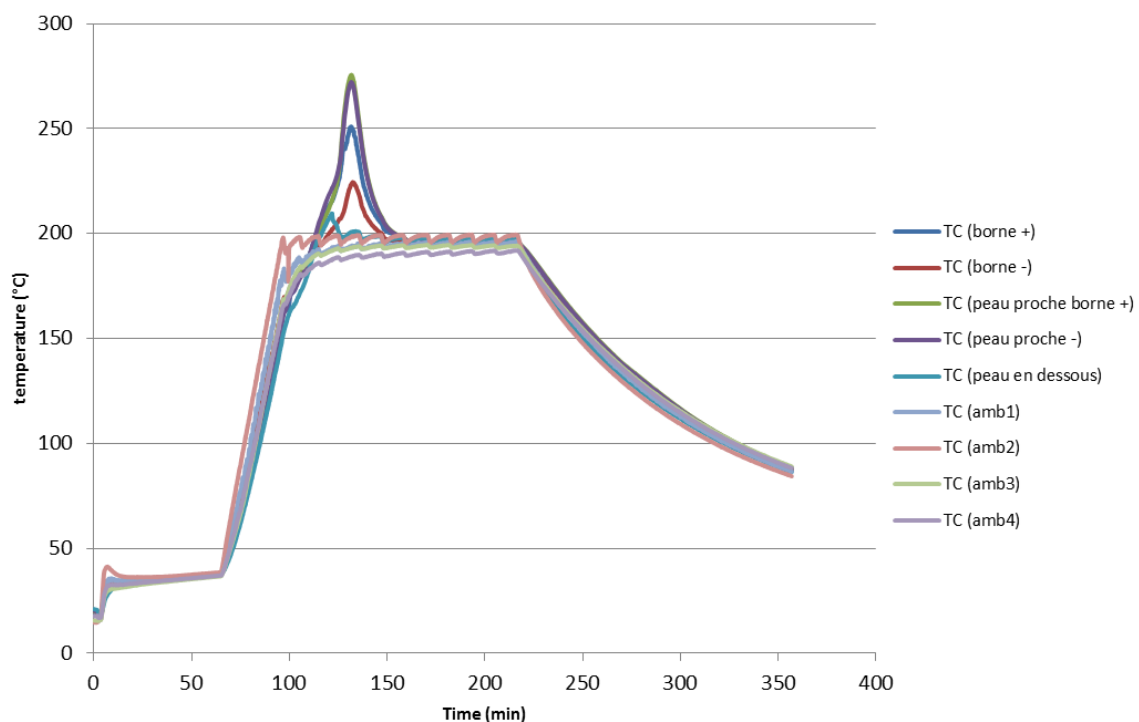


Figure 3.25. Evolution de la température dans la cellule et au sein de l'étuve lors d'un essai avec une cellule A123s neuve

Les résultats des essais pour les 3 technologies, y compris les essais de reproductibilité, sont discutés ci-après. La température de surface présentée dans les résultats est la valeur moyenne des températures mesurées par les thermocouples collés à la surface de la cellule testée. La température de stabilisation a été réduite à 60min dans certains essais, le but est de gagner en temps étant donné que l'emballement thermique se produit durant les 120 premières minutes de l'essai.

4.2.1 Analyse des résultats d'essais des cellules A123s

Dans la Figure 3.26, un seul essai concernant les cellules A123s est présenté car la reproductibilité des essais n'a pas été satisfaisante à cause du décollement de tous les thermocouples de la surface de la cellule.

Le départ en emballement thermique survient autour de 173°C après 101min de temps d'essai. D'après la Figure 3.26 ce temps correspond également à la chute de la tension de cellule. Quant à la température maximum enregistrée, elle a atteint 255°C au bout de 7896 s.

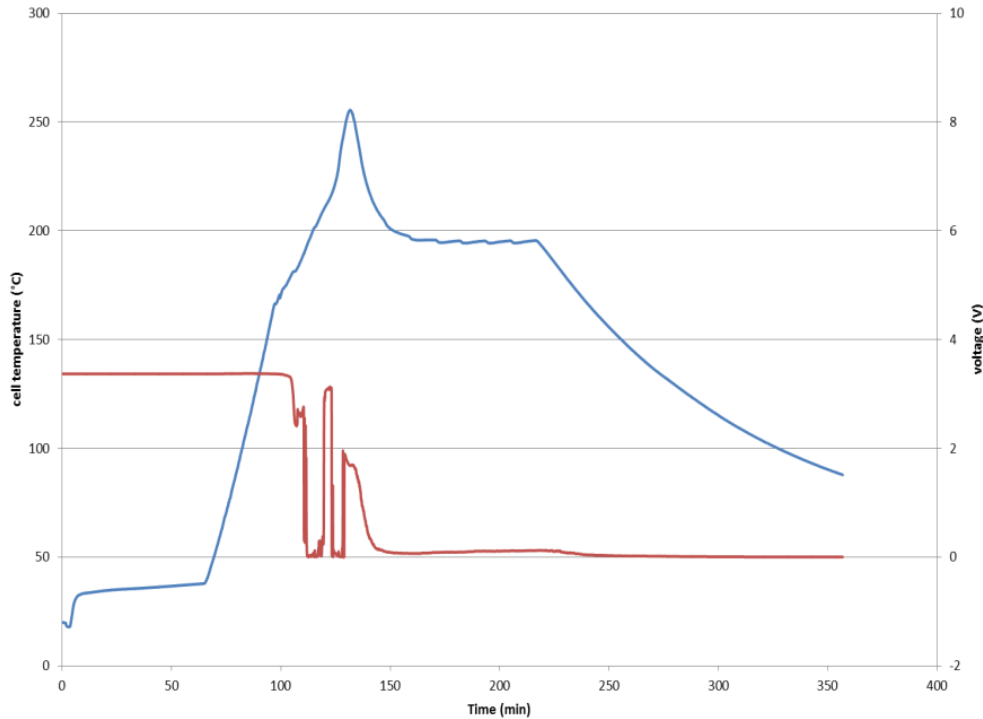


Figure 3.26. Evolution de la température et de la tension d'une cellule A123s neuve (BAT709) lors d'un essai dans l'étuve

4.2.2 Analyse des résultats d'essais des cellules LifeBatt

Pour les cellules LifeBatt neuves, deux essais sur trois ont été satisfaisants. Les évolutions de la température et de la tension des deux cellules retenues sont présentées dans la Figure 3.27. On peut constater que les réponses thermiques des deux cellules sont assez similaires. Les chutes de tension des cellules surviennent après le même temps d'essai, autour de 6500 s. On remarque aussi que l'accélération de l'emballement thermique a été un peu retardée pour la cellule BAT260 en comparaison de la cellule BAT319. Les températures maximales atteintes par ces cellules sont très voisines, autour de 280°C.

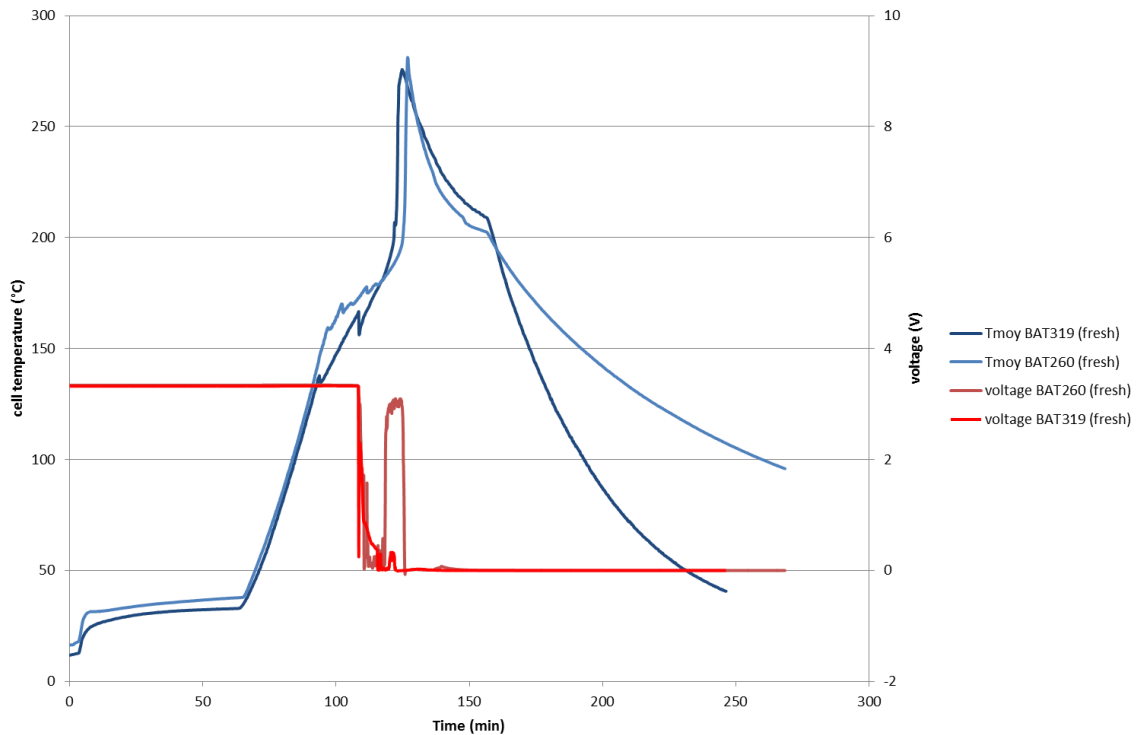


Figure 3.27. Evolution de la température et de la tension de cellules LifeBatt neuves lors d'un essai dans l'étuve

4.2.3 Analyse des résultats d'essais des cellules PurePower

Comme pour les essais dans le BTC, les cellules PurePower ont montré une très grande réactivité. L'ouverture des soudures du packaging de la cellule a engendré le décollage de la quasi-totalité des thermocouples lors de chaque essai. On a constaté en effet qu'après chaque essai, un ou deux thermocouples seulement (numérotés 3, 4, 5 dans la Figure 3.28) étaient encore collés sur la surface de la cellule. C'est pourquoi les températures exploitées dans les résultats relatifs aux essais dans l'étuve sont soit la température enregistrée du seul thermocouple encore en place, soit la moyenne des températures des thermocouples encore collés.

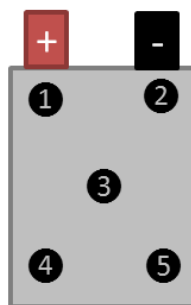


Figure 3.28. Représentation d'une cellule PurePower instrumentée avec 5 thermocouples pour l'essai dans l'étuve

Dans la Figure 3.29, qui montre l'évolution de la température et de la tension de deux cellules PurePower neuves, on voit clairement la forte réactivité de ces cellules qui se traduit par le démarrage quasi-instantané de l'emballage thermique entre 180°C et 190°C. La cellule BAT001 a montré une réactivité plus importante que la cellule BAT770, avec un démarrage de l'emballage plus précoce et une température maximale de 377°C contre 309°C pour la cellule BAT770. La chute de la tension de cellule, quant à elle, s'est manifestée brusquement au niveau des deux cellules après presque la même

durée d'essai mais curieusement la cellule BAT770 ne s'est emballée que 450 s après la chute de tension contrairement à la cellule BAT001 qui s'est emballée quasiment en même temps.

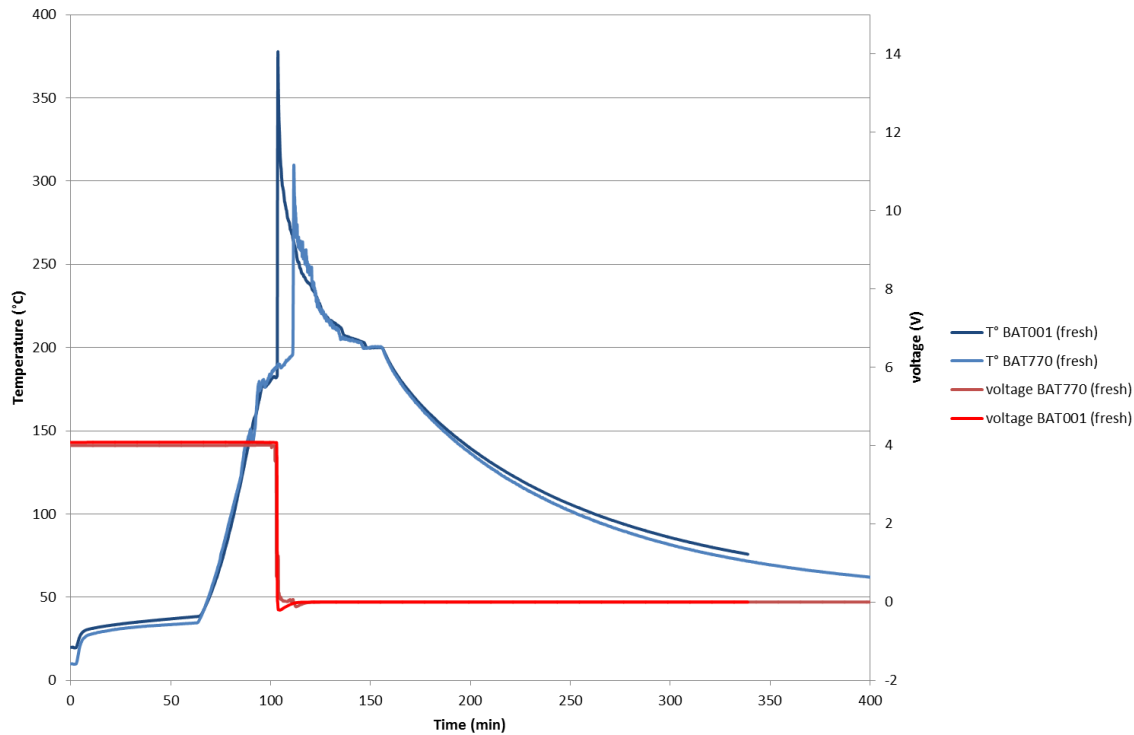


Figure 3.29. Evolution de la température et de la tension des cellules PurePower neuves lors d'un test dans l'étuve

4.3 Influence du vieillissement calendaire sur l'emballlement thermique

Les cellules vieilles de chacune des trois technologies ont été également testées dans l'étuve pour étudier qualitativement l'influence du vieillissement sur le déclenchement de l'emballlement thermique des cellules étudiées.

4.3.1 Influence du vieillissement pour les cellules A123s

L'évolution des températures de toutes les cellules neuves et vieilles testées dans l'étuve est présentée dans la Figure 3.30. Les profils de température sont assez similaires ; on observe une reproductibilité meilleure pour les cellules vieilles à 30 % de perte de capacité que pour celles vieilles à 10 %. Même si le départ de l'emballlement thermique au sein des deux cellules vieilles à 10 % de perte de capacité a eu lieu quasiment après la même durée de test et à une température très voisine, la cellule BAT699 a montré une réactivité plus importante, avec une température maximale de 280°C contre 230°C pour la cellule BAT690.

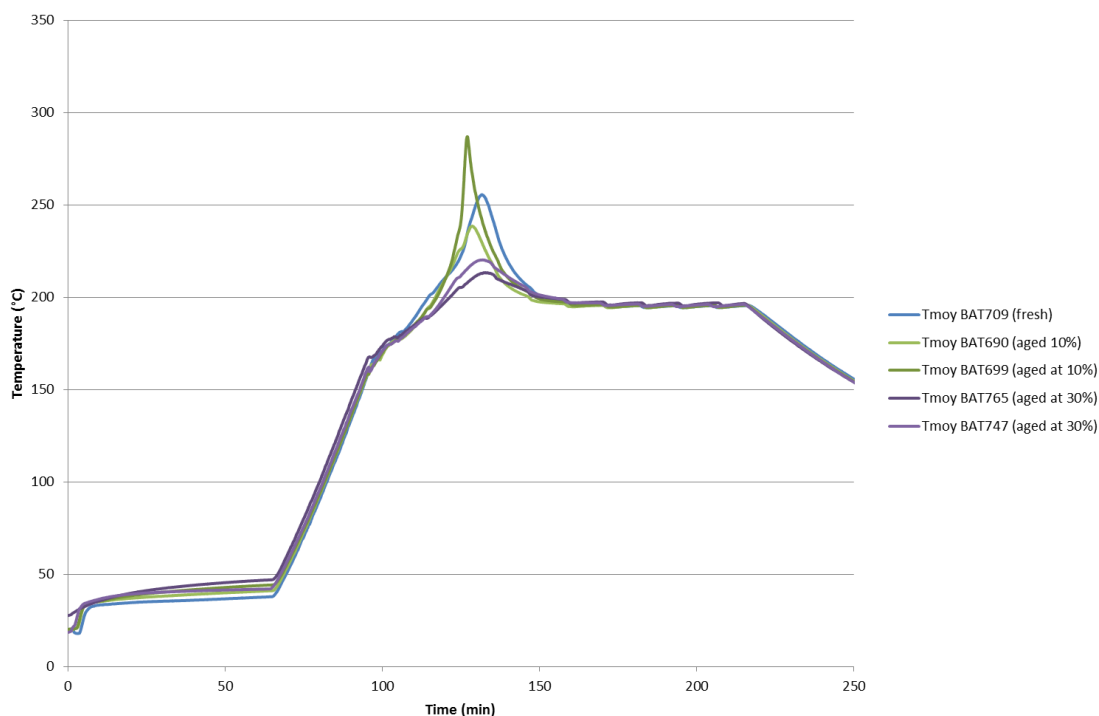


Figure 3.30. Evolution de la température des cellules A123s neuves et vieilles pendant les tests dans l'étuve

On constate également que le temps critique d'essai pour atteindre l'emballement thermique augmente quand on passe de la cellule neuve, aux cellules vieilles à 10 % de perte de capacité et enfin aux cellules vieilles à 30 %. On constate également que les températures de déclenchement de l'emballement thermique accéléré sont croissantes, de la cellule neuve aux cellules vieilles à 10 % de perte de capacité et aux cellules vieilles à 30 %. Il faut noter qu'il est difficile d'observer les pics endothermiques à travers les résultats des essais dans l'étuve sur les cellules A123s

Tableau 3.11 : Temps et température critiques de l'emballement thermique des cellules A123s neuves et vieilles dans l'étuve

A123s		t_3 (s)	T_3 (°C)
Neuve	BAT709	6085	173.9
Vieilles à 10 %	BAT699	6477	181.1
	BAT690	6305	177.5
Vieilles à 30 %	BAT747	6884	189
	BAT765	6802	188.8

4.3.2 Influence du vieillissement pour les cellules LifeBatt

Comme pour les cellules A123s, l'évolution des températures de toutes les cellules neuves et vieilles testées dans l'étuve est illustrée dans la Figure 3.31. La reproductibilité est assez satisfaisante pour les cellules neuves et vieilles à 30 % de perte de capacité mais elle est moins bonne pour les

cellules vieilles à 10 %, ce qui s'explique par le décollement de la plupart des thermocouples dans le cas de la cellule BAT390. Néanmoins, on peut constater que l'emballement thermique est retardé dans les cellules vieilles puisqu'il se produit dans l'ordre croissant des durées d'essai, en premier dans les cellules neuves, ensuite dans les cellules vieilles à 10 % et enfin dans les cellules vieilles à 30 %.

Comme on l'a constaté lors des essais dans le BTC, le pic endothermique lié à la fusion du séparateur et à l'ouverture de l'évent est plus marqué dans les cellules LifeBatt. Le zoom sur l'évolution de la température des cellules LifeBatt inséré dans la Figure 3.31 montre clairement que les pics endothermiques sont étroitement liés au démarrage de l'emballement thermique ($T_3 = T_2$) qui est plus rapide pour les cellules vieilles à 30 % de perte de capacité.

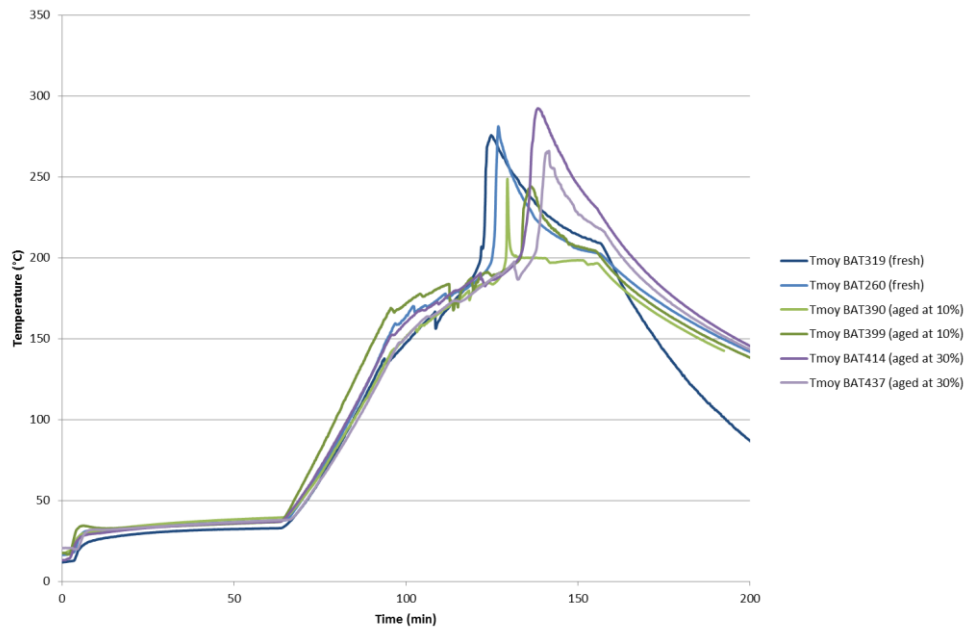


Figure 3.31. Evolution de la température des cellules LifeBatt neuves et vieilles pendant les tests dans l'étuve

Le Tableau 3.12 présente les durées d'essai t_2 et températures T_2 où l'on détecte les différents pics endothermiques lors de ces essais. On peut constater que le phénomène endothermique se manifeste à des durées d'essai croissant avec le vieillissement des cellules : d'abord dans les cellules neuves, ensuite dans les cellules vieilles à 10 % de perte de capacité, et enfin dans celles vieilles à 30 %. Ces résultats renforcent les observations faites lors des essais dans le BTC, où l'on a constaté que pour les cellules A123s et LifeBatt, le pic endothermique marquant le départ de la fusion du séparateur a lieu à des températures plus élevées pour les cellules vieilles du fait du vieillissement du séparateur.

Tableau 3.12 : Temps et température critiques des réactions endothermiques détectées pour les cellules LifeBatt neuves et vieilles dans l'étuve

LifeBatt		T ₂ (s)	T ₂ (°C)
Neuve	BAT260	6497	166
	BAT319	6681	177
Vieillies à 10 %	BAT390	7072	178
	BAT399	6697	183
Vieillies à 30 %	BAT414	7268	189
	BAT437	7890	197

4.3.3 Influence du vieillissement pour les cellules PurePower

Les tests dans l'étuve des cellules PurePower ont été plus satisfaisants que ceux effectués dans le BTC. Comme on l'a mentionné précédemment, bien que la plupart des thermocouples se soient décollés lors des essais, ceux qui sont restés bien collés nous ont permis d'obtenir des données exploitables, avec une reproductibilité assez satisfaisante. La Figure 3.32 montre en effet que le départ en emballement thermique des cellules vieilles à 20 % et 50 % de perte de capacité sont bien reproductibles, avec un départ plus rapide pour les cellules vieilles à 20 %. La reproductibilité est moins bonne pour les cellules neuves. Toutefois, nous ne pouvons pas conclure de façon définitive sur l'influence du vieillissement sur l'emballement, même si l'on peut penser que l'emballement est retardé pour les cellules vieilles. Les valeurs maximales atteintes, quant à elles, sont très élevées, entre 300°C et 400°C.

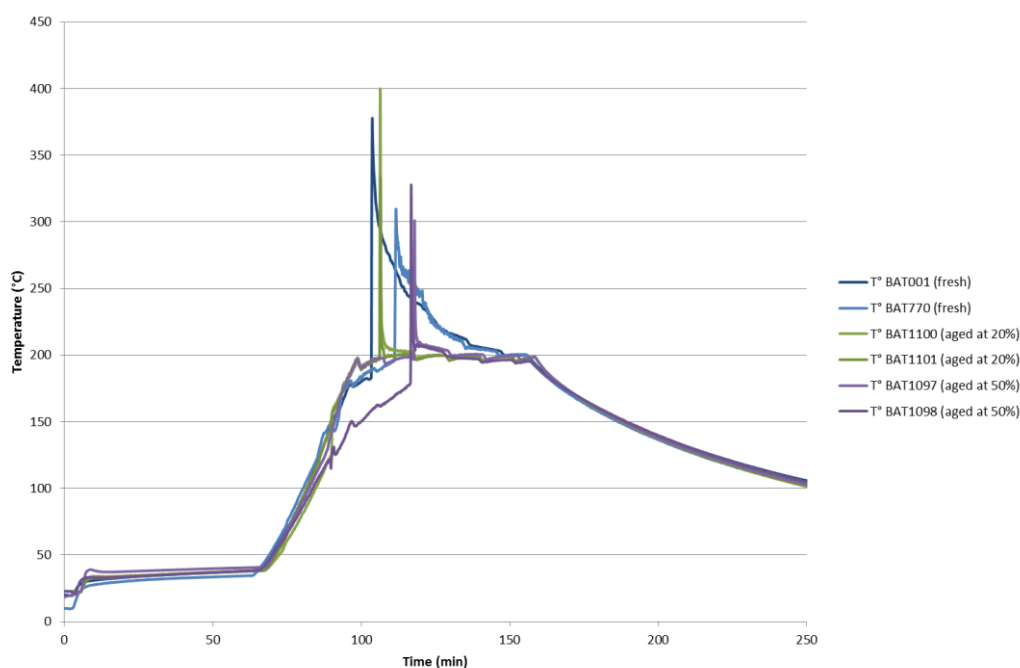


Figure 3.32. Evolution de la température des cellules PurePower neuves et vieilles pendant les tests dans l'étuve

Les données relatives au départ de l’emballement thermique lors des essais dans l’étuve sont résumées dans le Tableau 3.13. On peut constater que le seuil de température du déclenchement de l’emballement thermique varie très peu entre les différentes cellules au même état de vieillissement, à l’exception des cellules vieilles à 50 % de perte de capacité. On note en effet 13°C de différence entre les deux cellules neuves, seulement 2°C entre les cellules vieilles à 20 %, contre 18°C entre les cellules vieilles à 50 %. Par ailleurs, les temps critiques correspondant au départ en emballement sont très proches pour un état de vieillissement donné, pour les cellules vieilles à 20 % et celles vieilles à 50 %. Ce n’est pas le cas des cellules neuves, où l’on note une différence de temps importante, de l’ordre de 500 s.

Tableau 3.13 : Temps et température critiques de l’emballement thermique des cellules PurePower neuves et vieilles dans l’étuve

PurePower		t_3 (s)	T_3 (°C)
Neuves	BAT770	6637	195
	BAT001	6138	182
Vieilles à 20 %	BAT1100	6328	198
	BAT1101	6305	196
Vieilles à 50 %	BAT1097	7047	197
	BAT1098	6990	179

5 Les essais abusifs à l'échelle des modules

Dans le cadre de l'extension du modèle de l'emballage thermique à l'échelle du module, qui consiste à modéliser la propagation de l'emballage d'une cellule à ses voisines au sein du module, des tests abusifs ont été effectués sur des modules constitués par les cellules des 3 technologies, A123s, LifeBatt et PurePower. Le montage des modules, ainsi que les protocoles expérimentaux, ont été exposés dans le chapitre 2 (section 2.3.2).

On présentera dans cette partie les résultats des tests de surcharge effectués sur les trois modules (A123s, LifeBatt, PurePower). Les tests de surchauffe sur un module LifeBatt seront ensuite introduits.

5.1 Test de surcharge sur un module A123s

Comme il a été mentionné dans le chapitre 2, la surcharge est un moyen d'activation appliqué pour initier l'emballage thermique de l'une des cellules qui constituent le module étudié. Dans cette étude, la cellule A123s installée au milieu du module a subi une surcharge de 3C sans limite de tension.

A partir des clichés photographiques pris avant et après l'essai (Cf. *Figure 3.33*), et grâce à la vidéo de l'enregistrement, on peut identifier les différents événements qui ont eu lieu lors de l'essai. On constate que la cellule surchargée (celle du milieu) a réagi très fortement ; elle s'est ouverte latéralement du côté de la borne positive et sa partie spiralée interne a été totalement éjectée et déroulée à l'extérieur du cylindre (Cf. images 2 à 5 de la *Figure 3.33*). Cette partie spiralée imbibée d'électrolyte a pris feu lors de l'essai (Cf. image 1 de la *Figure 3.33*).

Bien que l'emballage thermique dans la cellule ait été important, avec un départ de feu impressionnant, celui-ci ne s'est pas propagé aux cellules voisines. Les mesures de tension de l'ensemble des cellules rassemblées dans le *Tableau 3.14* montrent que les tensions des cellules non surchargées n'ont que légèrement diminué, seule la cellule surchargée (n°7) ayant une tension nulle. Ceci est dû au fait que l'éjection de la partie active spiralée a isolé le feu à l'extérieur de la cellule, le cylindre isolant ne subissant pas de dommages importants. Une fois l'électrolyte consommé, le feu s'est arrêté et n'est donc resté en contact direct avec les cellules voisines que pendant quelques minutes.

Tableau 3.14 : Tension des cellules avant et après l'essai de surcharge du module A123s

Cellules	Tension (V) avant essai	Tension (V) après essai
1	3,297	3,251
2	3,297	3,290
3	3,297	3,290
4	3,297	3,290
5	3,297	3,290
6	3,297	3,238
7	3,297	0

Avant



Après



Figure 3.33. Clichés photographiques avant et après essai du module A123s

Les observations avancées ci-dessus ont été confortées par les données de l'évolution des températures enregistrées au cours de l'essai. Ces résultats sont rassemblés dans la *Figure 3.34*, où les graphes 1 à 6 donnent les températures des trois thermocouples des 6 cellules périphériques, et le graphe 7 celles des deux thermocouples de la cellule surchargée. On distingue clairement sur le graphe 7 l'ouverture de l'évent qui se traduit par la baisse de température mesurée par le thermocouple proche de la borne positive (en rouge). L'ouverture de l'évent précède le départ du feu qui provoque une montée très importante de la température au niveau de la cellule surchargée mais aussi au niveau des cellules dont les thermocouples étaient en contact direct avec les flammes (dépassant 600°C dans la cellule n°1). Cependant, si l'on considère les températures mesurées par les thermocouples qui n'ont pas été en contact avec les flammes, on constate que celles-ci ne dépassent pas 30°C, soit une augmentation moyenne de 10°C lors de l'emballement de la cellule surchargée.

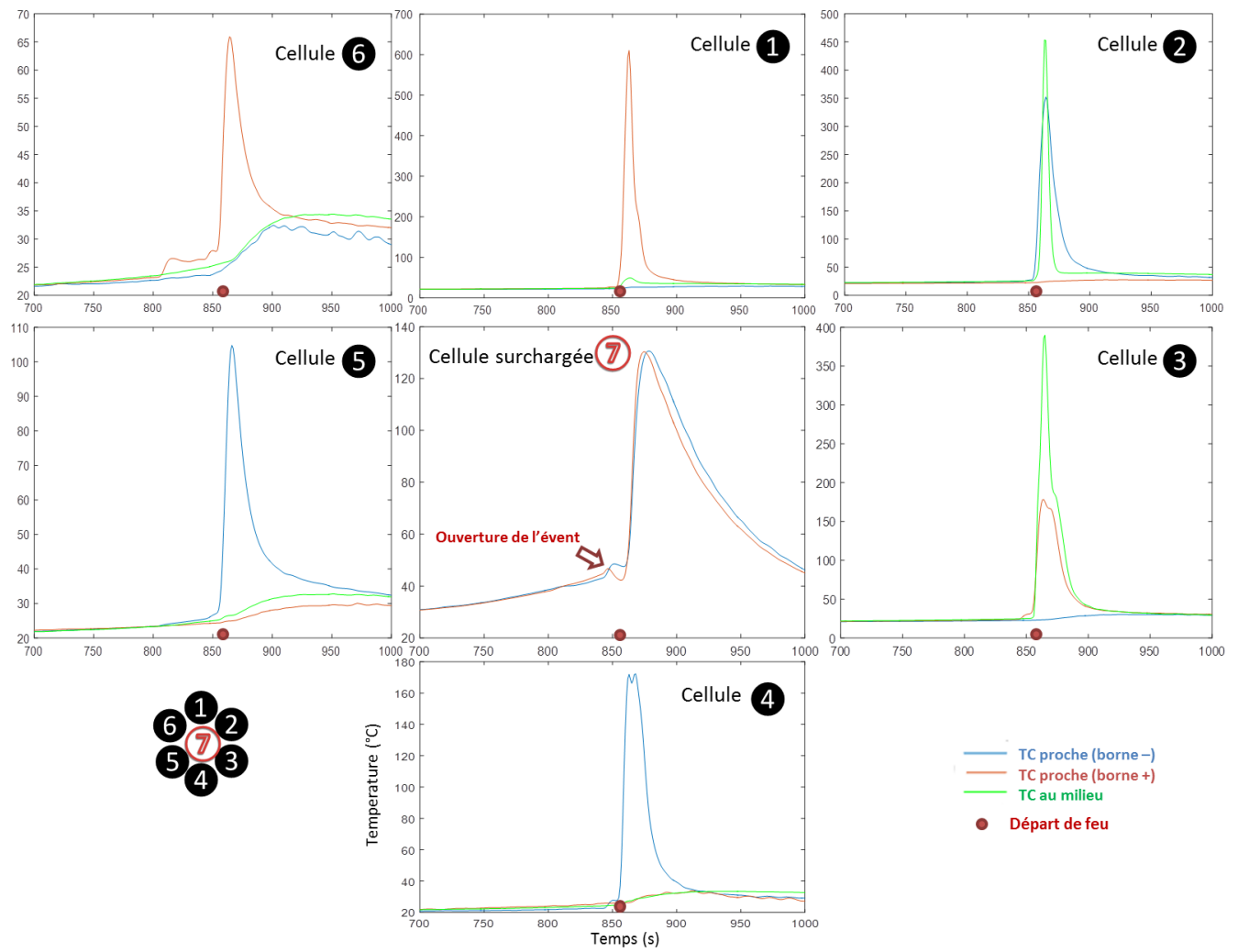


Figure 3.34. Evolution des températures des cellules constituant le module A123s lors de l'essai de surcharge

5.2 Essai de surcharge sur un module LifeBatt

L'essai sur le module LifeBatt a suivi le même protocole de surcharge (3C sans limite de tension) et les mêmes conditions opératoires de mesure des températures des différents thermocouples. La numérotation des cellules est la même que pour le module A123s (Cf. Figure 3.36). Il faut noter que la température initiale des cellules était seulement de 11°C contre 20°C pour le module A123s (conditions ambiantes différentes).

Contrairement au module A123s surchargé dans l'essai précédent, le module LifeBatt n'a pas subi de dommages considérables. En effet, la Figure 3.36, montre que le module est en parfait état, la cellule du milieu ne présentant aucun signe de traitement abusif. Cependant, les mesures de tension effectuées après l'essai (Cf. Tableau 3.15) montrent que la tension de la cellule surchargée est nulle.

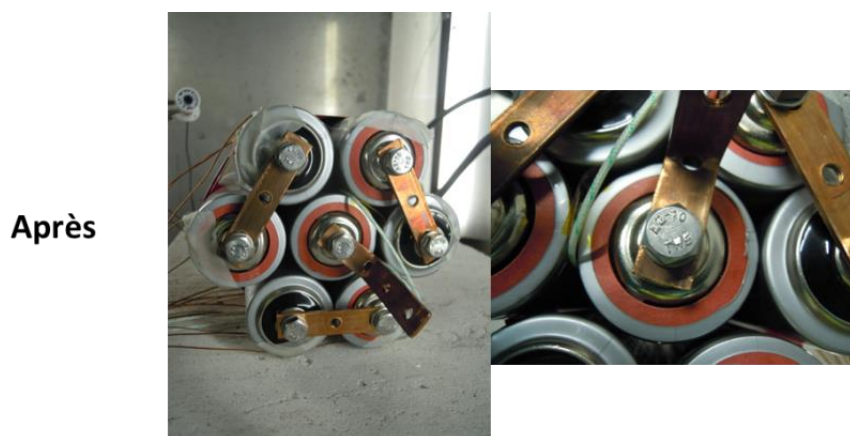


Figure 3.35. Clichés photographiques après l'essai de surcharge du module LifeBatt

Tableau 3.15 : Tension des cellules voisines avant et après l'essai de surcharge du module LifeBatt

Cellules	Tension (V) avant essai	Tension (V) après essai
1	3,33	3,33
2	3,33	3,33
3	3,33	3,33
4	3,33	3,33
5	3,33	3,33
6	3,33	3,33
7	3,333	0.313

La Figure 3.36 présente l'évolution des températures des sept cellules constituant le module LifeBatt. Sur le graphe de la cellule n°7 surchargée, on constate que celle-ci a atteint seulement 40°C avant de subir une chute de température qui semble être provoquée par une légère ouverture l'évent. Pour les cellules voisines, l'augmentation de température n'a pas excédé 5°C. En conclusion, la cellule LifeBatt n'a pas montré une forte réactivité et son système d'évent semble bien fonctionner pour la protéger des surcharges.

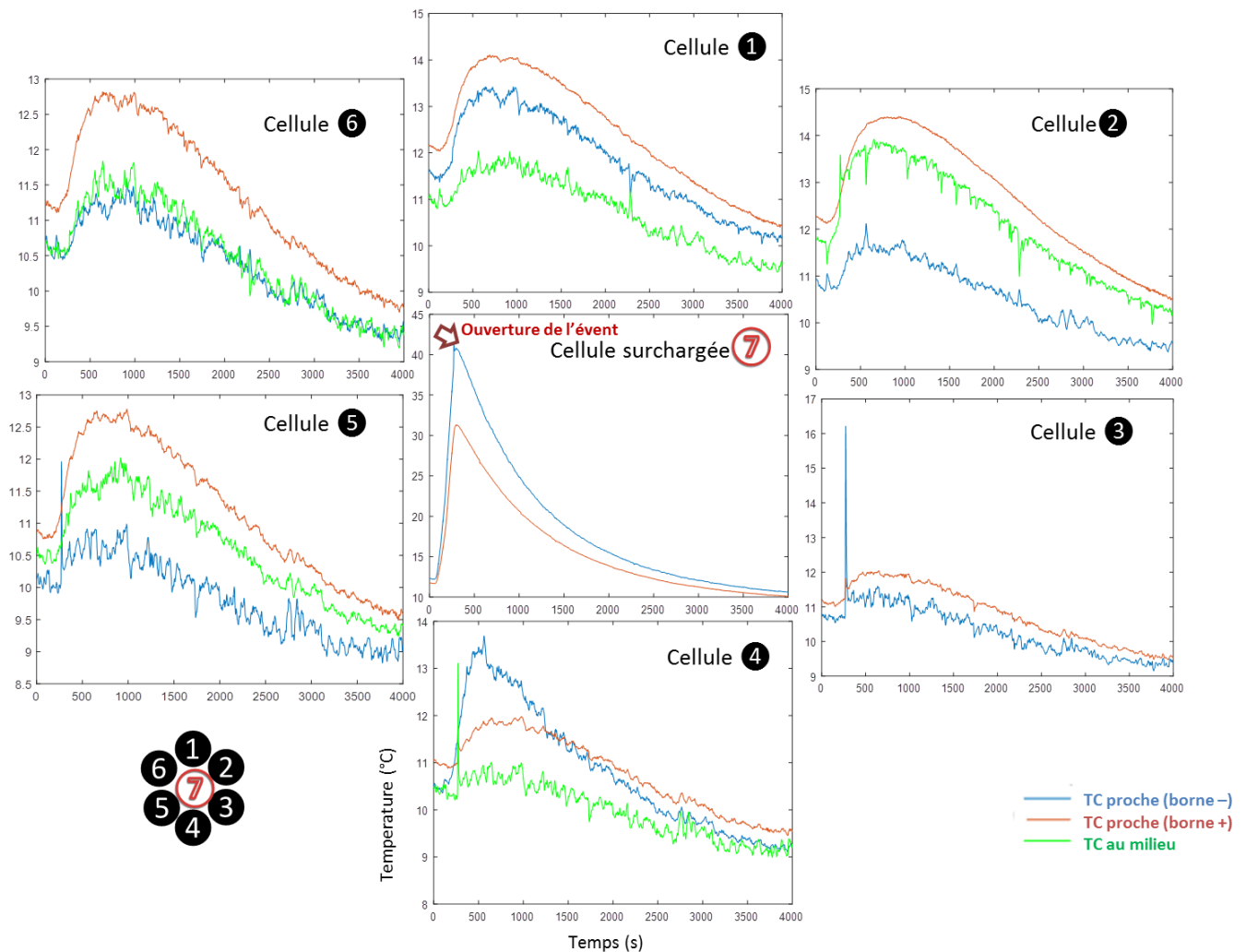


Figure 3.36. Evolution des températures des cellules au sein du module LifeBatt lors de l'essai de surcharge

5.3 Essai de surcharge sur un module PurePower

Etant donné que la cellule PurePower a montré une très forte réactivité dans les essais à l'échelle de la cellule, la surcharge appliquée sur la cellule du milieu (n°2) a été limitée à 2C, soit 60 A, sans limite de tension. Comme pour les modules A123s et LifeBatt constitués de cellules cylindriques, l'objectif est ici d'étudier le comportement des cellules prismatiques constituant le module et d'observer une propagation éventuelle de l'emballement thermique de la cellule n°2 à ses voisines (cellules n°1 et 3).

Dans l'enregistrement vidéo de l'essai, on a noté d'abord un gonflement très important de la cellule surchargée, puis une ouverture au niveau des soudures de part et d'autre du module, et enfin un dégagement de fumées suivi aussitôt d'un feu très impressionnant qui a duré 9 minutes. Après l'essai, le module était dans un état carbonisé, comme l'illustre la *Figure 3.37*.

L'évolution des températures des trois cellules constituant le module PurePower est présentée dans la *Figure 38*. Avant le départ du feu (représenté par le point rouge) la température de la cellule n°2 a atteint 86°C. Le feu s'est déclenché après 1830 s d'essai et les valeurs maximales des températures atteintes par les 3 cellules ont été très élevées. Il faut noter que l'enregistrement de la température au niveau de la cellule n°3 présente un bruit important qui peut être lié au déplacement des thermocouples provoqué par le gonflement de la cellule n°2 qui se trouvait au-dessus d'elle.



Figure 3.37. Clichés photographiques avant et après l'essai de surcharge du module PurePower

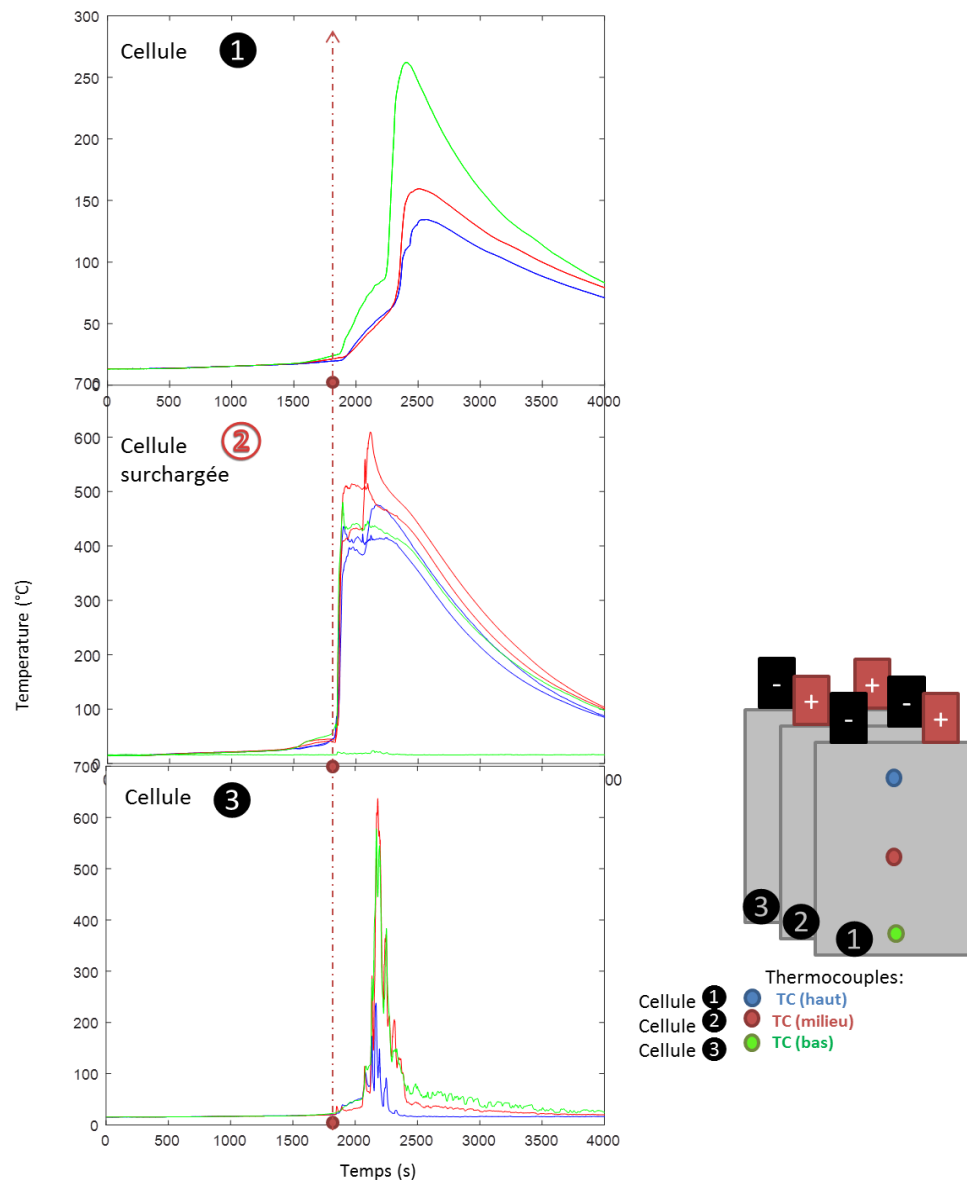


Figure 3.38. Evolution des températures des cellules au sein du module PurePower lors de l'essai de surcharge

5.4 Essai de surchauffe sur un module LifeBatt

Le module LifeBatt testé lors de cet essai de surchauffe a été construit de la même façon que celui utilisé pour l'essai de surcharge, à savoir qu'il est constitué de 7 cellules connectées en série. Un élément chauffant (densité de puissance de $0,78 \text{ W/cm}^2$) est cette fois-ci utilisé comme source d'activation de l'emballement. L'objectif étant de provoquer la propagation de l'emballement aux autres cellules, l'élément chauffant ne doit pas être en contact avec les cellules voisines pour assurer que la propagation de l'emballement soit uniquement due au transfert de la chaleur dégagée par la cellule chauffée. Dans notre essai, l'élément chauffant a été collé sur la cellule n°1 en périphérie du module, comme indiqué dans la *Figure 3.40*. Au total, vingt et un thermocouples ont été positionnés sur l'ensemble des cellules afin de suivre en continu l'évolution de leurs températures durant l'essai. Ces thermocouples sont installés de la manière suivante : 3 thermocouples par cellule non-chauffée (1 à proximité de la borne négative, 1 à proximité de la borne positive, et 1 au milieu de la cellule), 2 thermocouples sont installés sur la cellule chauffée (1 à proximité de la borne négative, et 1 à proximité de la borne positive). Le dernier thermocouple mesure la température de l'air ambiant. Durant l'essai un enregistrement vidéo a été effectué pour suivre le comportement des cellules et arrêter un départ de feu éventuel.

Les clichés photographiques pris avant et après l'essai (Cf. *Figure 3.40*) montrent que le module a gardé son intégrité mécanique. Seule la cellule n°1 a subi des dommages, en particulier au niveau de la borne positive, où on voit clairement le décollement du cache et quelques traces de condensation de l'électrolyte. Ces premières remarques indiquent a priori que la propagation de l'emballement thermique n'a pas eu lieu lors de cet essai, ce que confirme le *Tableau 3.16* où seule la cellule n°1 présente une tension nulle, la baisse de tension dans les autres cellules étant très limitée.

Avant



Après



Figure 3.39. Clichés photographiques avant et après l'essai de surchauffe du module LifeBatt

Tableau 3.16 : Tension des cellules avant et après l'essai de surchauffe du module LifeBatt

Cellules	Tension (V) avant essai	Tension (V) après essai
1	3,33	0
2	3,33	3,324
3	3,33	2,990
4	3,33	3,281
5	3,33	3,330
6	3,33	3,328
7	3,33	3,337

L'évolution des températures enregistrées est présentée dans la *Figure 3.40*. Au bout de 2 heures de test, la température de la cellule chauffée (n°1) a atteint 100°C et s'est maintenue à cette valeur. Sachant que l'emballlement thermique se produit à une température plus élevée que 100°C, on a augmenté la consigne de chauffage en basculant après 4 heures l'alimentation de l'élément chauffant de 2,2 A, 26,5 V à 2,27 A, 27,8 V (la marge de l'augmentation de la puissance a été limitée par la température limite de fonctionnement de l'élément chauffant, fixée à 200°C par le constructeur). La température de la cellule n°1 a augmenté de 5°C, alors que celles des cellules voisines ont baissé de 10°C en moyenne. L'ouverture de l'événement s'est produite à 6h30min ; le gaz échappé a provoqué le décollement du thermocouple proche de la borne positive de la cellule n°1, ce qui s'est traduit par une baisse brutale de la température, observable sur le graphe de cette cellule dans la *Figure 3.40*. Dans la vidéo enregistrée, on a pu voir après l'ouverture de l'événement une petite flamme au niveau de la borne positive de la cellule n°1 mais sans départ de feu important. On peut donc conclure que le protocole appliqué lors de l'essai de surchauffe de la cellule LifeBatt n'a pas abouti à un emballlement thermique accéléré du module.

De nouveaux essais sont nécessaires pour mettre au point un protocole expérimental permettant de provoquer systématiquement l'emballlement thermique d'une cellule et sa propagation aux cellules voisines du module.

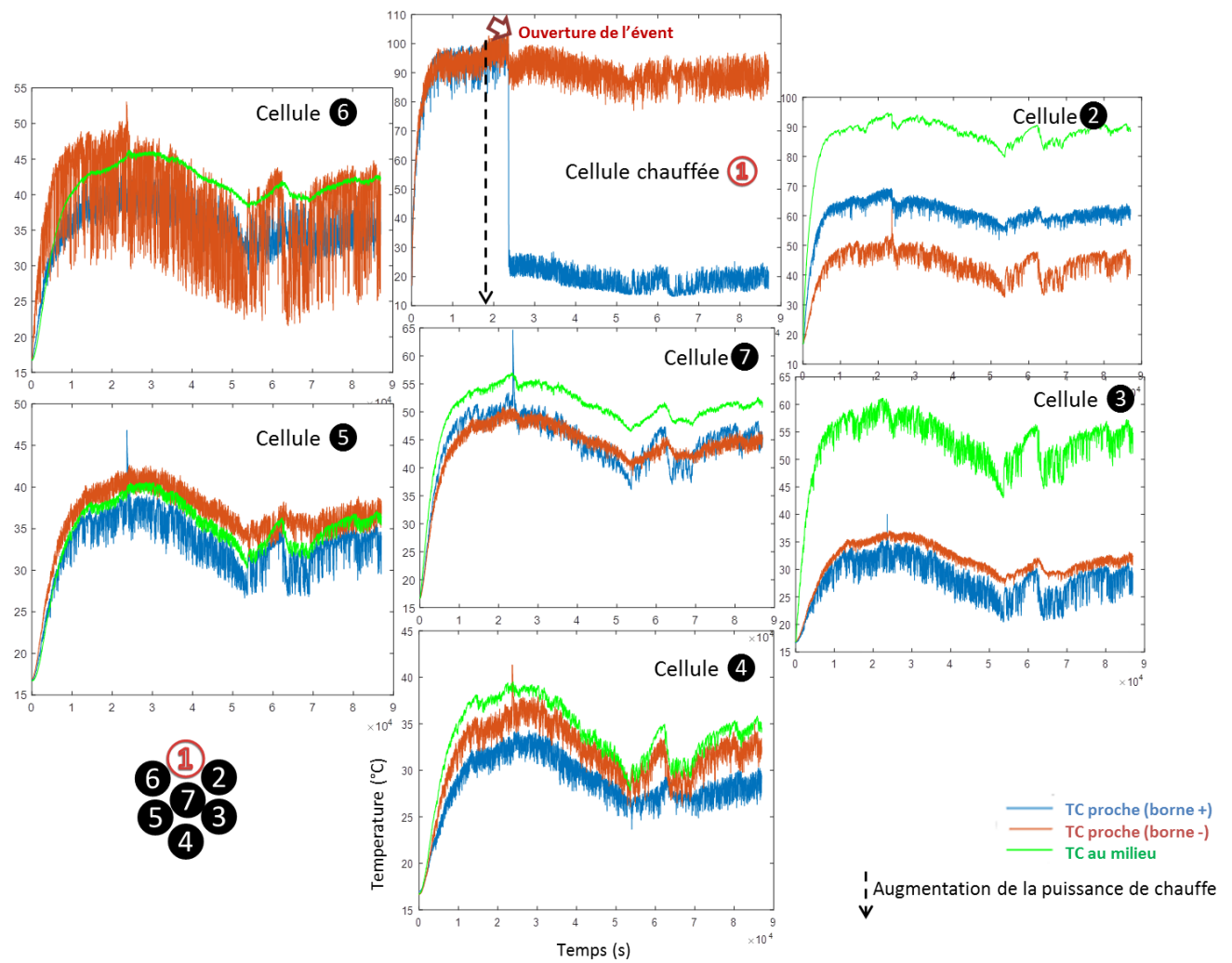


Figure 3.40. Evolution des températures des cellules au sein du module LifeBatt lors de l'essai de surchauffe

6 Conclusion

L'analyse des résultats issus de nos travaux expérimentaux a permis de mieux comprendre le phénomène de l'emballement thermique, en particulier pour la chimie LFP/C. En effet, à partir des essais réalisés dans le BTC, le diagramme du processus de l'emballement thermique pour les deux technologies A123s et LifeBatt de chimie LFP/C a été établi. Bien que cette chimie soit connue pour son aspect sécuritaire, un emballement thermique a clairement été observé pour l'ensemble des cellules testées dans des conditions thermiques abusives. Cependant, la sensibilité des réactions exothermiques intrinsèques n'a pas permis une meilleure reproductibilité des essais dans le BTC. Par ailleurs, la réactivité très importante des cellules PurePower a mis un frein à l'étude de l'emballement thermique pour la chimie NMC/C. En effet, peu d'essais ont pu être conduits jusqu'à la fin du test abusif dans le BTC sans provoquer l'arrêt ou des dommages au niveau du BTC.

Les différents essais abusifs réalisés dans le BTC et dans l'étuve montrent que le design cylindrique rigide des cellules LifeBatt et A123s est plus résistant que le design en sachet souple des cellules PurePower. La présence de l'évent dans le cas des cellules cylindriques permet aux gaz de s'échapper, ce qui baisse la pression au sein de la cellule et évite leur gonflement, contrairement aux cellules PurePower qui ne disposent d'aucun évent.

L'étude de l'influence du vieillissement calendaire sur la stabilité thermique des cellules a montré que le 1^{er} auto-échauffement des cellules A123s et LifeBatt vieilles se produit à une température plus élevée que pour les cellules neuves. Par contre, pour les cellules vieilles, le phénomène de l'emballement thermique est accéléré et se produit à une température plus faible. Ces résultats sont d'autant plus marqués que le niveau de vieillissement est élevé. Ces conclusions n'ont pas pu être validées pour la technologie PurePower, notamment en raison de la réactivité très importante de ces cellules qui provoque des dysfonctionnements au sein du BTC lors des essais. L'influence du vieillissement sur ces cellules de chimie NMC/C n'a pas pu être clairement établie en raison de la très grande variabilité dans la qualité de fabrication relevée sur ces cellules au cours de l'étude expérimentale.

Les essais abusifs réalisés dans le BTC ont ainsi permis de dresser une base de données nécessaire pour la calibration du modèle de l'emballement thermique, les résultats des essais dans l'étuve servant à valider le modèle.

Notons enfin que pour l'étude de l'emballement thermique à l'échelle du module, davantage d'essais sont nécessaires afin de mettre au point un protocole expérimental permettant de provoquer un emballement d'une des cellules du module et d'engendrer sa propagation à ses voisines.

7 Références du chapitre 3

- [CHE93] Y. Chen, J. W. Evans, Heat transfer phenomena in lithium/polymer-electrolyte batteries for electric vehicle application, *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 1833–1838.
- [COM16] P. T. Coman, S. Rayman, R. E. White, A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical Lithium Cobalt Oxide lithium-ion cell, *Journal of Power Sources* 307 (2016) 56–62.
- [DEL13] A. Delaille, S. Grolleau, F. Duclaud, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, E. Redondo-Iglesias, J.-M. Vinassa, A. Eddahech, C. Forgez, M. Kassem, S. Joly, D. Porcellato, P. Gyan, S. Bourlot, M. Ouattara-Brigaudet, Simcal project: calendar aging results obtained on a panel of 6 commercial Li-ion cells, *Meeting Abstracts MA2013-02* (2013) 1191.
- [KIM07] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells, *J. Power Sources* 170 (2007) 476–489.
- [PEN16] P. Peng, F. Jiang, Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 103 (2016) 1008–1016.
- [PRA13] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, A simplified electrochemical and thermal aging model of LiFePO₄-graphite Li-ion batteries: power and capacity fade simulations, *Journal of the Electrochemical Society* 160 (2013) A616-A628.

Chapitre 4 : Modélisation de l'emballlement thermique à l'échelle de la cellule

Les travaux de modélisation conduits lors de la thèse ont été orientés en priorité vers la modélisation de l'emballlement thermique à l'échelle de la cellule, en particulier pour la chimie LFP/C, pour les raisons suivantes :

- 1) les essais de calibration dans le BTC des cellules de la chimie LFP/C (A123s, LifeBatt) ont été bien plus satisfaisants.
- 2) les cellules PurePower ne sont pas suffisamment performantes pour pouvoir être considérées comme représentatives de la chimie NMC/C à cause, d'une part, de la qualité très inférieure de leur tenue mécanique et, d'autre part, de leur réactivité très importante, comme l'ont montré les essais de vieillissement calendaire et les essais abusifs.
- 3) le travail expérimental à l'échelle du module n'a pas encore abouti. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour mettre au point un protocole expérimental permettant de provoquer systématiquement la propagation de l'emballlement thermique d'une cellule à l'autre au sein du module.

L'objectif de ce chapitre consiste à développer un modèle de l'emballlement thermique à l'échelle de la cellule permettant de simuler l'évolution de la température d'une cellule Li-ion de la chimie LFP/C dans des conditions représentatives des mesures expérimentales issues des travaux de la thèse.

Dans la première partie, nous exposerons le plan de construction du modèle de l'emballlement thermique à l'échelle de la cellule dans la plateforme logicielle COMSOL Multiphysics. Ensuite, les paramètres géométriques et physiques des cellules étudiées seront identifiés.

Dans la deuxième partie, nous présenterons la calibration du modèle de l'emballlement thermique pour la chimie LFP/C, avec la détermination des paramètres du modèle chimique, puis nous présenterons la validation du modèle de l'emballlement thermique pour les deux technologies A123s et LifeBatt.

Enfin, dans la troisième partie, le comportement thermique des deux technologies A123s et LifeBatt sera comparé et discuté. Cette partie comportera également une étude de l'influence du vieillissement sur l'emballlement thermique de la chimie LFP/C.

1 Modélisation dans COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics® est une plate-forme logicielle générale adaptée pour la modélisation et la simulation des phénomènes physiques à l'aide de méthodes numériques avancées. COMSOL Multiphysics permet de coupler des problèmes physiques "simples" ou d'étudier des phénomènes multiphysiques. Dans le cadre de notre étude, un modèle couplé thermique et chimique de l'emballage thermique a été développé avec ce logiciel.

1.1 Implémentation des sous-modèles dans COMSOL

L'arborescence dans le "constructeur" du modèle offre un aperçu complet du modèle et permet d'accéder à toutes les fonctionnalités (géométrie, maillage, paramètres physiques, conditions aux limites, solveurs, post-traitement et visualisation), comme illustré sur la Figure 4.1.

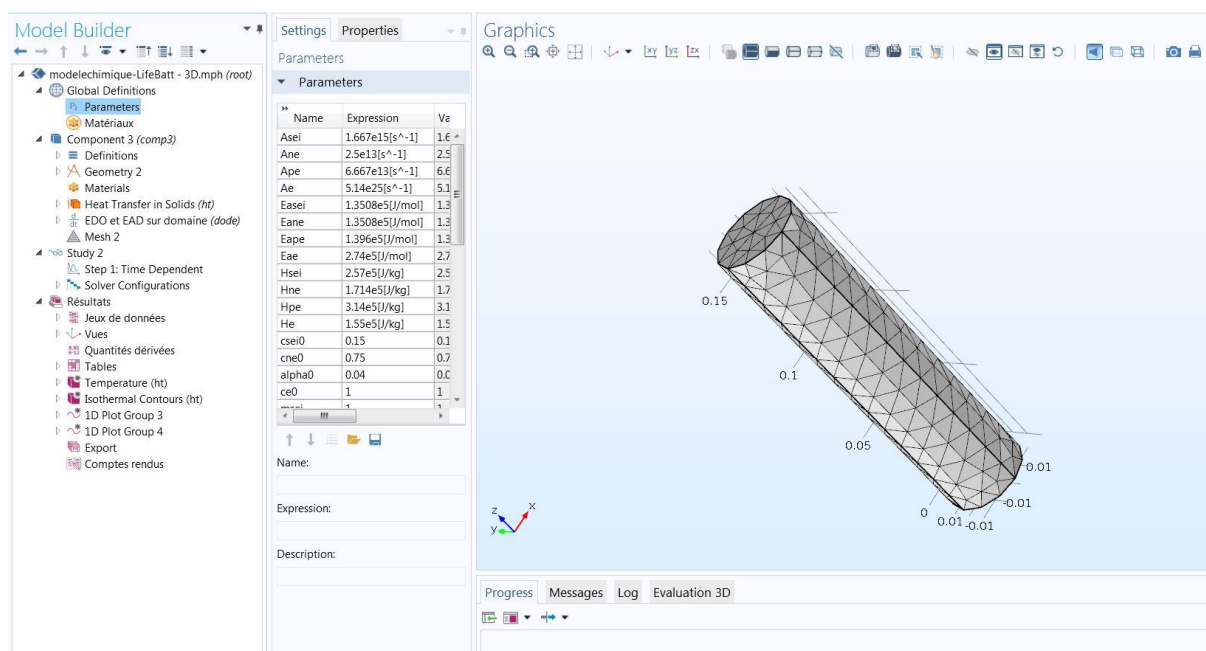


Figure 4.1. Interface du constructeur de modèle sur COMSOL (version 5.2)

Comme l'enveloppe des cellules est faite en métal avec une très bonne conductivité thermique et une très faible épaisseur (< 1 mm), nous avons choisi de négliger l'influence thermique de l'enveloppe. Nous modélisons donc uniquement la partie électrochimique des cellules (électrode positive, électrode négative, électrolyte). Le plan de construction de notre modèle sur COMSOL a été organisé de la manière suivante :

- Choix de la dimension

Nous avons opté pour une modélisation dans les 3 directions (Ox, Oy, Oz) pour avoir plus d'informations sur l'évolution du gradient de température au sein de la cellule.

- Choix des modules physiques

1) Le module physique (transfert de chaleur)

C'est précisément la section de transfert de chaleur dans les solides qui a été utilisée, dans laquelle le bilan d'énergie défini dans le domaine solide (la cellule Li-ion dans notre cas) correspond à la forme différentielle de la loi de Fourier. Il suffit de définir dans l'interface de ce module les

paramètres physiques de la cellule, ainsi que la source de chaleur, les conditions initiales et les conditions limites issues des mesures expérimentales.

2) Le module mathématique (EDO et EAD)

Pour la résolution des équations du modèle chimique de l'emballement thermique, on a utilisé la section ODE (équations différentielles ordinaires). Ces équations décrivent l'évolution temporelle de la concentration des espèces impliquées dans les réactions exothermiques à partir d'une loi de type Arrhenius. Les équations seront résolues localement au niveau de chaque nœud du maillage.

La résolution des équations du module mathématique (chimie) sera couplée à celle des équations du module physique (thermique), sachant que le sous-modèle chimique de l'emballement fournit la source de chaleur (abusive) comme entrée du modèle thermique.

- Choix du type d'étude

Une étude dynamique temporelle a été choisie pour résoudre le système d'équations.

- Construction de la géométrie

Dans notre modèle, nous avons utilisé la géométrie cylindrique qui est adaptée pour les cellules A123s et LifeBatt. Il suffit d'indiquer les dimensions géométriques respectives des cellules dans l'interface graphique CAD de Comsol qui permet de construire la géométrie en dimension 1D, 2D ou 3D.

- Paramètres et équations

L'interface de Comsol dispose d'un outil permettant de spécifier et modifier les différents paramètres de notre système d'équations et les propriétés des matériaux étudiés. Ces paramètres peuvent être définis comme des constantes, des fonctions analytiques, des interpolations, etc.... Ces paramètres peuvent être appliqués sur l'intégralité du domaine géométrique du système étudié, ou bien seulement sur les surfaces, les contours, ou même des points.

- Paramétrage du maillage

La cellule n'ayant pas une géométrie complexe, un maillage régulier a été utilisé ; la taille du maillage complet consiste en 1129 éléments de domaine, 424 éléments de frontière et 80 éléments d'arête.

- Discrétisation et résolution du modèle

Afin de résoudre le système d'équations thermiques et ses conditions limites, nous avons procédé à une discrétisation selon la méthode des différences finies en utilisant des développements de Lagrange. Comme nous avons adopté le schéma implicite avec la méthode de résolution BDF (Backward differentiation formula), le modèle est stable. Le nombre de mailles dans l'espace ainsi que le pas de temps peuvent être définis librement par l'utilisateur du modèle.

Les paramètres globaux du modèle sont prédéfinis et leurs valeurs sont indiquées dans la section "définitions globales" dans l'interface COMSOL. Ces paramètres sont résumés ci-dessous.

1.2 Paramètres géométriques et physiques

Les données géométriques des cellules sont généralement fournies par le fabricant. Dans le cas des cellules cylindriques, la zone active de l'accumulateur est l'enroulement des matériaux constituant la cellule électrochimique. Cette spirale a un diamètre légèrement plus faible que celui de l'étui. Les dimensions et masse des cellules cylindriques étudiées dans le cadre de la thèse sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Dimensions (diamètre * longueur) et masse des cellules étudiées

Cellules	Dimensions (mm)	Masse (g)
A123s (2,3 Ah)	26*65	77
LifeBatt (15 Ah)	40*166	465

Les paramètres physiques à entrer dans le modèle thermique sont les suivants :

- la masse volumique des matériaux constituant la cellule ;
- leurs capacités calorifiques ;
- leurs conductivités thermiques.

Lorsque l'objet à modéliser est constitué de plusieurs matériaux, comme c'est le cas pour une cellule Li-ion, il est possible d'utiliser des propriétés thermiques équivalentes représentatives de son comportement global. Chen a démontré en effet que nous pouvons considérer la cellule comme un milieu homogène avec des propriétés thermiques équivalentes [CHE93]. Cette méthode permet de diminuer le nombre de paramètres d'entrée du modèle, d'une part, et de simplifier sa géométrie, d'autre part. Dans l'absolu, si nous souhaitions modéliser en détail la cellule Li-ion, il faudrait modéliser chacune des feuilles présentes dans la cellule.

L'emploi de propriétés thermiques équivalentes pour l'accumulateur cylindrique permet de s'affranchir de l'enroulement des matériaux, et donc de remplacer une spirale avec des matériaux différents par un cylindre dont les propriétés physiques sont relativement homogènes, ce qui n'est pas le cas de la conductivité thermique globale qui présente une anisotropie. Typiquement, la conductivité thermique dans le plan des matériaux (radiale) peut être plusieurs dizaines de fois inférieure à la conductivité orthogonale à ce plan. Pour identifier ces propriétés physiques équivalentes, on s'est appuyé sur la méthode d'ajustement des paramètres présentée dans la section 2.2.1 du chapitre 2. Les valeurs des paramètres physiques respectifs des cellules A123s et LifeBatt sont données dans le Tableau 4.2. La masse volumique est calculée à partir des données du tableau précédent. Les capacités calorifiques sont déterminées dans des conditions adiabatiques à partir des essais dans le BTC. Les coefficients d'échange thermique sont estimés avec les données des essais dans l'étuve. Enfin, les conductivités thermiques ont été ajustées à partir des données de la littérature.

Tableau 4.2. Paramètres physiques des cellules étudiées déterminés par calcul (tableau 1)^(a), par les essais dans le BTC^(b), par les essais dans l'étuve^(c)

Cellules	Masse volumique ρ (kg/m ³)	Capacité calorifique C_p (J/kg/k)	Coefficient d'échange thermique h (W/K/m ²)	Conductivité thermique	
				Radiale k_r	Axiale k_z
A123s (2,3 Ah)	2231,2 ^(a)	1100 ^(b)	20 ^(c)	0.7	140
LifeBatt (15 Ah)	2229,1 ^(a)	950 ^(b)	30 ^(c)	1	70

2 Calibration et validation du modèle de l'emballage thermique intégrant le vieillissement pour la chimie LFP/C

Dans ce qui suit, nous présenterons en premier la calibration des paramètres du modèle chimique de l'emballage thermique pour la chimie LFP/C. Ensuite nous aborderons l'intégration du phénomène du vieillissement dans notre modèle. Enfin, à l'aide des essais dans l'étuve, nous exposerons la validation de notre modèle de l'emballage thermique pour les deux cellules A123s et LifeBatt.

2.1 Calibration des paramètres du modèle chimique de l'emballage thermique

Le modèle chimique de l'emballage thermique est défini avec les équations exothermiques des différents constituants chimiques de la cellule. Ces réactions sont exposées en détail dans le chapitre 2 (§1.1.1). Les paramètres impliqués dans ces réactions sont présentées dans les Tableau 4.4 et Tableau 4.5. Parmi ces paramètres, on identifie :

- les paramètres cinétiques des réactions exothermiques (E_a , A) :

Ces paramètres cinétiques sont respectivement l'énergie d'activation et le facteur de réaction. L'identification de ces deux paramètres se fait à l'aide des essais avec l'ARC ou la DSC, dans des conditions opératoires adiabatiques. Où la vitesse de l'auto-échauffement lié à une réaction exothermique peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{dT}{dt} = A e^{\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right)} (\Delta T) \quad (4.1)$$

Où dT/dt : est la vitesse de l'auto-échauffement du système (K/s).

A : facteur de la réaction exothermique (s^{-1})

E_a : énergie d'activation de la réaction exothermique (J)

K_b : constante de Boltzmann (J/K)

ΔT : différence de température du système entre le début et la fin de l'essai (K). Elle est négligeable dans les conditions pseudo-adiabatiques

Le système testé peut être : la cellule complète, les composantes séparées (négative, positive, électrolyte), ou bien les interfaces entre l'électrode positive/électrolyte, l'électrode positive/électrolyte ou la couche SEI.

La représentation graphique du logarithme de la vitesse d'auto-échauffement en fonction de l'inverse de la température, exprimé par l'équation (4.1), donne une droite, dont la pente exprime l'énergie d'activation (E_a), et l'intersection avec l'axe y ($\ln \frac{dT}{dt}$) donne le facteur de réaction A .

$$\ln \frac{dT}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{K_b T} \quad (4.2)$$

Dans l'article de Spotnitz et al. [SPO03] un grand effort de collecte des paramètres cinétiques des réactions exothermiques, issues dans la littérature a été effectué. Ces paramètres sont identifiés dans différents matériaux et différentes conditions de températures. Ce travail a été étendu récemment par Peng et al. [PEN16] pour les matériaux actifs d'électrodes positives.

Dans le cadre de notre étude, les paramètres cinétiques (E_a , A) des différentes réactions sont basés sur les données de la littérature puis ils ont été ajustés avec les données du BTC.

- l'ordre des réactions (m) :

En supposant que toutes les réactions sont pseudo-premier ordre [SPO03]. Toutes les valeurs de m dans le Tableau 4.4 sont égales à 1.

- les valeurs initiales adimensionnelles des concentrations des différents constituants :

La quantité initiale adimensionnelle de lithium que contient la SEI métastable $c_{SEI,0}$ est calculée en fonction de la quantité de lithium $c_{ne,0}$ intercalé dans le graphite de l'électrode négative (Li_xC_6) évaluée respectivement à 0,15 et 0,75. $c_{e,0}$ exprime la quantité initiale adimensionnelle de l'électrolyte évalué à 1. Le facteur de conversion de la réaction de l'électrode positive α est initié à une valeur très proche de zéro. (cf. Tableau 4.4).

- la quantité de chaleur dégagée lors de chaque réaction (H) :

La quantité de chaleur spécifique dégagée respectivement par les réactions de la SEI et l'électrode négative, sont évaluées par kilogramme de carbone. La quantité de chaleur spécifique dégagée par la réaction de l'électrode positive est évaluée par kilogramme de matière active. Et la quantité de chaleur spécifique dégagée par la réaction de l'électrolyte est évaluée par kilogramme d'électrolyte. Ces quantités de chaleur sont typiquement obtenues par DSC et ARC. Dans notre étude uniquement la quantité de chaleur dégagée par l'électrolyte a été ajusté (cf. Tableau 4.4). Ce choix a été justifié par les différences notées entre les électrolytes (cf. Tableau 4.3), Il faut noter que les électrolytes identifiés dans les cellules A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C lors du projet Simcal [DEL13] ont des formulations de solvant différentes de celle de l'électrolyte de la littérature [PEN16]. Comme l'indique le Tableau 4.3, deux composantes sur cinq seulement sont présentes à la fois dans les trois électrolytes. La quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de l'électrolyte dans nos cellules ne peut être identique à celle de la littérature. L'ajustement de ce paramètre est donc nécessaire.

Tableau 4.3. Formulations des électrolytes des différentes cellules LFP/C. ^(a) [DEL13], ^(b) [PEN16]

Electrolyte	A123s ^(a) (2,3 Ah)	LifeBatt ^(a) (15 Ah)	Littérature ^(b) (cellule LFP/C)
<u>Sel</u> : LiPF ₆	✓	✓	✓
<u>Solvant</u> :			
Ethylène Carbonate EC	✓	✓	✓
Propylène Carbonate PC	✓		
Ethyl Méthyl Carbonate EMC	✓	✓	✓
N-Méthyl Pyrrolidone NMP	✓		✓
Di Méthyl Pyrrolidone DMP			✓
Di Méthyl Carbonate DMC		✓	✓

- les quantités de matière des différentes espèces réactives (W) :

La quantité volumique de carbone contenue dans l'électrode négative W_c , et la quantité volumique de matière active dans l'électrode positive ont été calculées à partir des analyses ante-mortem, issues des données du projet Simcal [DEL13]. Tandis que la quantité volumique de l'électrolyte a été estimée à 20% de celle de la cellule intégrale (cf. Tableau 4.5). On peut noter une forte différence entre les valeurs calculées et celles de la littérature pour les quantités volumiques de matière active dans l'électrode positive, W_p , et dans l'électrode négative, W_c , alors que les quantités volumiques de matière active dans l'électrolyte, W_e , sont proches.

Un modèle 0D a été utilisé pour cette étape de calibration ; il permet de gagner en temps de calcul pour une efficacité similaire à un modèle de l'emballlement en 3D, ce qui a été montré dans l'étude comparative de Kim et al. [KIM07]. Ce modèle permet de simuler la température d'une cellule Li-ion dans des conditions représentatives des essais thermiques abusifs effectués dans le BTC (conditions pseudo-adiabatiques). Dans ces essais, la puissance du cordon chauffant représente la source de chaleur qui est définie comme étant l'entrée du modèle. La température moyenne de surface de la cellule, enregistrée pendant l'essai dans le BTC, représente la sortie du modèle.

Les réactions exothermiques de dégradation des différents constituants (SEI, électrode négative, électrode positive, électrolyte) se produisent en cascade. Il est difficile de les identifier séparément dans les expériences avec le BTC. D'autant plus que les deux premières réactions liées à la SEI et à l'électrode négative sont corrélées à travers le paramètre W_c . Et la réaction de la positive est couplée avec l'oxydation du solvant de l'électrolyte. L'exploitation des données cinétiques relatives aux phénomènes exothermiques détectés ne permet pas en effet de caractériser les paramètres cinétiques des différentes réactions. C'est pour cette raison que la calibration du modèle de l'emballlement thermique a été réalisée en ajustant des données de la littérature avec les résultats expérimentaux obtenus avec le BTC (cf. Tableau 4.4).

Pendant les simulations, on a donc ajusté les énergies d'activation (E_a), ainsi que la chaleur dégagée par la réaction de décomposition de l'électrolyte (H_e), de telle sorte que la température moyenne estimée par le modèle corresponde au mieux à la courbe expérimentale de l'essai dans le BTC. L'ajustement de ces paramètres n'a pas été effectué avec les données expérimentales des cellules LifeBatt (LFP/C) car leur état initial représentait au départ une perte de capacité estimée à 4 %. Les cellules A123s et LifeBatt étant de la même chimie LFP/C, on a estimé que leurs paramètres cinétiques étaient très proches, et donc pour la suite on a utilisé les paramètres cinétiques ajustés avec les cellules A123s neuves pour le modèle destiné aux cellules LifeBatt. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau 4.4.

La Figure 4.2 présente la température moyenne de surface expérimentale de la cellule A123s neuve BAT745 (courbe verte) et la température simulée par le modèle (courbe bleue). Notre choix s'est porté sur la cellule (BAT745) car ses données issues de l'essai dans le BTC reflètent mieux le modèle (avec 4 réactions exothermiques détectées, dont la première démarre autour de 100°C). En effet, on constate dans cette figure que la courbe simulée correspond de manière assez satisfaisante à la courbe expérimentale de l'essai dans le BTC. Toutefois, quelques différences peuvent être notées, en particulier au niveau des deux dernières réactions exothermiques. La Figure 4.3, quant à elle, présente l'évolution de la concentration adimensionnelle des espèces chimiques réactives lors des réactions exothermiques respectives de la SEI, de la négative et de l'électrolyte (c_{SEI} , c_{ne} , c_e). Elle présente également l'évolution du taux α de conversion de la réaction autocatalytique entre l'électrode positive et le solvant (équation 6 du chapitre 2).

Tableau 4.4. Paramètres cinétiques du modèle de l'emballage thermique pour la chimie LFP/C : valeurs ajustées (a) ou issues de la littérature [KIM07] (b), [PEN16] (c)

Paramètres		LFP/C (A123s)	LFP/C (Littérature)
Energie d'activation (J/mol)	$E_{a,SEI}$	$1,38 \times 10^5$ (a)	$1,35 \times 10^5$ (b)
	$E_{a,ne}$	$1,32 \times 10^5$ (a)	$1,35 \times 10^5$ (b)
	$E_{a,pe}$	$0,99 \times 10^5$ (a)	$1,03 \times 10^5$ (c)
	$E_{a,e}$	$2,70 \times 10^5$ (a)	$2,74 \times 10^5$ (b)
Facteur de réaction (s^{-1})	A_{SEI}	$1,66 \times 10^{15}$ (b)	$1,66 \times 10^{15}$ (b)
	A_{ne}	$2,50 \times 10^{13}$ (b)	$2,50 \times 10^{13}$ (b)
	A_{pe}	2×10^8 (c)	2×10^8 (c)
	A_e	$5,14 \times 10^{25}$ (b)	$5,14 \times 10^{25}$ (b)
Ordre de réaction (adimensionnel)	m_{SEI}	$1^{(b)}$	$1^{(b)}$
	m_{ne}	$1^{(b)}$	$1^{(b)}$
	m_{pe}^p, m_{pe}^r	$1^{(b)}$	$1^{(b)}$
	m_e	$1^{(b)}$	$1^{(b)}$
Valeurs initiales (adimensionnelles)	$C_{SEI,0}$	$0,15^{(b)}$	$0,15^{(b)}$
	$C_{ne,0}$	$0,75^{(b)}$	$0,75^{(b)}$
	$\alpha_{,0}$	$0,04^{(b)}$	$0,04^{(b)}$
	$C_{e,0}$	$1^{(b)}$	$1^{(b)}$
	$t_{SEI,0}$	$0,033^{(b)}$	$0,033^{(b)}$
Quantité de chaleur dégagée (J/kg)	H_{SEI}	$2,57 \times 10^5$ (b)	$2,57 \times 10^5$ (b)
	H_{ne}	$1,714 \times 10^5$ (b)	$1,714 \times 10^6$ (b)
	H_{pe}	$1,947 \times 10^5$ (c)	$1,947 \times 10^5$ (c)
	H_e	$6,2 \times 10^5$ (a)	$1,55 \times 10^5$ (b)

Tableau 4.5. Quantités spécifiques volumiques des réactifs : valeurs calculées (d) ou issues de la littérature [KIM07] (b), [PEN16] (c)

Paramètres		LFP/C (A123s)	LFP/C (LifeBatt)	LFP/C (Littérature)
Quantité spécifique volumique des réactifs (kg/m^3)	W_c	$0,22 \times 10^3$ (d)	$0,29 \times 10^3$ (d)	$1,70 \times 10^3$ (b)
	W_p	$520,74$ (d)	$711,64 \times 10^3$ (d)	$0,96 \times 10^3$ (c)
	W_e	$334,68$ (d)	$445,83$ (d)	$0,50 \times 10^3$ (b)

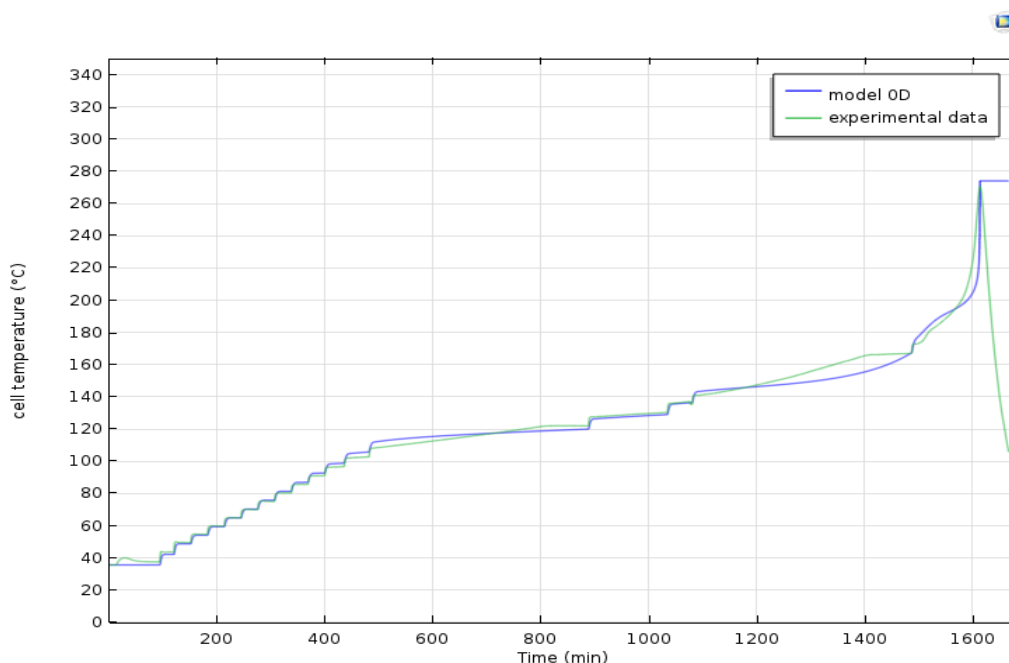


Figure 4.2. Evolution de la température (modèle vs expérimentation) pour la cellule A123s neuve BAT745 (test dans le BTC)

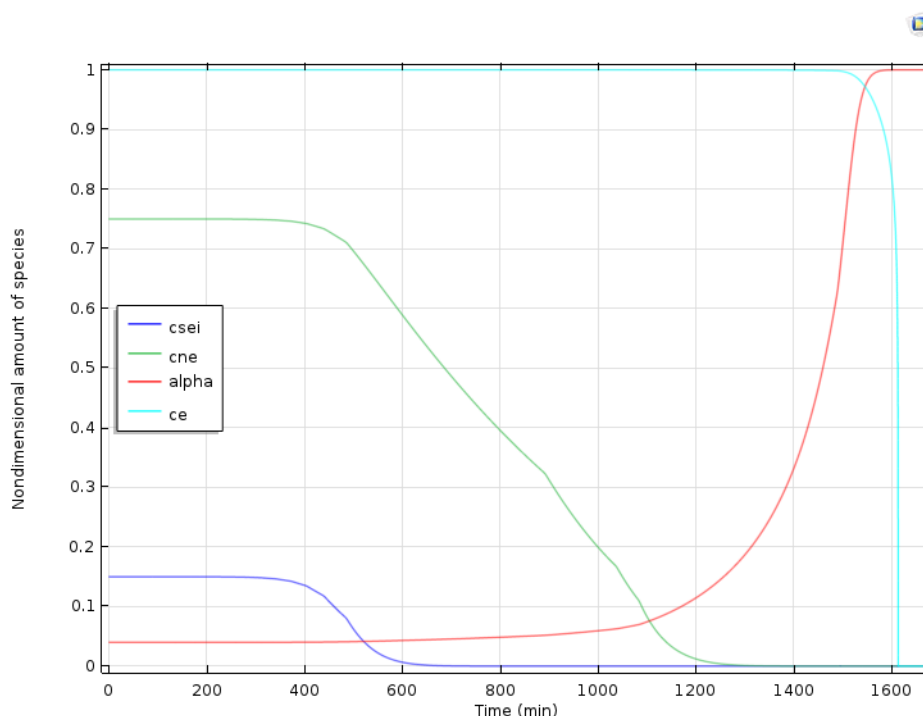


Figure 4.3. Evolution de la concentration des espèces chimiques de la cellule A123s neuve BAT745 et du taux de conversion α (test dans le BTC)

La Figure 4.2 montre que le modèle est plus précis au début de la simulation et qu'après 1200 min la courbe simulée s'éloigne de la courbe expérimentale. On observe dans la Figure 4.3 que cet intervalle de temps correspond précisément à la réaction autocatalytique entre l'électrode positive et le solvant et à la réaction de décomposition de l'électrolyte. Entre 400 min et 600 min, la première réaction exothermique détectée est la réaction de dégradation de la SEI (cf. Figure 4.3), mais n'étant pas très réactive, elle n'a provoqué qu'un allongement du palier de température à partir de 500 min. Ce temps correspond dans la Figure 4.3 à la consommation de la moitié du lithium contenu dans la SEI et

au départ de la réaction entre l'électrode négative et l'électrolyte. Ce premier phénomène exothermique correspond donc à la fois aux contributions des réactions de dégradation de la SEI et de l'électrode négative. Par la suite, vers 1100 min, la réaction exothermique de dégradation de l'électrode positive commence à se produire, et vers 1500 min l'électrolyte commence à se décomposer ; cette réaction est très réactive et déclenche le départ de l'emballement thermique. On peut conclure que le modèle prédit assez bien le départ en emballement thermique et détermine correctement la température maximale atteinte par la cellule lors de l'essai dans le BTC.

2.2 Prise en compte du modèle statique de vieillissement sur les paramètres du modèle d'emballement thermique

Le modèle statique du vieillissement repose sur les équations (12-17) présentées dans le chapitre 2 (§ 1.1.3). Ces équations permettent d'exprimer l'augmentation $\Delta\delta_{SEI}$ de l'épaisseur δ_{SEI} de la couche SEI au cours du vieillissement à partir de son épaisseur initiale $\delta_{SEI,0}$, de la façon suivante :

$$\delta_{SEI} = \delta_{SEI,0} + \Delta\delta_{SEI} \quad (4.3)$$

$$\Delta\delta_{SEI} \approx \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI} S_n} \frac{C_{loss}}{2F} \quad (4.4)$$

où : M_{SEI} est la masse molaire de la couche SEI

ρ_{SEI} est la masse volumique de la SEI

S_n est la surface électroactive de l'électrode négative qui s'exprime par la relation suivante :

$$S_n = 3 \varepsilon_{s,n} \delta_n (A/R_{s,n}) \quad (4.5)$$

où : $\varepsilon_{s,n}$ est la fraction volumique du graphite dans l'électrode négative

δ_n est l'épaisseur de l'électrode négative (m)

A est la surface de l'électrode (supposée plate) (m²)

$R_{s,n}$ est le rayon de la particule de l'électrode négative (m)

C_{loss} est la perte de capacité de la cellule en vieillissement calendaire (C)

F est la constante de Faraday (C/mol)

Les valeurs des paramètres du modèle statique de vieillissement sont indiquées dans le Tableau 4.6 qui donne également l'épaisseur adimensionnelle de la couche SEI $t_{SEI,0}$ formée aux deux niveaux de vieillissement calendaire (10 % et 30 % de perte de capacité) pour chacune des technologies A123s et LifeBatt. Ces épaisseurs sont les entrées du modèle de l'emballement thermique intégrant le vieillissement.

Tableau 4.6. Paramètres du modèle statique de vieillissement : valeurs issues de la littérature [PRA13] (a), [KIM07] (b), [DEL13] (d) ou calculées (c)

Paramètres		A123s	LifeBatt
M_{SEI} (kg/mol)		0,162 ^(a)	
ρ_{SEI} (kg/m ³)		1690 ^(a)	
$\varepsilon_{s,n}$		0,58 ^(a)	0,58 ^(d)
δ_n (m)		$3,45 \times 10^{-5}$ (a)	$4,90 \times 10^{-5}$ (d)
A (m ²)		0,18 ^(a)	0,9 ^(d)
$R_{s,n}$ (m)		5×10^{-6} (a)	5×10^{-6} (a)
C_{loss} (Ah)	10 % de perte de capacité	0,23 ^(c)	1,5 ^(c)
	30 % de perte de capacité	0,69 ^(c)	4,5 ^(c)
F (C/mol)		96485	
$\delta_{SEI,0}$ (m)		5×10^{-9} (a)	
$t_{SEI,0}$ (adimensionnelle)		0,033 ^(b)	
δ_{SEI} (10 % perte de capacité) (m)		$1,98 \times 10^{-7}$ (c)	$1,80 \times 10^{-7}$ (c)
t_{SEI} (10 % perte de capacité) (adimensionnelle)		1,31 ^(c)	1,19 ^(c)
δ_{SEI} (30 % perte de capacité) (m)		$5,84 \times 10^{-7}$ (c)	$5,29 \times 10^{-7}$ (c)
t_{SEI} (30 % perte de capacité) (adimensionnelle)		3,86 ^(c)	3,49 ^(c)

2.3 Validation du modèle pour les cellules A123s (2,3 Ah) et LifeBatt (15 Ah)

Le modèle de l'emballage thermique calibré pour la chimie LFP/C a été validé pour les deux technologies A123s et LifeBatt par des essais de surchauffe dans l'étuve (cf. Chapitre 3, section 4)

La Figure 4.4 présente la température mesurée à la surface de la cellule A123s neuve BAT709 durant l'essai dans l'étuve, c'est le seul essai concluant concernant les cellules A123s neuves (cf. Chapitre 3, figure 28). Dans cette figure on présente également la température simulée avec le modèle 0D de l'emballage thermique. Comme précédemment, le modèle donne des résultats plus satisfaisants au début de la simulation, jusqu'à 100 min environ. La Figure 4.5 montre que durant cette période les réactions de dégradation de la SEI et de l'électrode négative commencent à se produire, à partir de 90 min environ. Au-delà de 100 min, on constate des différences notables entre les courbes théorique et expérimentale. Comme on l'a expliqué dans le paragraphe précédent, ces différences sont liées en particulier aux paramètres cinétiques de l'électrolyte qui sont mal estimés. De plus, il faut noter que les problèmes rencontrés lors des essais dans l'étuve ont malheureusement accentué ces différences. La déformation de la porte de l'étuve, constatée à une température autour de 170°C, a altéré son étanchéité et engendré des pertes thermiques, provoquant ainsi une baisse de la température mesurée à la surface de la cellule, qui est visible dans la Figure 4.4 (courbe verte) à 100 min. Ces pertes thermiques ne sont évidemment pas prises en compte dans le modèle, d'où la surestimation de la température de surface de la cellule simulée dans ces conditions opératoires.

On a procédé de la même manière pour valider le modèle de l'emballage thermique pour la technologie LifeBatt. Pour cette étape on a choisi d'exploiter les données de la cellule (BAT260), dont le court-circuit est moins marqué que pour la cellule (BAT319) (cf. Figure 3.27 dans la section §1.4 du chapitre 3). La température mesurée à la surface de la cellule LifeBatt neuve BAT260 lors de l'essai dans l'étuve et celle simulée avec le modèle de l'emballage thermique sont présentées dans la Figure 4.6. On peut constater que les courbes divergent à partir de 87 min (température de 120°C) au moment où les réactions de dégradation de la SEI et de l'électrode négative prennent effet d'après la Figure 4.7. Les différences entre les températures simulée et expérimentale à partir de 100 min, au moment où interviennent les réactions de dégradation de l'électrode positive et de l'électrolyte d'après la Figure 4.7 proviennent vraisemblablement des pertes thermiques accidentelles survenues lors de l'essai à cause de la mauvaise étanchéité de la porte de l'étuve.

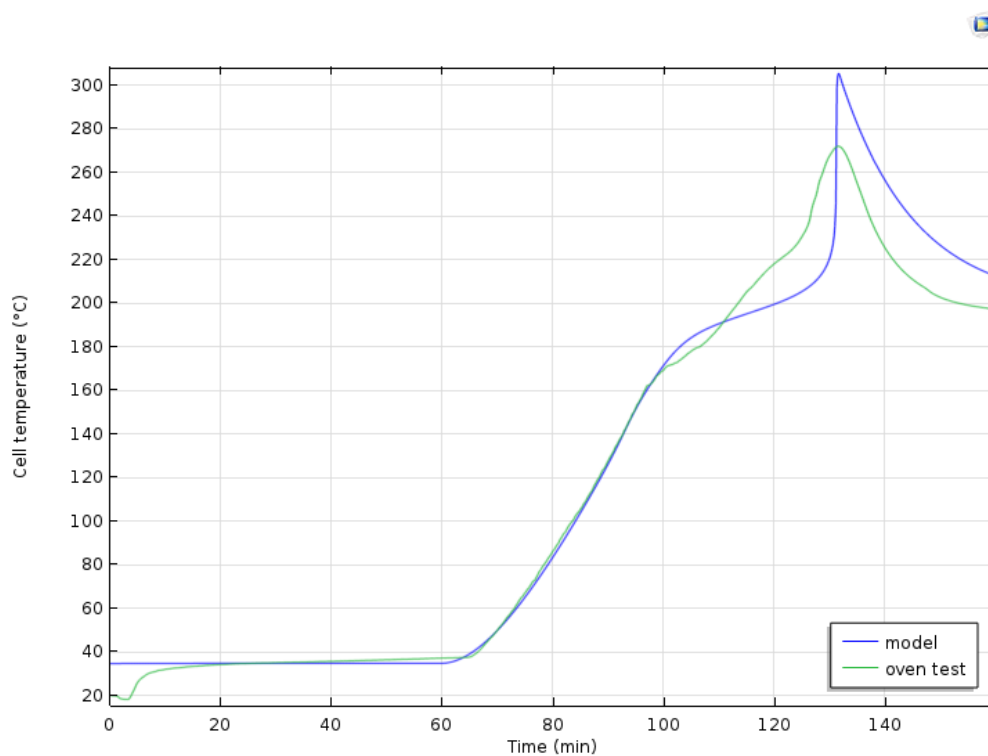


Figure 4.4. Evolution de la température à la surface de la cellule A123s neuve BAT709 (test de validation dans l'étuve vs simulation)

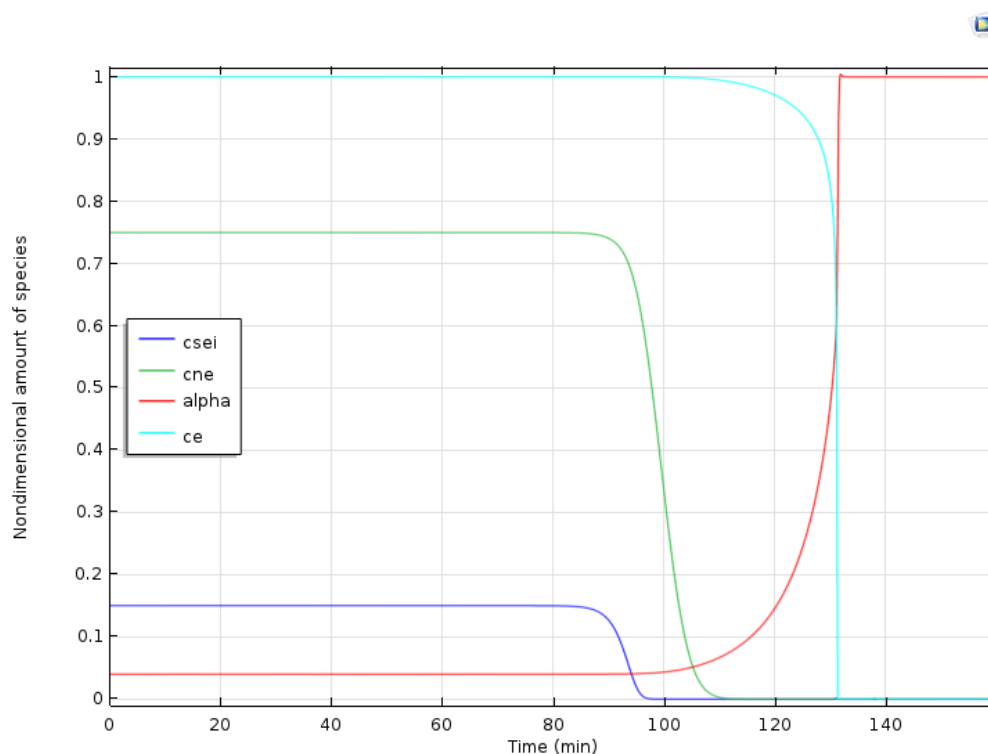


Figure 4.5. Evolution de la concentration des espèces chimiques et taux de conversion α de la cellule A123s neuve BAT709 (test de validation dans l'étuve vs simulation)

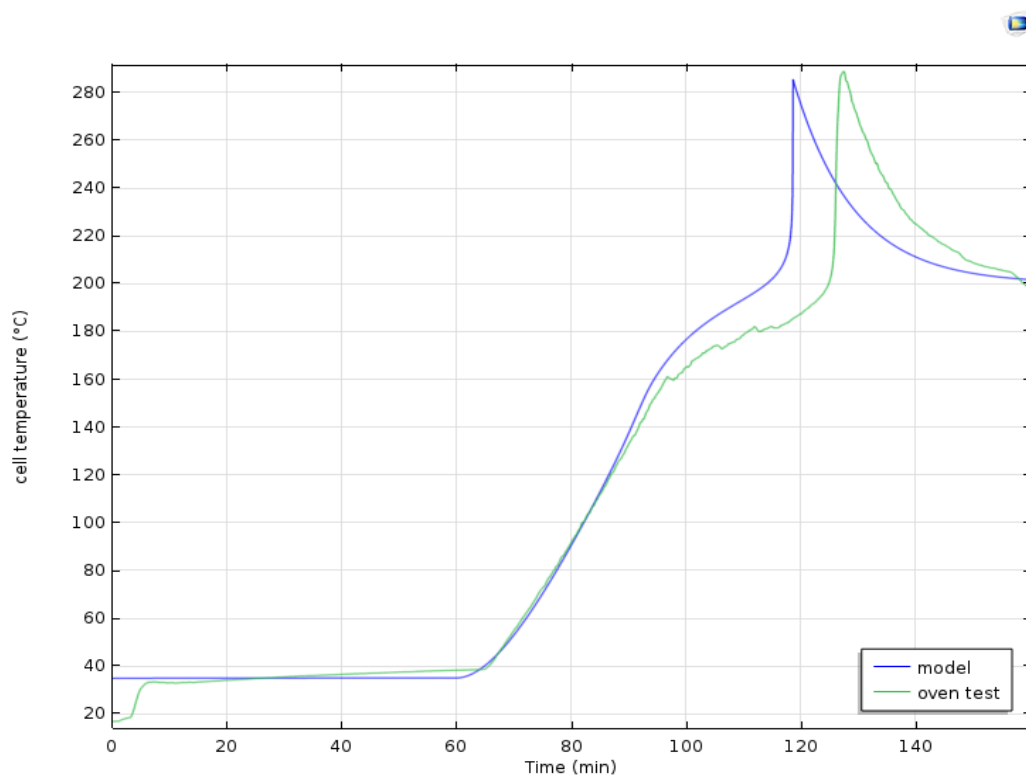


Figure 4.6. Evolution de la température à la surface de la cellule LifeBatt neuve BAT260 (test de validation dans l'étuve)

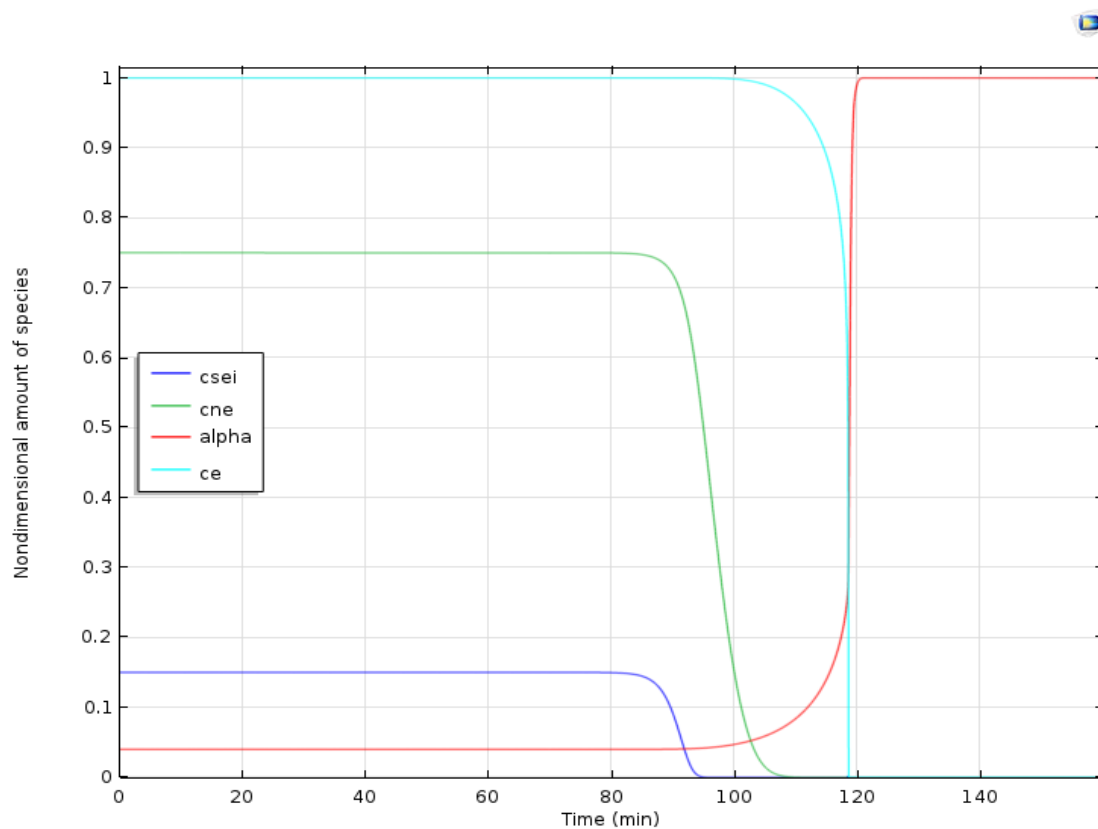


Figure 4.7. Evolution de la concentration des espèces chimiques et taux de conversion α de la cellule LifeBatt neuve BAT260 (test de validation dans l'étuve)

On a constaté plusieurs imperfections du modèle, qui sont liées à plusieurs facteurs :

- les méthodes calorimétriques : les paramètres cinétiques issus de la littérature sont déterminés par des mesures calorimétriques réalisées par DSC alors que dans notre travail nous avons utilisé des mesures issues du BTC. Ces deux appareils de mesures calorimétriques ne travaillent pas avec la même méthode de mesure et n'ont pas la même sensibilité.
- la nature des réactifs (constituants des cellules) : bien que les cellules A123s et LifeBatt aient la même chimie d'électrode, leur composition peut varier d'un constructeur à un autre, voire d'un lot de fabrication à un autre. La formulation de l'électrolyte connaît également des variantes sur le marché. C'est un paramètre très important car le solvant qui entre dans la composition de l'électrolyte intervient à la fois dans la réaction de dégradation à l'interface de l'électrode négative, à l'interface de l'électrode positive et dans la réaction de décomposition de l'électrolyte.
- la sensibilité du phénomène de l'emballement thermique : il est difficile d'ajuster l'énergie d'activation des réactions exothermiques qui est un paramètre très sensible, d'autant plus que ces réactions sont intrinsèquement liées et que certaines sont étroitement corrélées. Dans notre modèle, la réaction de dégradation de la SEI et la réaction de l'électrode négative avec le solvant sont liées par un paramètre commun, le volume spécifique du carbone (W_c), qui intervient dans le calcul de la quantité d'énergie dégagée lors de ces deux réactions.
- la fusion du séparateur : celle-ci n'est pas prise en compte dans le modèle car la fusion du séparateur provoque un court-circuit interne qui doit être modélisé avec un modèle électrochimique. Par ailleurs, le court-circuit peut être exprimé dans notre modèle par une surchauffe très rapide localisée.
- l'ouverture de la soupape de sécurité (l'évent) : cet événement, qui a été observé lors des essais sur les cellules cylindriques (A123, LifeBatt), n'est pas pris en considération dans le modèle. Il survient dès que la pression à l'intérieur de la cellule dépasse une pression critique. Selon la surpression atteinte, l'ouverture de l'évent peut provoquer l'écoulement de l'électrolyte, voire l'éjection de la partie spiralée des électrodes. Cet événement peut être modélisé par une relation dépendante de la pression, liée à l'évaporation du sel et du solvant de l'électrolyte [COM16], où la pression critique peut être identifiée par des essais calorimétriques. Dans notre étude, le suivi de la pression n'a pas pu être réalisé dans le BTC.

3 Etude du comportement thermique des cellules de la chimie LFP/C : A123s vs LifeBatt

Le modèle de l'emballlement thermique développé dans la thèse est ici exploité pour étudier qualitativement le comportement thermique des cellules A123s et LifeBatt de chimie LFP/C sous différentes conditions, en particulier pour étudier l'influence de la température externe et celle du coefficient d'échange thermique. En effet,

- 1) la température externe influence la quantité de chaleur apportée à (ou extrait de) la cellule par son environnement. Le plus souvent, ce paramètre correspond à la température de l'étuve dans les tests au four, qui a un impact direct sur le niveau de déclenchement de l'emballlement thermique et sur sa sévérité.
- 2) le coefficient d'échange thermique équivalent de la cellule avec son environnement impacte la vitesse de l'échauffement et du refroidissement de la cellule. Ce paramètre a également un impact direct sur le niveau de déclenchement de l'emballlement et sur sa sévérité. Dans les tests au four, ce paramètre a pu être modifié en jouant sur la vitesse de ventilation de l'étuve.

Cette étude est effectuée dans un premier temps pour des cellules neuves. Par la suite, en intégrant le modèle statique du vieillissement, on analysera l'influence du niveau de vieillissement calendaire sur l'emballlement thermique.

3.1 Influence de la température externe de la cellule

Les résultats des simulations de la température de surface des cellules A123s et LifeBatt pour différentes valeurs de la température externe (T_{ext}) sont rassemblés dans la Figure 4.8. Les températures initiales des cellules A123s et LifeBatt ont été fixées à 20°C, les températures externes sont imposées dès l'instant t_0 , et les coefficients d'échange thermique ont été fixées à 20 W.K⁻¹.m⁻² pour la cellule A123s et 30 W.K⁻¹.m⁻² pour la cellule LifeBatt (valeurs identiques à celles des essais dans l'étuve).

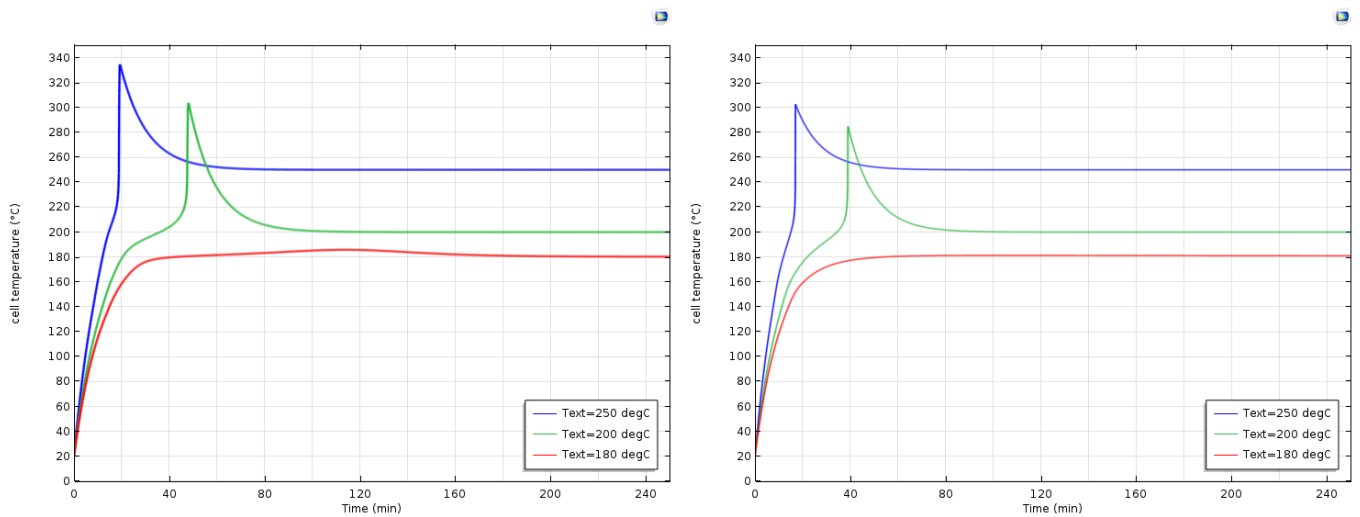
Dans le cas de la cellule A123s (Figure 4.8a), la température de surface de la cellule simulée pour $T_{\text{ext}} = 250^\circ\text{C}$ augmente pendant les 20 premières minutes, puis rapidement atteint un pic en température de 335°C. Cette température élevée indique que l'emballlement thermique s'est produit dans ces conditions. La température de la cellule diminue ensuite pour se stabiliser à la température externe de 250°C.

Pour une température $T_{\text{ext}} = 200^\circ\text{C}$, la simulation montre également une augmentation constante de la température de la cellule pendant les 20 premières minutes. On observe ensuite une diminution importante de la vitesse de chauffe de la cellule entre 180°C et 200°C mais à partir de 40 minutes, la température de la cellule augmente rapidement pour atteindre 300°C en 10 minutes. La cellule se refroidit ensuite avant de redescendre à la température externe de 200°C.

Enfin, pour la simulation à la température $T_{\text{ext}} = 180^\circ\text{C}$, la cellule chauffe progressivement jusqu'à 180°C pendant les 40 premières minutes. Une très légère augmentation de la température est observée à 80 min mais elle ne provoque pas d'emballlement thermique.

Ce comportement a été également observé dans les simulations de la température de surface de la cellule LifeBatt (Figure 4.8.b). Le profil des températures simulées est en effet identique à celui de la cellule A123s, seules les températures maximales atteintes étant un peu plus élevées dans le cas de

la cellule A123s. En revanche, on peut constater que la cellule LifeBatt réagit un peu plus rapidement pour les mêmes valeurs de température externe.



a) A123s

b) LifeBatt

Figure 4.8. Influence de la température externe dans la simulation de la température de surface d'une cellule neuve : a) A123s, b) LifeBatt

Pour comprendre ces résultats nous avons étudié l'influence de la température externe sur les réactions de décomposition (SEI, électrode négative, électrode positive, électrolyte). Les quantités adimensionnelles des réactifs qui réagissent lors des différentes réactions sont présentées dans la Figure 4.9.

Dans les Figure 4.9A et 9B sont représentées les quantités respectives de lithium dans la couche SEI métastable des cellules A123s et LifeBatt. On constate que plus la température externe est élevée, plus le déclenchement de la réaction de dégradation de la SEI est rapide. Il apparaît ainsi que lorsque la température T_{ext} passe de 180°C à 250°C, le temps nécessaire pour consommer le lithium de la SEI passe de 20 min à 10 min. Le même comportement a été constaté pour les réactions sur les électrodes négatives des cellules A123s et LifeBatt (Figure 4.9C et 9D). En revanche, on peut observer que les réactions sur les électrodes positives des cellules A123s et LifeBatt, représentées par le taux de réaction α dans les Figure 4.9. E et F, ne sont pas complètes pour $T_{ext} = 180^\circ\text{C}$. Enfin, comme le montrent les Figure 4.9. G et H, la réaction de décomposition de l'électrolyte dans les deux cellules A123s et LifeBatt est négligeable pour $T_{ext} = 180^\circ\text{C}$, ce qui explique l'absence d'emballement thermique constaté dans la Figure 4.8 dans la mesure où celui-ci est censé être déclenché par la réaction de l'électrolyte fortement exothermique. L'électrolyte reste donc stable en dessous de 180°C.

On peut conclure que plus la température externe est élevée, plus la probabilité d'un départ de l'emballement thermique dans la cellule est importante, et plus la gravité de cet événement thermique est élevée. On a constaté également qu'il y a une température critique au-dessous de laquelle la cellule ne subit pas d'emballement thermique.

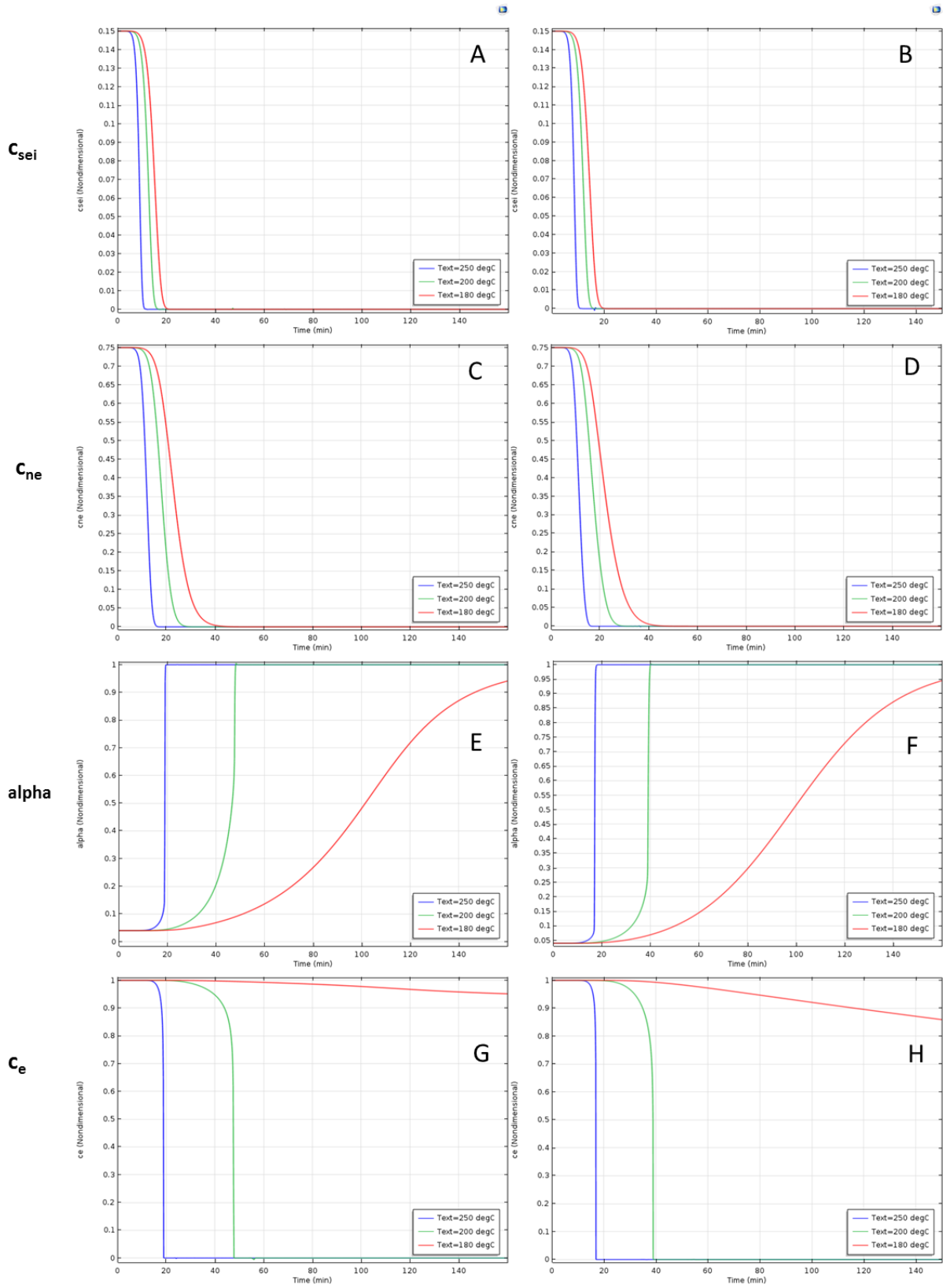


Figure 4.9. Evolution de la quantité adimensionnelle des réactifs A) c_{sei} (A123s), B) c_{sei} (LifeBatt), C) c_{ne} (A123s), D) c_{ne} (LifeBatt), E) α (A123s), F) α (LifeBatt), G) c_e (A123s), H) c_e (LifeBatt).

3.2 Influence du coefficient d'échange thermique équivalent « h_{eq} »

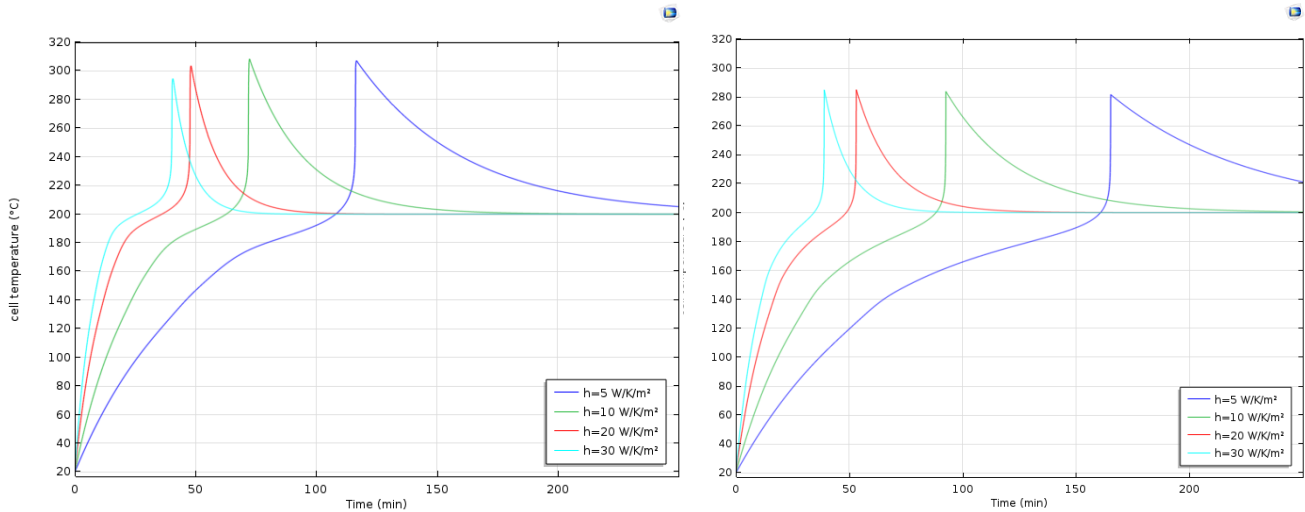
D'après les simulations présentées dans la Figure 4.8, il y a une température critique au-dessous de laquelle la cellule ne subit pas d'emballement thermique, cette température externe est comprise entre 180°C et 200°C. Maintenant que cette température critique est identifiée, il est intéressant d'étudier l'influence du coefficient d'échange thermique équivalent en fonction des conditions de température externe. Dans ce qui suit, nous présenteront en premier lieu l'influence du coefficient d'échange thermique équivalent sur la température de surface des cellules, pour une température externe supérieure à la température critique de l'emballement thermique. Ensuite, de la même manière nous présenterons cette influence pour une température externe inférieure à la température critique de l'emballement thermique pour les cellules A123s et LifeBatt.

3.2.1 Température externe supérieure à la température critique de l'emballement thermique

Les résultats des simulations de la température de surface des cellules A123s et LifeBatt sous différentes conditions d'échange thermique équivalent (h_{eq}) sont rassemblés dans la Figure 4.10. Les températures initiales des cellules A123s et LifeBatt ont été prises égales à 20°C et la température externe à 200°C, température pour laquelle l'emballement thermique se produit pour ces cellules, d'après les simulations présentées dans la Figure 4.8.

La Figure 4.10a présente la température de surface de la cellule A123s simulée pour 4 conditions d'échange thermique différentes, le coefficient h_{eq} variant de 5 à 30 W.K⁻¹.m⁻². On peut observer que pour un coefficient d'échange thermique de 5 W.K⁻¹.m⁻², la cellule met plus de 100 min pour atteindre 200°C et le départ en emballement thermique n'est déclenché qu'à partir de 115 min. En revanche, on constate que l'emballement thermique a lieu à 70 min, 50 min, 40 min lorsque le coefficient d'échange thermique équivalent est fixé respectivement à 10, 20 et 30 W.K⁻¹.m⁻². Plus le coefficient d'échange thermique est faible, plus le départ en emballement thermique est retardé, et plus le refroidissement de la cellule après l'emballement prend du temps. On peut remarquer également que les températures maximales atteintes par la cellule ne présentent pas d'écart important lorsque le coefficient d'échange thermique varie.

Globalement, l'influence du coefficient d'échange thermique équivalent sur la température de surface de la cellule LifeBatt est similaire, comme l'illustre la Figure 4.10b, à la différence près que l'emballement thermique se produit après un temps plus long pour la cellule LifeBatt dans des conditions d'échange équivalentes. L'écart est plus marqué pour un coefficient d'échange thermique de 5 W.K⁻¹.m⁻² (environ 50 min). Dans ces conditions, pour une température ambiante supérieure à la température critique, un coefficient d'échange thermique plus faible permet de retarder l'emballement permettant éventuellement une évacuation des personnes à proximité de la batterie.



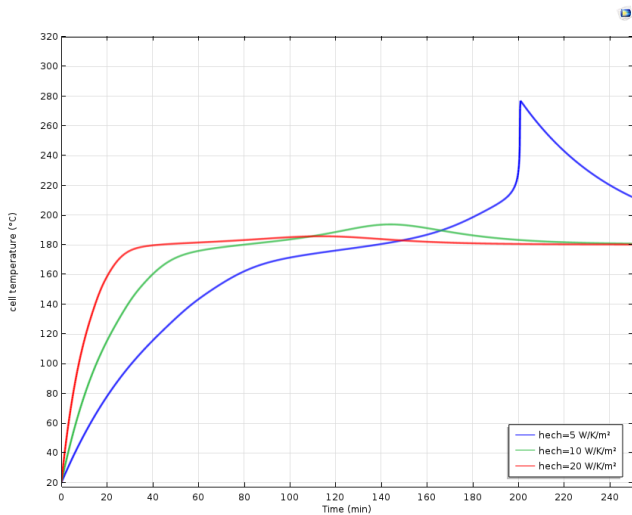
a) A123s

b) LifeBatt

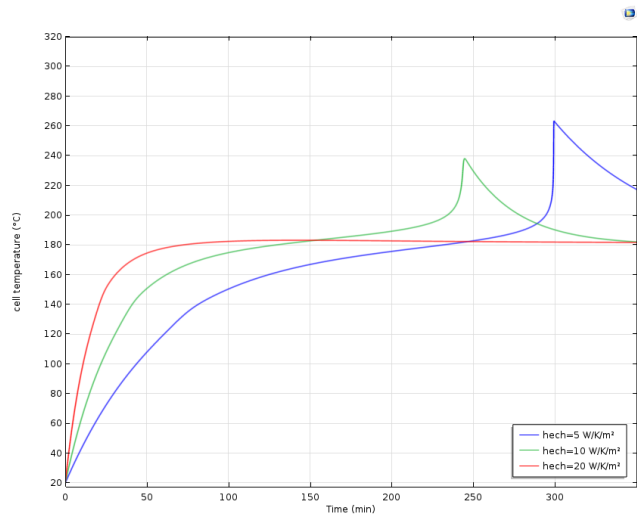
Figure 4.10. Influence du coefficient d'échange thermique sur l'emballement thermique d'une cellule neuve ($T_{\text{ext}} = 200^\circ\text{C}$) : a) A123s, b) LifeBatt

3.2.2 Température externe inférieure à la température critique de l'emballement thermique

Les résultats des simulations de la température de surface des cellules A123s et LifeBatt pour différentes valeurs du coefficient d'échange thermique équivalent (h_{eq}) sont rassemblés dans la Figure 4.11. Les températures initiales des cellules A123s et LifeBatt ont été prises à 20°C et la température externe à 180°C . D'après les simulations présentées dans la Figure 4.8, cette température externe de 180°C est inférieure à la température critique de l'emballement thermique pour les cellules A123s et LifeBatt, ces cellules devront donc être stables à cette température. On constate pourtant dans la Figure 4.11a que dans le cas d'un échange thermique faible ($h_{\text{eq}} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$) la cellule A123s subit un emballement thermique. On observe également ce phénomène dans la Figure 4.11b pour la cellule LifeBatt et des valeurs faibles de h_{eq} (5 et $10 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Bien qu'il ait été montré dans la Figure 4.8 qu'il existait une température critique en dessous de laquelle une cellule ne devait pas subir d'emballement, les simulations présentées dans la Figure 4.11 indiquent qu'un coefficient d'échange thermique faible augmente le risque et la gravité de l'emballement thermique. Un coefficient d'échange thermique faible traduit un scénario de défaut de refroidissement de la cellule qui n'est plus capable de dissiper la chaleur générée vers l'extérieur, provoquant ainsi l'emballement thermique. On peut donc conclure que l'emballement thermique est régi par une double condition critique sur la température et le coefficient d'échange thermique. Ainsi dans le cas d'une température extérieure inférieure à la température critique, il faut renforcer l'échange thermique pour éviter l'emballement.



a) A123s



b) LifeBatt

Figure 4.11. Influence du coefficient d'échange thermique sur la température de surface d'une cellule neuve ($T_{\text{ext}} = 180^{\circ}\text{C}$) : a) A123s, b) LifeBatt

3.3 Influence du vieillissement sur l'emballlement thermique

L'influence du vieillissement calendaire sur l'emballlement thermique est analysée en effectuant des simulations prenant en considération différentes épaisseurs de la couche SEI. Dans cette étude, deux niveaux de vieillissement (10 % et 30 % de perte de capacité) ont été considérés. Les épaisseurs de la couche SEI correspondant à ces deux niveaux de vieillissement ont été déterminées à l'aide du modèle statique de vieillissement calendaire. Ces données sont disponibles pour les deux cellules A123s et LifeBatt dans le Tableau 4.6 de ce chapitre.

Dans un premier temps, on analysera l'influence du vieillissement calendaire sur l'emballlement thermique des cellules A123s en effectuant des simulations sous différentes conditions de température externe et différentes valeurs du coefficient d'échange équivalent. Par la suite, on étendra cette analyse à la cellule LifeBatt.

3.3.1 Influence du vieillissement pour les cellules A123s

Dans les essais abusifs on a constaté que le vieillissement calendaire avait un impact sur le comportement des cellules lors d'un emballlement thermique. On a constaté en effet que la 1^{ère} réaction exothermique détectée était retardée pour les cellules vieilles : plus le niveau de vieillissement était élevé, plus la température de cette 1^{ère} réaction exothermique était grande. De plus, l'accélération du départ de l'emballlement thermique s'est révélée plus importante pour les cellules vieilles. La Figure 4.12 présente l'influence du vieillissement calendaire (à 10 % et 30 % de perte de capacité) sur la température de surface simulée de la cellule A123s pour deux valeurs de température externe (200°C et 180°C) et deux valeurs du coefficient d'échange thermique de la cellule avec son environnement (20 et $5 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$).

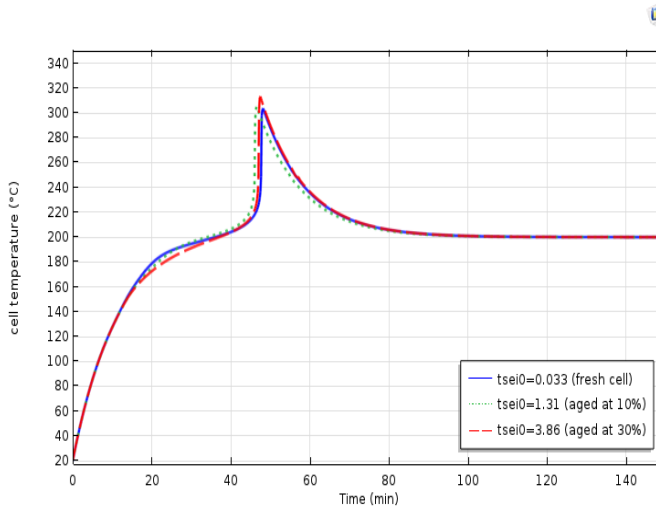
Pour une température extérieure de 200°C , la Figure 4.12a montre des variations de température de surface de la cellule A123s très proches pour les 3 états de vieillissement de la cellule lorsque le coefficient d'échange thermique est élevé. Lorsque l'échange thermique est plus faible (Figure 4.12b), la montée en température de la cellule vieillie à 30 % est plus lente que pour les cellules neuve et vieillie à 10 %, ce qui se traduit par un emballlement thermique plus tardif. Lorsque la température extérieure est de 180°C , le comportement thermique des cellules neuve et vieilles est quasiment le même si le coefficient d'échange thermique est élevé, comme l'illustre la Figure 4.12c.

En revanche, l'écart de comportement entre la cellule vieillie à 30 % et les 2 autres est plus marqué lorsque le coefficient d'échange thermique est faible (Figure 4.12d), ce qui se traduit par un emballement thermique plus rapide.

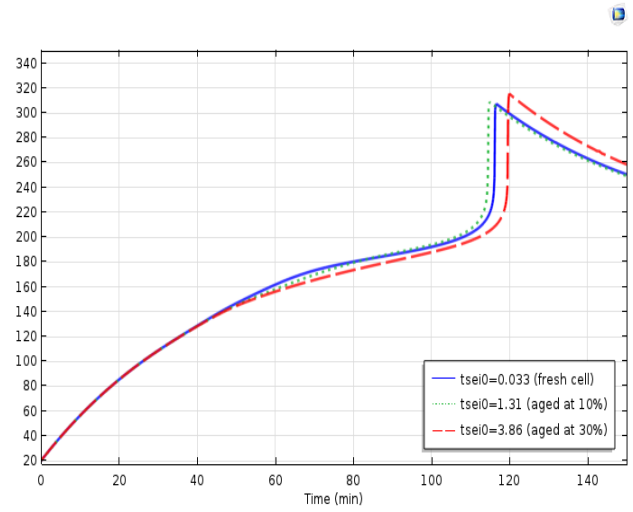
L'évolution des concentrations des espèces réactives au cours de la simulation pour les cellules A123s neuve et vieilles à 10 % et 30 % est présentée dans la Figure 4.13 pour 2 conditions d'étude : les sous-figures A, C, E, G correspondent à des simulations avec une température externe de 180°C et un coefficient d'échange thermique de $5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ alors que les sous-figures B, D, F, H correspondent à des simulations dans lesquelles la température externe a été fixée à 200°C, le coefficient d'échange restant égal à $5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Les Figure 4.13A et B ne montrent aucune différence entre les cellules neuve et vieilles sur la réaction de dégradation de la SEI. L'impact du vieillissement est visible lors de la 2^{ème} réaction exothermique qui est la réaction de dégradation de l'électrode négative (Figure 4.13C et D). Cette réaction démarre plus rapidement dans la cellule neuve, puis dans la cellule vieillie à 10 % et enfin dans celle vieillie à 30 % ; elle est par ailleurs plus lente dans les cellules vieilles. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par les limitations diffusionnelles engendrées par la présence d'une couche SEI plus épaisse à l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte. Ces résultats sont identiques pour les deux conditions de simulation mais la réaction sur l'électrode négative est bien plus rapide lorsque la température extérieure est élevée. Les réactions de dégradation de l'électrode positive et de l'électrolyte montrent également des différences de comportement suivant l'état de vieillissement. On constate dans les Figure 4.13E et G que ces réactions ont pris fin dans les deux cellules vieilles plus tôt que dans la cellule neuve. Par contre, lorsque la température extérieure est plus élevée et que le coefficient d'échange thermique est faible (Figure 4.13F et H), les réactions dans la cellule neuve et dans celle vieillie à 10 % prennent fin plus tôt que dans celle vieillie à 30 %.

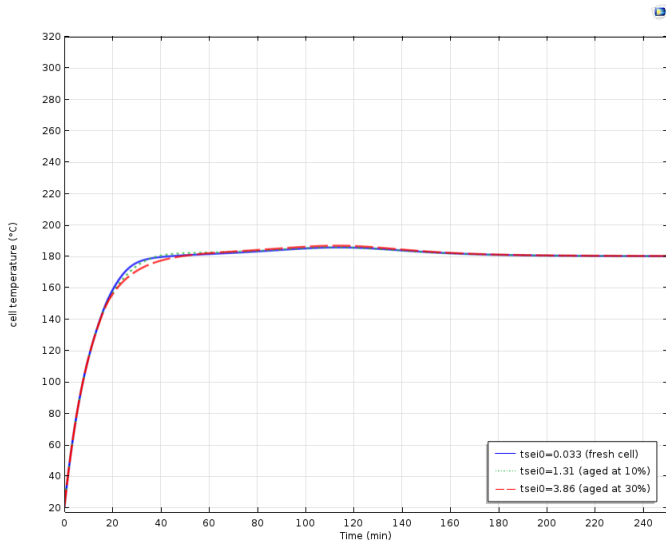
Ces simulations pour la cellule A123s montrent que l'initiation des réactions exothermiques est retardée pour les cellules vieilles. Cependant, l'influence du vieillissement calendaire sur l'accélération de l'emballement thermique dépend à la fois des conditions de température externe et des conditions d'échange thermique entre les cellules et leur environnement.



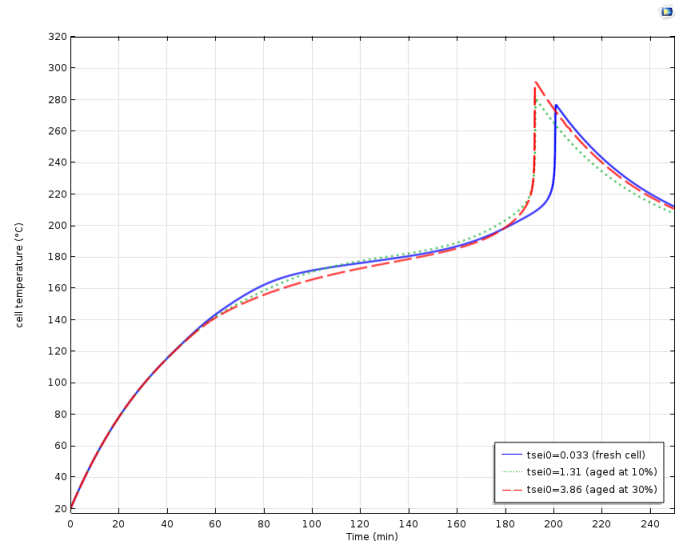
a) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 20 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



b) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

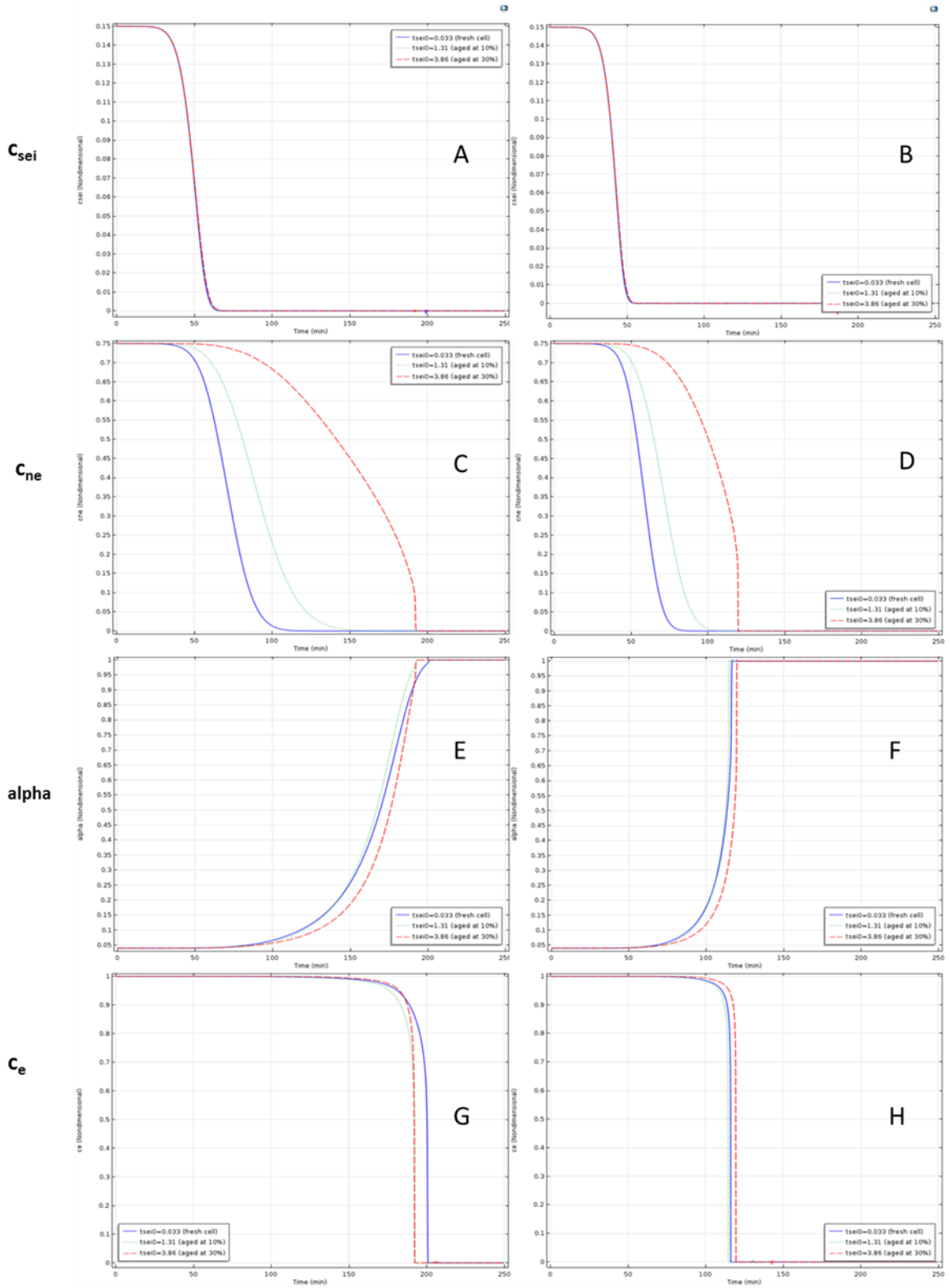


c) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 20 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



d) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Figure 4.12. Influence du vieillissement sur la température de surface de la cellule A123s pour différentes valeurs de T_{ext} et h_{eq} .



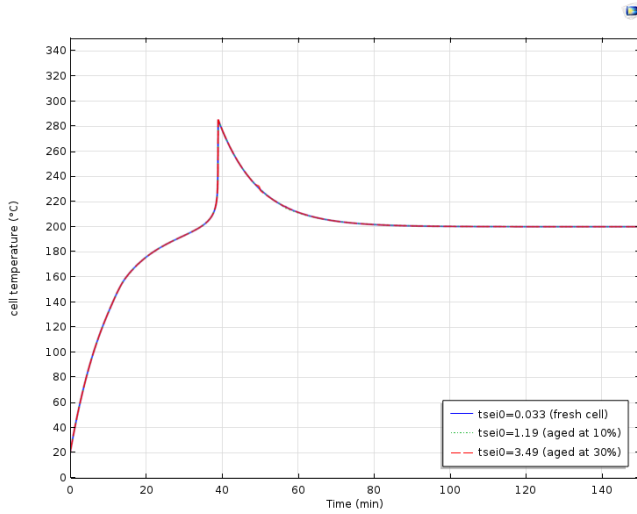
Conditions 1:
 $T_{\text{ext}} = 180^\circ\text{C}$ / $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W/K.m}^2$

Conditions 2:
 $T_{\text{ext}} = 200^\circ\text{C}$ / $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W/K.m}^2$

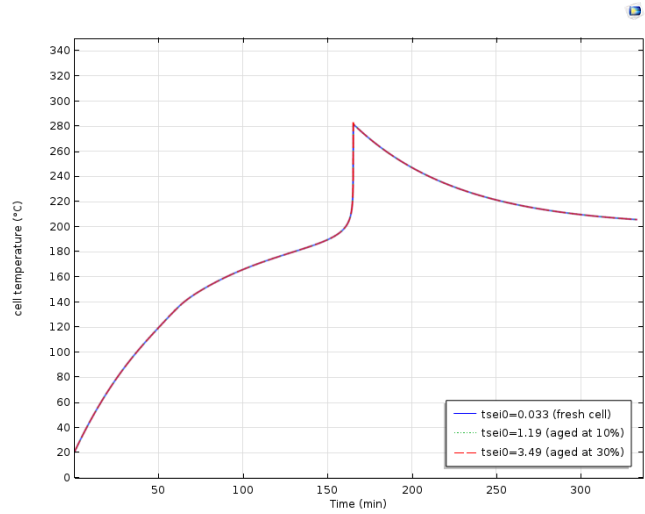
Figure 4.13. Influence du vieillissement calendaire sur l'évolution des quantités adimensionnelles des réactifs pour les cellules A123s sous 2 conditions : 1 (A, C, E, G) $T_{\text{ext}} = 180^\circ\text{C}$, $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$, et 2 (B, D, F, H) $T_{\text{ext}} = 200^\circ\text{C}$, $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

3.3.2 Influence du vieillissement pour les cellules LifeBatt

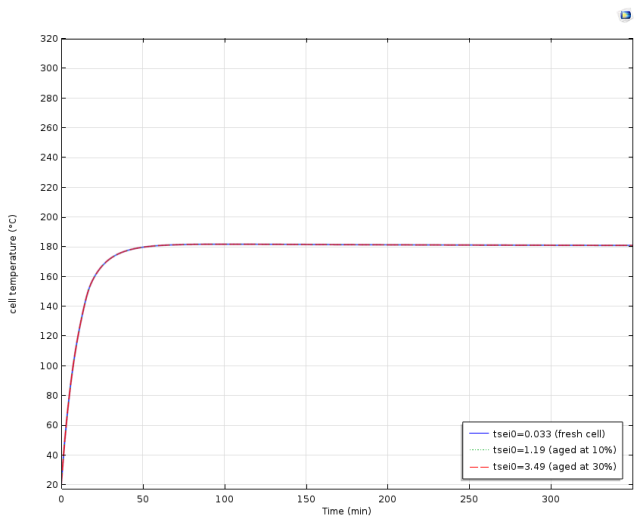
Contrairement à la cellule A123s, la cellule LifeBatt ne montre aucune influence notable du vieillissement sur la température de surface de la cellule, simulée avec notre modèle. En effet, on constate dans la Figure 4.14 que les courbes de température des cellules LifeBatt neuve, vieillie à 10 % et vieillie à 30 % sont superposées, quelles que soient les conditions de température externe et les conditions d'échange thermique entre les cellules et leur environnement.



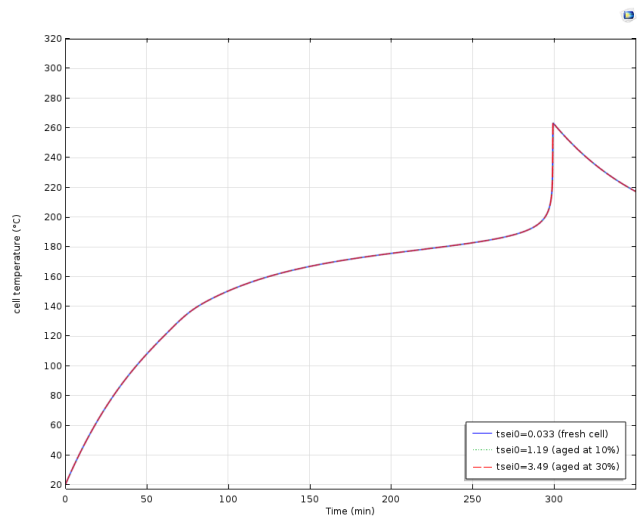
a) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 30 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



b) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



c) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 30 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



d) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Figure 4.14. Influence du vieillissement sur la température de surface de la cellule LifeBatt pour différentes valeurs de T_{ext} et h_{eq} .

Concernant les réactions exothermiques qui ont lieu lors de l'emballement thermique, seule la réaction à l'interface de l'électrode négative montre l'influence du vieillissement calendaire. En effet, comme dans la cellule A123s, on voit clairement que plus le niveau de vieillissement est élevé, plus le départ de cette réaction est retardé. En effet, le temps de réaction est divisé par deux dans la cellule LifeBatt fraîche ($t=150 \text{ min}$) face à la cellule vieillie à 30% ($t=300 \text{ min}$). Ce sont également les limitations diffusionnelles liées à la présence de la couche de SEI qui retarde cette réaction. Cependant aucun effet sur le reste des réactions exothermiques n'est observé. La chaleur dégagée lors des réactions de l'électrode négative n'ont pas été suffisantes pour influencer les réactions de l'électrode positive et de l'électrolyte. Ces constatations sont en désaccord avec les observations lors des essais

abusifs sur des cellules LifeBatt vieilles. Ceci peut être expliqué par les imperfections du modèle lié à l'étape de calibration des différentes réactions exothermiques (cf. § section 2).

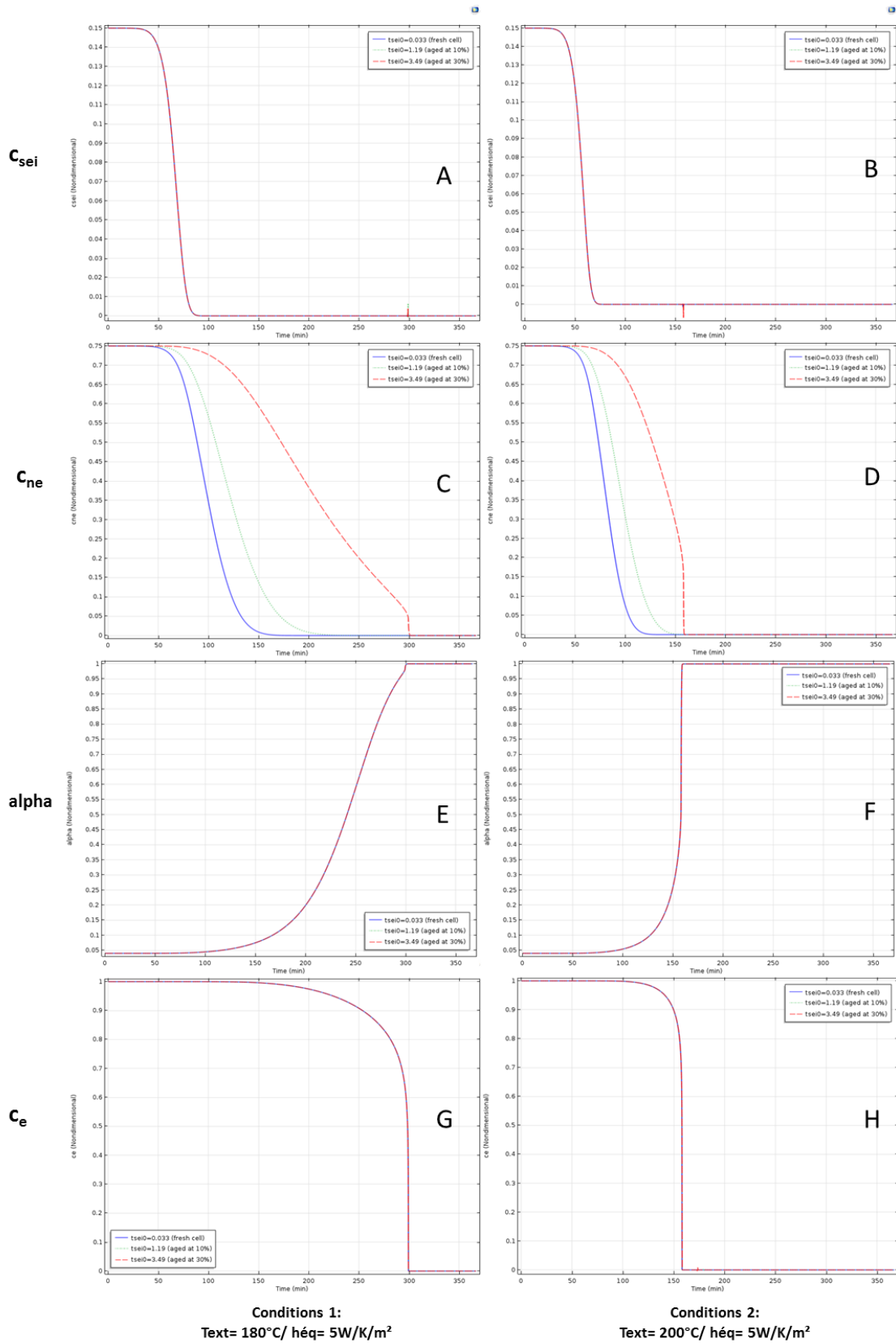


Figure 4.15 . Influence du vieillissement calendaire sur l'évolution des quantités adimensionnelles des réactifs pour les cellules LifeBatt sous 2 conditions : 1 (A, C, E, G) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$, et 2 (B, D, F, H) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{eq} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

4 Conclusion

Les travaux de modélisation de l'emballlement thermique des batteries Li-ion conduits lors de la thèse ont été orientés en priorité vers la modélisation à l'échelle de la cellule, en particulier pour la chimie LFP/C. Le modèle, développé avec le logiciel COMSOL Multiphysics, a été calibré pour la chimie LFP/C avec les données des essais dans le BTC pour la cellule A123s avant d'être validé pour les deux technologies A123s et LifeBatt grâce aux essais dans l'étuve. Les imperfections du modèle ont été soulignées : ni le court-circuit provoqué par la fusion du séparateur, ni l'ouverture de la soupape de sécurité, ne sont en effet pris en considération dans le modèle. La calibration du modèle chimique de l'emballlement thermique nécessite davantage de précision sur les termes d'énergie d'activation de chacune des réactions exothermiques intégrées. Les chaleurs dégagées lors de ces réactions méritent d'être quantifiées séparément. Des améliorations peuvent être proposées pour les futurs travaux. Par exemple, le court-circuit peut être modélisé par un pic d'échauffement localisé de la cellule. Il serait également plus rigoureux de coupler un modèle électrochimique à notre modèle. Ce modèle EC-T-emballlement thermique permettra d'une part de modéliser le court-circuit d'un point de vue électrique et, d'autre part, d'étudier l'emballlement thermique de la cellule en fonctionnement (cyclage).

Une étude paramétrique a permis de mettre en évidence l'existence d'une température critique à ne pas dépasser pour éviter l'emballlement thermique et a montré l'influence du coefficient d'échange thermique au-dessus et en-dessous de cette température critique. Ainsi, si la température ambiante est supérieure à la température critique, un coefficient d'échange thermique élevé va favoriser l'emballlement en facilitant l'échauffement. Par contre, si la température ambiante est inférieure à la température critique, l'emballlement thermique est favorisé par un mauvais échange thermique qui limite l'évacuation de la chaleur et favorise l'échauffement de la cellule. Une stratégie permettant de limiter l'emballlement thermique grâce à un système de refroidissement est donc très sensible à la température extérieure.

L'étude de l'influence du vieillissement a permis de retrouver pour la cellule A123s les observations expérimentales montrant un retardement des premières réactions exothermiques et une accélération plus importante de l'emballlement thermique pour les cellules vieilles. Grâce au modèle, il est possible de comprendre les raisons de ce comportement. En effet, la couche SEI créée lors du vieillissement est plus épaisse et ralentit la réaction de dégradation de l'électrode négative, entraînant ainsi une baisse de la réactivité des cellules et un moindre échauffement initial. Ce résultat a pu être observé sur le modèle pour la cellule A123s mais pas aussi nettement pour la cellule LifeBatt.

5 Références du chapitre 4

- [CHE93] Y. Chen, J. W. Evans, Heat Transfer Phenomena in Lithium/Polymer-Electrolyte Batteries for Electric Vehicle Application, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1993) 1833–1838.
- [COM16] P. T. Coman, S. Rayman, R. E. White, A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical Lithium Cobalt Oxide lithium-ion cell, *Journal of Power Sources* 307 (2016) 56–62.
- [DEL13] A. Delaille, S. Grolleau, F. Duclaud, J. Bernard, R. Revel, S. Pélissier, E. Redondo-Iglesias, J.-M. Vinassa, A. Eddahech, C. Forgez, M. Kassem, S. Joly, D. Porcellato, P. Gyan, S. Bourlot, M. Ouattara-Brigaudet, Simcal Project: Calendar Aging Results Obtained On a Panel of 6 Commercial Li-ion Cells, *Meeting Abstracts MA2013-02* (2013) 1191.
- [KIM07] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz, A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells, *J. Power Sources* 170 (2007) 476–489.
- [PEN16] P. Peng, F. Jiang, Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 103 (2016) 1008–1016.
- [PRA13] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, A Simplified Electrochemical and Thermal Aging Model of LiFePO₄-graphite Li-ion Batteries: Power and Capacity Fade Simulations, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (2013) A616-A628.
- [SPO03] R. Spotnitz, J. Franklin, Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells, *J. Power Sources* 113 (2003) 81–100.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse intitulé « Compréhension et modélisation de l'emballlement thermique des batteries Li-ion neuves et vieilles », s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre les instituts IFPEN, INERIS et le laboratoire LISE. Le premier objectif de la thèse était la compréhension du phénomène de l'emballlement thermique considéré comme l'« évènement central » mis en cause dans les incidents susceptibles d'affecter le fonctionnement des batteries au lithium-ion. Afin de mieux prévenir ce phénomène, à terme, et compte-tenu de l'aspect modulaire (assemblage de cellules élémentaires) d'une batterie au lithium-ion, le second objectif était de mettre au point un modèle physique prédictif, à l'échelle de la cellule. Pour atteindre cet objectif, il a été nécessaire d'adopter une stratégie associant la modélisation et l'expérimentation. Un modèle 3D couplant la prise en compte de phénomènes thermiques et chimiques, incluant le vieillissement, a été développé à l'échelle de la cellule. Le modèle a été calibré pour la chimie LFP/C sur deux technologies A123s (2,3 Ah) et LifeBatt (15 Ah), puis validé expérimentalement. Au-delà du modèle, les connaissances en termes d'amorçage et de déroulement d'un emballlement thermique d'une batterie Li-ion, et en particulier pour les cellules commerciales A123s, LifeBatt, et PurePower (30 Ah) ont pu être enrichies.

L'étude bibliographique effectuée au cours de la thèse a permis de faire un état des lieux des différentes approches développées par les équipes de recherche qui se sont intéressées à un tel sujet. Ce travail a permis de conforter le choix des équations relatives à la physique à prendre en compte dans le modèle. Il a par ailleurs fait l'objet d'une valorisation sous la forme d'une publication de type « Review » (200 publications analysées, 18 citations fin octobre 2016) dans un journal de bonne facture (Journal of Power Sources) lu par les acteurs du marché (Cf. Annexe 1). L'article commente l'état de l'art (jusqu'à fin 2015) sur le développement des batteries Li-ion avec une attention particulière sur leur sécurité. Les grandes lignes de cette publication ont été détaillées dans le chapitre 1 de ce manuscrit. Cette étude bibliographique nous a permis de sélectionner la batterie Li-ion de type « LFP/C » pour construire et valider notre propre développement de modèle. En effet, la chimie LFP/C est répandue pour son critère sécuritaire parmi les différentes chimies d'électrode existantes sur le marché, mais peu de travaux ont été publiés sur la modélisation de son emballlement thermique. Par ailleurs, afin de pouvoir comparer l'influence des paramètres liés à la chimie des cellules, notre étude s'est portée également sur la chimie NMC/C très répandue dans la pratique et réputée moins sécuritaire que la chimie LFP/C.

La mise en œuvre opérationnelle de la stratégie de couplage modélisation/expérimentation de l'emballlement thermique retenue dans le cadre de la thèse a été exposée dans le second chapitre du manuscrit, en détaillant l'approche choisie pour la modélisation, d'une part, et le plan d'expériences associé aux étapes de calibration et de validation du modèle développé, d'autre part. Dans le cadre de ce travail de modélisation, un modèle 3D « thermique » couplé à un modèle 0D « chimique » de l'emballlement thermique a été développé à l'aide de l'outil *COMSOL Multiphysics* (version 5.2). Pour l'intégration des effets dus au vieillissement calendaire des cellules sur l'emballlement thermique, un modèle réduit de vieillissement issu de la littérature a été considéré. Celui-ci suppose que la croissance de la couche SEI est le mécanisme prépondérant parmi l'ensemble complexe des effets séquentiellement ou parallèlement induits. Pour obtenir des données utiles à la fois à la calibration et

la validation du modèle, différents protocoles expérimentaux ont été mis au point à l'IFPEN et à l'INERIS. Les campagnes de caractérisation des cellules et de vieillissement calendaire pour atteindre des états cibles (moins 10 % et moins 30 % de la capacité initiale) ont été réalisées à l'IFPEN, tandis que les séries d'expérimentations relatives aux essais en conditions abusives (essais au calorimètre BTC, essais de surchauffe en étuve, essais de propagation d'un emballement thermique d'une cellule à l'ensemble du module) ont été effectuées dans la plateforme « STEEVE Sécurité » dédiée à la mise en œuvre d'essais abusifs et d'essais de qualification de la sécurité des batteries à l'INERIS. Ces campagnes expérimentales ont été menées sur deux chimies et deux géométries distinctes de cellules, LFP/C (A123s, LifeBatt) cylindriques et NMC/C (PurePower) en sachet souple.

L'exploitation des résultats de l'étude expérimentale a été développée dans le troisième chapitre du manuscrit. Ces essais ont permis de progresser de manière significative dans la compréhension du phénomène de l'emballement thermique, en particulier pour la chimie LFP/C. En effet, à partir des essais réalisés dans le BTC, le diagramme du processus de l'emballement thermique pour les deux technologies A123s et LifeBatt de chimie LFP/C a été établi. Bien que cette chimie soit réputée pour son aspect sécuritaire, l'occurrence d'un emballement thermique a clairement été observée pour l'ensemble des cellules testées dans les conditions thermiques abusives retenues. L'étude de l'influence du vieillissement calendaire sur la stabilité thermique des cellules a montré que le déclenchement des premières réactions exothermiques des cellules A123s et LifeBatt vieillies, se produisait à une température plus élevée que pour les cellules neuves. En revanche, le phénomène d'emballement thermique irrémédiable s'est révélé être accéléré dans les cellules vieillies.

Nos essais ont également donné des indications utiles quant à l'influence du design du container des cellules. Les différents essais abusifs réalisés dans le BTC et dans l'étuve montrent que le design cylindrique rigide des cellules A123s et LifeBatt est logiquement plus résistant que le design en sachet souple des cellules PurePower. La présence de l'évent dans le cas des cellules cylindriques permet aux gaz de s'échapper, ce qui baisse la pression au sein de la cellule et évite leur gonflement, contrairement aux cellules PurePower qui ne disposent pas d'évent. Par ailleurs, les cellules PurePower ont montré une réactivité très importante au terme du vieillissement calendaire accéléré mis en œuvre à l'IFPEN. Elles ont en effet perdu jusqu'à 80 % de leur capacité initiale au bout de 20 jours de vieillissement calendaire en étuve à 60°C et à SOC de 100 %. En conséquence, il n'a pas été possible de se prononcer sur l'influence de la chimie sur l'emballement thermique. Dans le cadre de l'extension du modèle de l'emballement thermique à l'échelle module, des essais de propagation de l'emballement thermique ont été menés sur des petits modules de 7 cellules préparés à l'IFPEN, mais ni la surchauffe d'une cellule périphérique, ni la surcharge de la cellule du milieu, n'ont abouti à une propagation de l'emballement thermique aux cellules voisines au sein des modules pour les 3 technologies (A123s, LifeBatt, PurePower). Ces essais ne sont donc pas concluants pour valider le modèle étendu à l'échelle du module. Davantage d'investigations sont nécessaires pour mettre au point un protocole expérimental permettant de provoquer un emballement thermique d'une des cellules et d'engendrer sa propagation. Par conséquent, les travaux de modélisation conduits lors de la thèse ont été orientés en priorité vers la modélisation de l'emballement à l'échelle de la cellule, et plus particulièrement pour la chimie LFP/C.

Le développement, la calibration ainsi que la validation du modèle physique de l'emballement thermique à l'échelle de la cellule ont été abordés dans le quatrième chapitre du manuscrit. Les données exploitées à partir des épreuves de vieillissement calendaire ont permis de paramétrer le modèle statique de vieillissement. Les essais abusifs réalisés dans le BTC ont permis de dresser la base de données nécessaire pour la calibration du modèle de l'emballement thermique, lequel a été focalisé sur les cellules de la chimie LFP/C. En s'appuyant essentiellement sur les données de la littérature, les

paramètres du modèle chimique ont été ajustés. Quant à la validation du modèle, elle a été réalisée grâce aux essais de surchauffe effectués sur les cellules A123s et LifeBatt dans l'étuve. Le modèle a montré dans sa globalité une bonne concordance avec les données expérimentales. Toutefois, la complexité du phénomène d'emballement thermique, qui résulte d'une cascade de réactions en chaîne, incite à pratiquer des essais complémentaires (DSC, calorimétrie de type Calvet C80...) au niveau de chaque constituant et sous-ensemble des cellules pour affiner les données liées aux cinétiques chimiques des réactions exothermiques prises en compte dans le modèle actuel. Il serait également très intéressant d'effectuer des analyses de gaz en temps réel afin de caractériser les gaz qui s'échappent et ainsi consolider l'identification des réactions qui s'opèrent en continu. Ainsi, on peut légitimement penser pouvoir améliorer la calibration du modèle et obtenir des prédictions plus satisfaisantes.

D'autres perspectives peuvent être avancées pour améliorer le modèle actuel. Celui-ci ne prend pas en considération la fusion du séparateur, ni l'ouverture de l'événement, qui ont été observées lors des essais abusifs sur les cellules cylindriques. La fusion du séparateur provoque un court circuit interne qui déclenche l'emballement thermique de la cellule, il est donc nécessaire de prendre en compte l'influence d'un point de vue thermique de ce court-circuit par un point de surchauffe localisé. Le développement d'un modèle physique couplé électrochimique-thermique du court circuit serait également intéressant d'après la littérature. L'ouverture de l'événement quant à elle, pourrait être prise en considération à travers des relations impliquant la pression critique liée à l'évaporation de l'électrolyte. Un autre axe d'amélioration du modèle repose sur le couplage avec le modèle physique électrochimique dynamique développé à l'IFPEN ; ce modèle permettrait de simuler l'emballement thermique dans des cellules en fonctionnement, et donc subissant un vieillissement additionnel par cyclage. Un ARC couplé à un cycleur serait l'outil calorimétrique le plus adapté pour calibrer ce type de modèle. On obtiendrait ainsi un outil prédictif capable d'aider à la prévention de l'emballement thermique et à la conception de batteries Li-ion plus sûres. Dans le cadre de la mise à l'échelle de la cellule au module du modèle, il est nécessaire d'approfondir les recherches afin d'aboutir à une méthode expérimentale adaptée à l'étude de la propagation de l'emballement thermique au sein du module. Des travaux normatifs au sein du standard SAE J2464 sont du reste en cours et visent la mise au point d'un test de propagation qui pourra peut-être servir d'épreuve de référence dans cette perspective.

Au-delà du modèle, le démontage des cellules A123s neuves et des cellules vieilles, testées dans les conditions abusives thermiques, a permis d'apporter des informations très intéressantes (voir Annexe 2) et d'ouvrir d'autres perspectives. D'une part, des différences d'aspect mécanique au niveau de la borne positive, entre une cellule neuve (témoin) et une cellule emballée, traduisent l'ouverture de l'événement observé lors des essais. D'autre part, l'absence du polymère séparant les deux électrodes témoigne de la fusion du séparateur. On a également constaté moins d'adhérence de la matière active sur le collecteur en graphite dans les deux cellules emballées vieilles (à 10 % et 30 % de perte de capacité). Par ailleurs, il n'y avait aucune adhérence sur la surface du collecteur en aluminium dans la cellule neuve emballée, alors que dans les cellules vieilles emballées (à 10 % et 30 % de perte de capacité) la surface du collecteur en aluminium était saturée par un dépôt de matière où l'on distinguait deux couches superposées. Les cellules LifeBatt mériteraient également le même traitement post-mortem. Davantage d'analyses sont envisageables pour apporter des connaissances en termes de dégradation des différentes composantes des batteries Li-ion dans les conditions abusives thermiques, en particulier celles de chimie LFP/C. La mise en évidence, lors d'expérimentations *in operando*, des différents phénomènes à l'origine des observations post mortem constituerait un sérieux avantage pour continuer à progresser mais cette option soulève de nombreux challenges techniques et sans doute financiers qui ne sont pas simples à résoudre.

Annexe1 :
L'article de type « Review »



Review article

Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review

S. Abada^{a, b}, G. Marlair^{b, *}, A. Lecocq^b, M. Petit^a, V. Sauvant-Moynot^a, F. Huet^c^a IFP Energies Nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, F-69360, Solaize, France^b INERIS, parc technologique Alata, BP2, F-60550, Verneuil-en-Halatte, France^c Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, LISE, F-75005, Paris, France

HIGHLIGHTS

- In-depth outlook of modeling approaches for investigating Li-ion battery safety.
- Special focus on the thermal runaway issue and influence of ageing.
- Major achievements from modeling work analysed.
- Contextual consideration of testing for modeling construction/validation purposes.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 July 2015

Received in revised form

17 October 2015

Accepted 26 November 2015

Available online xxx

Keywords:

Li-ion battery modeling

Safety issues

Thermal runaway

Multiphysics modeling

Multiscale model

Battery ageing

ABSTRACT

Safety issues pertaining to Li-ion batteries justify intensive testing all along their value chain. However, progress in scientific knowledge regarding lithium based battery failure modes, as well as remarkable technologic breakthroughs in computing science, now allow for development and use of prediction tools to assist designers in developing safer batteries. Subsequently, this paper offers a review of significant modeling works performed in the area with a focus on the characterization of the thermal runaway hazard and their relating triggering events. Progress made in models aiming at integrating battery ageing effect and related physics is also discussed, as well as the strong interaction with modeling-focused use of testing, and the main achievements obtained towards marketing safer systems. Current limitations and new challenges or opportunities that are expected to shape future modeling activity are also put in perspective. According to market trends, it is anticipated that safety may still act as a restraint in the search for acceptable compromise with overall performance and cost of lithium-ion based and post lithium-ion rechargeable batteries of the future. In that context, high-throughput prediction tools capable of screening adequate new components properties allowing access to both functional and safety related aspects are highly desirable.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

As the world's energy consumption has been steadily increasing, efforts towards international abatements of CO₂ and other greenhouse gas emissions have been made, supported by regulations and incentives. Accordingly, significant funding has promoted research at international level aiming to develop sustainable vehicles and alternative green energy sources (solar, wind, photovoltaic) that have by now entered some market reality. Intermittent character of most renewable energy sources as well as constantly increasing demand for electricity from both consumers and industry have led

to recent developments and opportunities in energy storage [1]. Indeed, the availability of highly performing, cost competitive and safe electric storage systems still keeps today the weakest link in the development of many energy or power demanding applications. Among electrochemical storage systems, lithium-ion batteries (LIBs) were found to be promising candidates, especially due to their superior energy density and high specific energy over other rechargeable battery technologies as shown in Fig. 1. This high energy density, which provides a significant breakthrough from previously existing systems is due to a large potential difference between the electrodes (in the order of 3 V–5 V per cell) [2]. Thus, after two decades of Li-ion technology marketing for portable equipment, LIBs have attracted significant attention for many more energy or power demanding applications for both electromobility and stationary applications [3]. Recently, LIBs are also growing in

* Corresponding author.

E-mail address: guy.marlair@ineris.fr (G. Marlair).

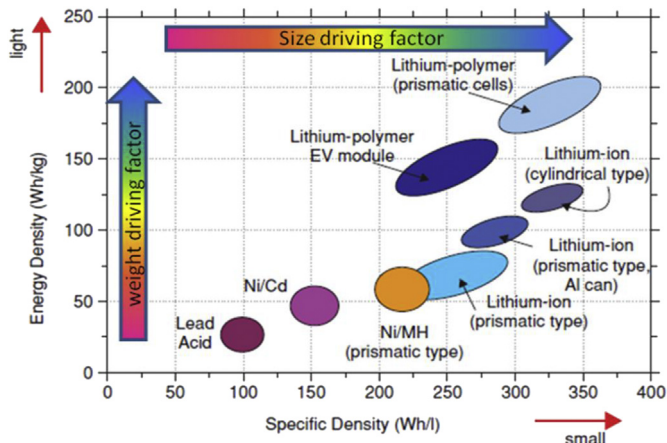


Fig. 1. Energy density (Wh/kg) vs. specific density (Wh/L) diagram for a series of batteries (adapted from Ref. [2]).

popularity in emerging niche markets where special duties in terms of overall performances must be fulfilled like in military, aerospace or smart grids applications.

Using lithium metal as negative electrode material for rechargeable batteries was abandoned after a while despite of better electrochemical potential windows still motivating research for the post Li-ion era [4] because the reactivity of lithium and 'lithium plating' phenomenon cause serious safety risks due to the formation of conductive dendrites leading to internal short circuits in the cell. This was resolved by using lithiated carbon (Li_xC_6) that has a much higher melting point than lithium metal (180°C) so that LIBs are considered to be safer [5]. However, since several hundreds of large-format Li-ion cells will be needed for high power batteries like for plug-in hybrid electric vehicles (PHEVs) and pure electric vehicles (EVs), and even more power/energy demanding stationary applications, the failure of a single cell can generate a large amount of heat which can then trigger thermal runaway of neighboring cells, leading to failure throughout the battery pack [6].

Catastrophic hazardous events become more and more frequently reported by the media, such as violent venting, smoke, fire, explosion [7], although incident numbers are likely to be highly

correlated with booming number of LIBs in use and their market shares [8]. The reader is referred to Table 1 to get a sample of significant incidents in airplanes and automobiles. Even if incidents were shown to occur nearly everywhere on the battery value chains, it is found that the potential severity of incidents during storage, transport and recycling can be significantly higher than in end-use applications. In off-normal conditions, incidents can range from simple rupture of the cell case and leakage (more for pouch cells), to venting flammable and/or toxic gases and aerosols (hydrogen fluoride and other fluorine-containing toxics), up to fires and explosions so that safety recalls are often used by battery manufacturers [9,10]. Advertised incidents often concern LIBs in aircrafts and to some extent EV car fires. Indeed, since early commercialization, the U.S. Federal Aviation Administration (FAA) has recorded some 153 incidents involving batteries of all sorts [11] among which about 50% were related to LIB or lithium metal technologies.

The combination of highly energetic materials with flammable electrolyte solutions in most LIBs progressively revealed a potential hazard of thermal runaway, especially in abuse conditions, that cause the LIB to operate outside of its thermal or electrochemical stability windows. Thermal runaway occurs if the cell temperature exceeds a critical temperature, above which the increase in temperature is irreversible [5]. In that case, the cell may emit a significant amount of gases from initial degradation reactions on the way forward to thermal runaway process, during which smoke is emitted, sometimes up to cell ignition and flaming combustion. Besides the related thermal hazard (fires, explosions), thermal runaway may also be responsible for mechanical effects (projection of shrapnels as well as toxic gases and vapors).

Different devices are incorporated at cell, module, and pack levels to prevent some safety issues and protect batteries from abuse conditions. For example, at the cell level, internal protection devices are used, such as positive temperature coefficient (PTC) expansion disks, current-interrupt devices, or shutdown separators between the anode and cathode, to limit high current, as well as cell vents to prevent excessive gas pressure, or fusible links in high-capacity cells [12,13]. To prevent internal short-circuits in the cell, another way introduced by Matsushita (Panasonic) consists in using a thermally stable porous ceramic coating between the electrodes able to resist at temperatures higher ($>160^\circ\text{C}$) than

Table 1
Incidents related to LIBs (adapted and completed from Refs. [8,11] and from information available on different internet websites).

Date/place	Type of application	Incident summary
April, 2011/Hangzhou, China	Zotyc M300 EV	internal short circuit in defective battery pack due to insulation damage between battery cells and walls of the aluminum container fire occurred 3 weeks after a crash test
June, 2011/National highway traffic safety administration (USA)	Chevrolet volt EV	
May, 2012/Shenzhen (China)	Nissan GT-R EV in BYD e6 taxi	electric arcs caused by short-circuit of high voltage distribution lines and car body ignited combustible material in the vehicle Battery overheated and started a smoky fire
January 7, 2013/Japan airlines Boston's Logan International Airport	aircraft battery (Boeing 787 Dreamliner)	
January 16, 2013/All Nippon Airways Takamatsu Airport on Shikoku Island	aircraft battery (Boeing 87-8 model)	error message indicating a battery malfunction, and odd smell detected in the cockpit and cabin
March 18, 2013/Mitsubishi motors Mizushima battery pack assembly plant	Mitsubishi i-MiEV	the lithium-ion battery of an i-MiEV caught fire while connected to a charge-discharge test equipment
March, 2013/Mitsubishi motors Dealership in Yokohama	Outlander P-HEV Mitsubishi motors	the battery pack of an Outlander P-HEV overheated and melted some of the battery cells after vehicle had been fully charged and stood for 1 day
October 1, 2013/Kent, Washington (USA)	Tesla Model S	fire in the Model S battery pack caused by the direct impact of a large metallic object to one of the 16 modules within the pack
October 18, 2013/Merida, Mexico	Tesla Model S	crash of a vehicle driven at high speed through a roundabout
November 6, 2013/Interstate 24 near Murfreesboro, Tennessee	Tesla Model S	the Model S struck a tow hitch on the roadway, causing damage beneath the vehicle
February 2014/Toronto, Canada	Tesla Model S	fire started when the car was parked in garage, not plugged in and charging

conventional separators (130 °C–150 °C) [14]. At module and pack levels, sometimes at powered equipment level, another key safety device, designated as the battery management system (BMS), is generally operating to manage and control various functions and settings (voltage, current, temperature). From internal measurements, advanced BMS may also estimate some parameters, such as the state-of-charge (SOC) and state-of-health (SOH), which may greatly contribute to keep the battery in an optimal operational state [15]. In addition, various thermal management strategies are investigated mainly for LIBs applications in commercial HEVs and EVs [16].

For a long time, battery safety studies have been mainly performed through experimental approaches supported by post-mortem battery analyses from field failures as well as by safety and abuse tolerance tests [3]. However, these approaches have quickly faced limitation because of the various complex phenomena involved in batteries. Moreover, the experimental tests are destructive so that the cost in battery samples for testing is significant. Additionally, delivering battery samples for testing is hardly technically feasible at early stage of development of large batteries. Consequently, using modeling and simulation able to predict battery safety and performance in various contexts of end-use is of great help to design new batteries, especially as databases created from experiments conducted previously are now available to validate predictive models and achieve proven accuracy of simulation data.

In this paper, a review on safety-focused modeling approaches is presented. Indeed, the literature shows that numerous investigations targeting safety issues of secondary lithium-ion batteries were reported in the last decade, and studies on battery modeling at cell/module/pack levels, especially in abuse conditions, clearly appeared essentially after 2012. As electrochemical and thermal models are considered as a starting point to predict the battery behavior and tolerance in abuse conditions, nominal electrothermal modeling, including ageing and mechanical/stress modeling, is considered first. Studies on thermal runaway modeling are then reported. The experimental thermal and electrical tests and analysis methods used for model validation are finally described.

2. Battery operation modeling including ageing

The purpose of this section is to quickly present the main modeling approaches developed in previous studies attending to improve understanding of battery behavior and to address the challenges in designing reliable, durable and safe batteries. Models provide insights in the comprehension of physical mechanisms and simulation of battery behavior in controlled conditions. Various physical phenomena (electric, electrochemical, thermal, mechanical stress) occur at different levels in the battery system, from atomistic level to pack system (Fig. 2). Therefore describing all of them in great detail in a battery model requires considerations of trade-offs between potential level of improvement in prediction capability and extra costs due to increased computational requirements and longer simulation time.

Three scales can be considered in battery modeling according to the phenomena of interest, from material scale to whole battery system design:

- at material level (microscopic length scale), the elementary processes, such as for example charge transfer, Li diffusion through the active material particles and in the electrolyte, or particle deformation, are described;
- at the cell level, the transport, thermodynamic, thermal, mechanical, and kinetic phenomena are described at a mesoscopic

scale to determine the cell performance. At this level, microscale physical models are usually mathematically reduced for efficiency sake;

- at the pack level, the cells are undifferentiated and their behavior is averaged to address issues relating to their integration in more complex systems (vehicles, grids...).

Furthermore, at each scale, two groups of models can be distinguished according to their level of predictability:

- The empirical models, which are fitted to experimental data with polynomial, exponential, power laws, logarithmic, and trigonometric functions, without direct consideration of physicochemical mechanisms [17]. Empirical models, such as those with electrical equivalent circuits [18,19], have simple construction and operate at fast computational speed [20]; however, since they are fitted to data measured under specific operating conditions, they often poorly predict the Li battery behavior under other conditions.
- The analytical models (electrochemical, thermal, and multi-physics coupled models) potentially operating at various scales and under multidimensional approaches including chemical/electrochemical kinetics and transport (Li, electron) phenomena and relying on the use of appropriate sets of equations. These models can accurately predict the behavior of LIBs. Several types of analytical modeling have been developed depending on their complexity, from simple models to more sophisticated ones in which more physics is added to achieve higher level of prediction accuracy [17].

In the next sections, the electrochemical, ageing, and thermal main sub-models developed and published in the scientific literature are briefly described and multiphysics coupled models are then considered.

2.1. Electrochemical models

Numerous electrochemical models of lithium-ion batteries have been developed since the pioneering work of Newman's group on a cell model based on a lithium anode, a solid polymer electrolyte, and an insertion composite cathode [21]. Several authors reviewed the main electrochemical models of lithium-ion batteries and their use towards the design of better batteries [17,22–24]. In the porous electrode approach, the Pseudo Two-Dimensional (P2D) model, in which the solid material in each electrode is assumed to comprise identical spherical particles, is the reference in terms of integration of the various physical processes occurring in a battery and prediction capabilities. However, it requires very powerful computing resources so that mathematical reduction of the model was proposed by some authors, such as the porous electrode model with the polynomial approximation (PP model), in which the concentration within each spherical particle of each electrode was approximated with a parabolic profile, and the single particle model (SPM) [24–26], in which each electrode is represented by a single spherical particle of area equal to that of the active area of the solid phase in the porous electrode. Both latter models cited (PP, SPM) are much faster than the P2D model but they do not account for all the physical processes in the cell, thus they have limitations in prediction of battery performance.

Further developments of the P2D model may be found in the literature with the aim of taking into account specific features of the electrode materials, or improving the modeling of ionic conductivity and transport in the electrolytic and solid phases, or reducing the calculation time from use of simplified equations, lumped parameters, or reduced reaction scheme for ageing

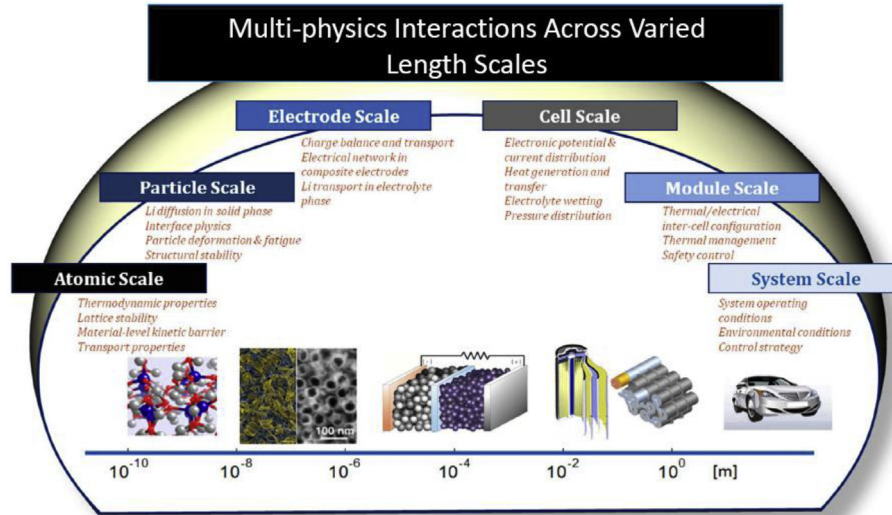
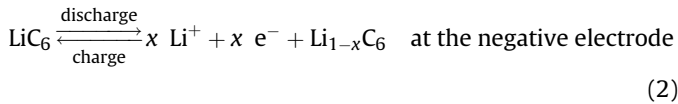
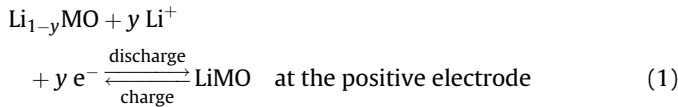


Fig. 2. Length scale dependent physics impacting battery modeling (after NREL [184]).

kinetics, etc.

The general framework of the P2D model is here briefly summarized. Reactions usually considered for Li insertion–deinsertion are the following (where MO refers to metal oxide):



The electrochemical kinetics and transport phenomena in the cell (Fig. 3) are governed by non-linear differential-algebraic equations (DAEs), which are summarized in Table 2 [27]. Basically, the concentrations, c_s , of Li in the solid phase, and, c_e , of Li^+ in the electrolyte are given by mass transport Equations (3) and (4), respectively. Charge conservation (Equations (5) and (6)), allows the potentials, ϕ_s and ϕ_e , of the two phases to be calculated in each electrode, and the electrochemical kinetics is modelled by the Butler–Volmer Equation (7). The cell voltage, $V(t)$, at time t

$$V(t) = \phi_s(L) - \phi_s(0) \quad (14)$$

can be expressed as the sum of the thermodynamic potentials, U_p and U_n , the overpotentials, η_p and η_n , and the electrolyte phase potential difference at the two current collectors, $\phi_e(L) - \phi_e(0)$ [27,28].

Several techniques have been used for modeling electrochemical systems, the most common being the finite difference method (FDM), the finite volume method (FVM), and the finite element method (FEM). However, solving the non-linear differential equations of the P2D model requires long computational times, so that modeling efforts aimed at reducing the complexity of the problem have been performed during the past 20 years to get faster simulations [17,22,24,29–34]. However, as mentioned in several papers, reduced-order models (ROM) are often accurate enough for low charge and discharge current rates but they still have disadvantages in terms of precision at high current rates [24,29,34].

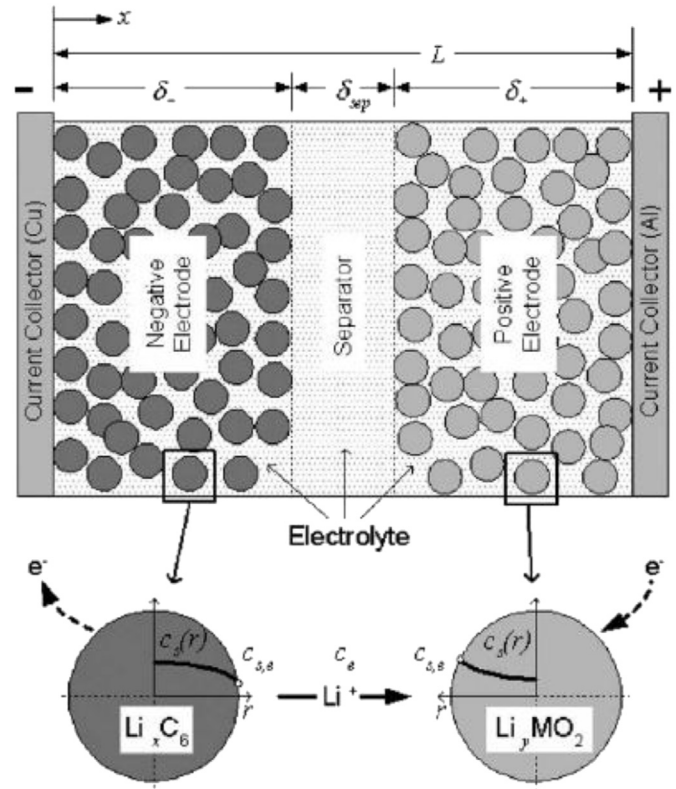


Fig. 3. Diagram of 1D (x-direction) electrochemical cell model with coupled 1D microscopic (r-direction) solid diffusion model (reproduced from Ref. [28]).

2.2. Ageing modeling

Many studies have been focused on understanding and modeling the ageing phenomenon in LIBs during the past two decades since ageing leads to energy loss and power fade due to the increase of cell resistance. Multiple and complex ageing mechanisms have been described for various positive and negative electrode chemistries [34–37]. The more important ones on the carbonaceous negative electrodes concern the quality of the solid

Table 2
1D electrochemical model equations [27,28].

Physical and chemical mechanisms	Eq.	Boundary conditions
Solid phase: conservation of Li ⁺ species	$\frac{\partial}{\partial t} c_s - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) = 0$ (3)	$D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=0} = 0$ $-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=R_s} = \frac{j^i}{a_s F}$
Electrolyte phase: conservation of Li ⁺ species	$\frac{\partial}{\partial t} c_e c_e - \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) - (1 - t_+) \frac{j^i}{F} = 0$ (4)	$\frac{\partial c_e}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial c_e}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$
Solid phase: charge conservation	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \right) - j^{\text{Li}} = 0$ (5)	$-\sigma_n^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big _{x=0} = -\sigma_p^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big _{x=L} = \frac{I}{A}$ $\frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big _{x=\delta_-} = \frac{\partial \varphi_s}{\partial x} \Big _{x=L-\delta_+} = 0$
Electrolyte phase: charge conservation	$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_e^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa_D^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial x} \ln c_e \right) + j^{\text{Li}} = 0$ (6)	$\frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$
Electrochemical kinetics	$j^{\text{Li}} = a_s i_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha_{\text{ox}} F}{RT} (\varphi_s - \varphi_e - U) \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{\text{red}} F}{RT} (\varphi_s - \varphi_e - U) \right) \right\}$ (7)	
Electrode overpotential	$\eta = \varphi_s - \varphi_e - U$ (8)	
Electrolyte ionic diffusivity	$D_e^{\text{eff}} = D_e \varepsilon_e^{\text{Brugg}}$ (9)	
Electrolyte ionic conductivity	$\kappa_e^{\text{eff}} = \kappa_e \varepsilon_e^{\text{Brugg}}$ (10)	
Electrolyte ionic diffusional conductivity	$\kappa_D^{\text{eff}} = \frac{2RT\kappa_e^{\text{eff}}}{F} (t_+ - 1) \left(1 + \frac{d \ln f_{\pm}}{d \ln c_e} \right)$ (11)	
Solid phase electronic conductivity	$\sigma^{\text{eff}} = \varepsilon_s \sigma$ (12)	
Specific interfacial surface area	$a_s = \frac{3}{R_s} \varepsilon_s$ (13)	

electrolyte interphase (SEI) growing at the electrode/electrolyte interface as a result of electrolyte decomposition, the deposition of Li⁺ as metallic Li at high charging currents, which can lead to short circuits, and the loss of active material for several reasons, inducing capacity fade. As for negative electrodes, ageing occurs on positive metal oxide electrodes from degradation of the active material, structural disorder due to change in volume of the material as a consequence of Li insertion/extraction, phase transition leading also to mechanical stress, or surface film formation due to electrolyte decomposition. All these ageing mechanisms are influenced by cycling and storage operating conditions, which have a strong impact on battery life-time and performance.

Empirical, semi-empirical, and physics-based models have been proposed in the literature to predict capacity fade, power fade, discharge voltage, or residual charge from experimental data measured in various operating conditions [18,38–46]. These works have been aimed at diagnosing the effect of ageing on the lifetime performance degradation of various LIBs during calendar or cycle life, mainly for electric vehicle applications. Among the different LIB degradation mechanisms, the continuous formation of the SEI layer over the surface of the negative electrode, which is the most often reported ageing mechanism, have been described by physics-based models [40,42,44–47]. An overview of the most frequent mathematical equations describing this ageing phenomenon is displayed in Table 3 [41,44]. The electrochemical kinetics of the parasitic reaction

of SEI formation described by Equation (15) can be expressed by Butler–Volmer's Equation (16). The mass balance of Li in the solid material of the negative electrode is given in Equation (17) where i_{int} is the current density due to Li intercalation, and i_s is the current density due to SEI formation. Equation (18) describes the transport of solvent molecules by convection and diffusion inside the SEI layer, whereas Equation (19) expresses the growth rate of this layer as a function of the current density of the solvent reduction.

2.3. Thermal modeling

Performance, life and safety of LIBs are affected by operation history and storage temperature. Hence, regardless their power/energy performances and applications envisioned, LIBs need to be managed thermally at each level of functional assembly, from cell to pack. Therefore, thermal properties, heat generated and heat dissipated at each level of the battery system must be addressed in a model able to predict the thermal behavior of the battery under different operational conditions.

To achieve a comprehensive analysis, these models must consider all geometrical parameters of the battery pack, such as the layered-structure of the cell stacks, the case of the battery system, or the gap between cells, because these parameters influence temperature variations between the cells in the battery. As a consequence, thermal modeling must take into account the

Table 3
Equations for the ageing model [41,44].

SEI growth mechanism via solvent diffusion	Eq.	Boundary conditions
Main SEI formation reaction	$\text{solvent} + 2 e^- + 2 \text{Li}^+ \rightarrow \text{SEI}$ (15)	
Tafel kinetics for solvent reduction reaction	$i_s = -F k_f c_{\text{solv}}^* \exp \left(-\frac{\beta F}{RT} \left(\varphi_{s,n} - \frac{\delta_{\text{SEI}}}{\kappa_{\text{SEI}}} i_t \right) \right)$ (16)	
Current balance for the negative electrode	$i_t = i_{\text{int}} + i_s$ (17)	$-D_s \frac{\partial c_s}{\partial r} \Big _{r=R_{s,n}} = \frac{j^{\text{Li}}}{a_{s,n} F}$
Mass balance for solvent	$\frac{\partial c_{\text{solv}}}{\partial t} = D_{\text{solv}} \frac{\partial^2 c_{\text{solv}}}{\partial r^2} - \frac{d \delta_{\text{SEI}}}{dt} \frac{\partial c_{\text{solv}}}{\partial r}$ (18)	$-D_{\text{solv}} \frac{\partial c_{\text{solv}}}{\partial r} \Big _{r=R_{s,n}} + \frac{d \delta_{\text{SEI}}}{dt} c_{\text{solv}}^* = \frac{i_s}{F}$
Growth rate of the SEI layer	$\frac{d \delta_{\text{SEI}}}{dt} = -\frac{i_s M_{\text{SEI}}}{2 F \rho_{\text{SEI}}}$ (19)	$c_{\text{solv}} \Big _{r=R_{s,n}+\delta_{\text{SEI}}} = \varepsilon_{\text{SEI}} c_{\text{solv}}^b$

environmental conditions of the battery including the boundary conditions of heat transfer by convection, conduction and radiation, especially at the battery pack level. This is a prerequisite in order to develop thermal management strategies able to control the temperature inside the pack for safety issues. Many papers have been published on battery thermal analysis, most of them including experimental works and numerical simulations performed with FDMs [48–50], FVMs [51–53], FEMs [54–57], or computational fluid dynamics (CFD) methods [29,58–61].

Thermal models of batteries were first mostly based on the energy balance between the energy produced inside the battery and the energy dissipated from it:

$$\frac{d}{dt} Q_{\text{accumulation}} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{\text{generated}} - \dot{Q}_{\text{dissipated}} \quad (20)$$

where ρ is the cell density, C_p the mean heat capacity, and T the cell temperature. $Q_{\text{accumulation}}$ represents the energy accumulated in the battery per unit cell volume, which is the source of temperature change in the battery, while $Q_{\text{generated}}$ represents the heat generated during battery operation, and $Q_{\text{dissipated}}$ the heat loss due to conduction, convection and radiation.

2.3.1. Heat generation during battery operation

Heat generation inside the battery is mainly caused by charge transport and chemical reactions during charge/discharge routine operations in normal use. Besides, heat generation may also arrive from uncontrolled conditions where temperature may increase, or because of the occurrence of undesirable side reactions at elevated temperatures. Thus, heat generation is generally described in thermal models as the sum of reversible and irreversible heat sources [16,62–68]. As illustrated in Fig. 4, the reversible heat is produced by the change in entropy due to the open-circuit voltage (OCV) variation with temperature, while the irreversible heat is due to the overpotential heating, which includes ohmic loss, charge transfer overpotential and mass transfer limitation, and to the heat of mixing, caused by the formation (or relaxation) of concentration gradients when the current is set or turned off. Enthalpy heating is another source of irreversible heat caused by material phase changes due to diffusion of lithium ions in the solid phase.

Bernardi et al. [62] first presented a general thermal model based on a thermodynamic energy balance for a complete battery cell with the exception of the current collectors. The heat generation rate is given by the following equation when the temperature is assumed to be constant through the cell but varies with time:

$$\dot{Q}_{\text{generated}} = -iV - \sum_j i_j T^2 \frac{dU_{j,\text{avg}}}{dT} + \dot{Q}_{\text{mixing}} + \dot{Q}_{\text{phase change}} \quad (21)$$

where i is the current per unit cell volume, iV is the electrical work and the following term is the enthalpy of reaction summed over all simultaneously occurring reactions. $U_{j,\text{avg}}$ is the theoretical open-circuit potential (OCP) for reaction j evaluated at the average compositions. Details about the phase-change term, which is commonly neglected, can be found in Ref. [62].

Later, Rao and Newman proposed a new method for calculating the heat-generation rate in insertion battery systems from the general energy balance by using enthalpy potentials and neglecting the mixing and phase-change terms [69]. The effects of side reactions were then incorporated in Rao and Newman's energy balance by Botte et al. [22] to explain the thermal behavior of a cell. In many studies, the mixing and phase-change heat terms are not considered so that the following simplified expression of the heat generation rate is often encountered in the literature [16,48–50,61,64,66,70–75]:

$$\dot{Q}_{\text{generated}} = i(U - V) - i \left(T \frac{\partial U}{\partial T} \right) \quad (22)$$

where U is the OCV, V the cell voltage. The first term in the right-hand-side of this equation takes into account the overpotential sources while the second one is the entropic heat.

However, some authors found it necessary to add terms in Equation (22) to model the heat generation rate more precisely. For example, Xiao and Choe [68] reported that the enthalpy heating can contribute for more than half of the total irreversible heat generation in the cell, so that an enthalpy heating term, $j^{\text{Li}} (U_{\text{avg}} - U_{s,e})$, where j^{Li} is the current per unit cell volume, U_{avg} the average equilibrium potential inside the particle, and $U_{s,e}$ the equilibrium potential at the surface of the particle, must be added in Equation (22). The heat of mixing due to the generation and relaxation of concentration gradients in both the electrolyte and insertion compound, is usually considered to be negligible in commercial LIBs since they have good transport properties and limited concentration gradients [16,63,68,75,76]. When large concentration gradients are expected, the heat of mixing term added in Equation (22) is given by the following expression [62]:

$$\dot{Q}_{\text{mixing}} = \sum_i (\bar{H}_i - \bar{H}_i^{\text{avg}}) \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (23)$$

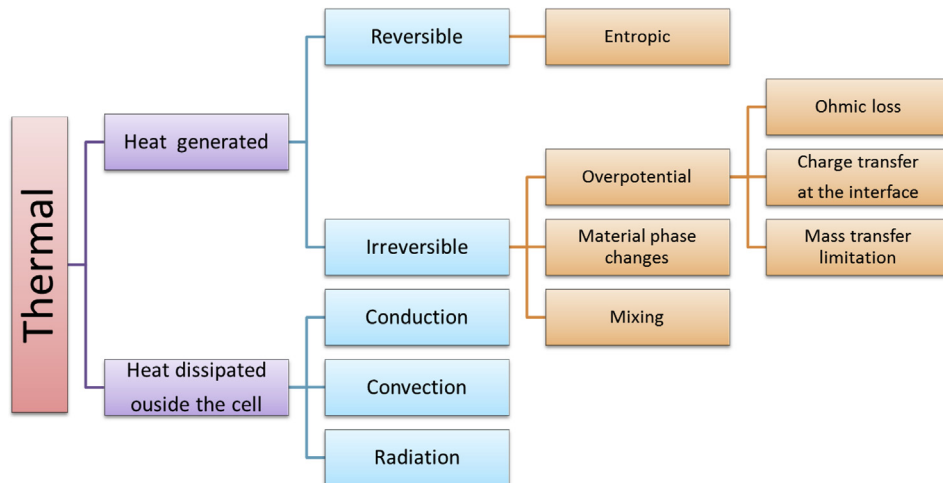


Fig. 4. Thermal modeling approaches of LIBs.

where $\bar{H}_i$ is the partial molar enthalpy of species i , c_i its concentration, and $\bar{H}_i^{\text{avg}}$ the partial molar enthalpy of species i evaluated at the volume-average concentration. The integral is calculated over the total volume of the cell, including both the insertion electrodes and the electrolyte.

2.3.2. Heat dissipation during battery operation

Heat is dissipated in the environment through three well known mechanisms of heat transfer: conduction, convection, and radiation. Conduction corresponds to the transfer of thermal energy due to the presence of temperature gradient inside the battery. The heat dissipation rate by conduction through the cell until its boundaries is equal to $-\nabla \cdot k(\nabla T)$, where T is the temperature and k the isotropic or nonisotropic thermal conductivity of the cell [49,56,73,77,78]. At the cell boundaries, both convection and radiation must be considered. The natural or forced convection heat transfer rate can be expressed as $h_c(T_s - T_{\text{amb}})$ where h_c , T_s , and T_{amb} are the convective heat transfer coefficient, surface and ambient temperature, respectively [49,62,71,73,77,78]. The rate of radiative heat transfer depends on the forth power of the surface temperature, $\varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{\text{amb}}^4)$, where σ is the Stefan–Boltzmann constant and ε denotes the emissivity of the cell surface [49,77,78]. However, when the surface temperature is only slightly higher than ambient temperature, linearization gives a simpler expression, $4 \varepsilon \sigma T_{\text{amb}}(T_s - T_{\text{amb}})$, similar to that of the convection heat transfer rate. As a consequence, the rate of both convection and radiation heat transfers is often written as $h_{\text{comb}}A(T_s - T_{\text{amb}})$, where h_{comb} is a combined heat transfer coefficient.

2.3.3. Governing thermal equations

In the core of the battery cell, heat is dissipated by conduction only, so that the thermal energy balance over any differential volume may be written, according to Equation (20):

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q}_{\text{generated}} + \nabla \cdot k(\nabla T) \quad (24)$$

while at each boundary of the cell, the condition relative to the convective and radiative heat transfers is given by the following equation [49,70,78,79]:

$$-k_n \frac{\partial T}{\partial n} = h_c(T_s - T_{\text{amb}}) + \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{\text{amb}}^4) \quad (25)$$

in which the left-hand side term represents the conductive heat flux from the cell core in the direction n ($n = x, y$, and z).

Thermal models are now often based on a three-dimensional (3D) representation. Even if one-dimensional (1D) models are sometimes sufficient to simulate the thermal behavior of single cells in approaches based on homogenization with averaged properties, they bear significant limitations for large cells, modules or packs, or for taking into account the thermal influence of the cell case and electrical current-collector tabs. 3D thermal modeling is indeed now possible with modern computing techniques and many recent works studying heat dissipation in battery packs are based on CFD approaches [58,60,61,80–83]. Thermal models are needed to analyze the characteristics of temperature fields as a function of battery design parameters, charge and discharge rates, environmental air flow rate, state-of-charge, etc. They also enable efficient dissipation of the generated heat to avoid cell temperature increase, which can lead to thermal runaway in extreme cases. This explains why they have been employed to investigate various different cooling strategies, especially at the battery pack level, to achieve good thermal management [19,58–60,77,80–94].

2.4. Multiphysics coupled models

Multiphysics models in the literature include coupled or decoupled electrochemical and thermal simulation approaches, sometimes involving in addition ageing phenomena [43–45]. Thermal models are directly linked to electrochemical models since heat generation results from the physical and (electro-) chemical phenomena occurring in the battery (Equation (20)). Moreover, several mass transport and kinetic parameters of the electrical model are taken as temperature dependent variables, generally following an Arrhenius law [27,28,46,95–97]:

$$\psi = \psi_{\text{ref}} \exp \left(\frac{E_a(\psi)}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right) \quad (26)$$

where Ψ is the temperature-dependent parameter, E_a is its activation energy, R is the ideal gas constant, and T_{ref} is a reference temperature, often 25 °C.

A great variety of formulations have been developed for multiphysics models with various computer codes to obtain good predictive tools sufficiently fast to be implemented in battery management systems. Averaged (0D) or multidimensional parameterization has been used for single- or multi-scale domains (particle, electrode, cell, cell case, electrical terminals and tabs, module, and pack). In recent works, coupling P2D or simplified 1D electrochemical models and 3D thermal models appears to be the trend to take into account the non-uniformity of the temperature inside the battery [29,52,56,57,67,98,99]. For large LIB cells or packs, coupled or decoupled sub-models are sometimes used in each modeling domain to describe the electrical and thermal behavior of the battery. For example, Lee et al. [98] defined 3 sub-models (1D spherical particle model, 1D porous electrode model, and 3D single potential-pair continuum model for the cell to solve heat and electron transfer in the wound structure) to study the thermal behavior of cylindrically-wound large format LIB cells. At the pack level, Sun et al. [60] combined 3D thermal and electrochemical coupled cell/module sub-model with an equivalent circuit sub-model linking the current and voltage at battery cell terminals and a 1D network pack sub-model to estimate the surface temperature of the individual cells and the lumped temperature variation across the entire battery pack.

Coupled electrochemical and thermal (EC-T) models have been developed to gain a better understanding of the thermal behavior of Li-ion cells, modules and packs under a wide range of operating conditions, in order to achieve better design, management and predictions of various electrical and thermal parameters. EC-T models and comparison with experimental data have been used for a wide variety of investigations, such as for the estimation of the reversible and irreversible heat sources [53,57,68,85], the surface temperature and core temperature of cells [67,95,100,101], the effect of cooling on discharge capacity [52,60], the influence of the active particle size and electrode thickness on the heat generation rate [97], the limitations of pulse power operations [28], the effect of temperature on the Li concentration gradient in both solid and liquid phases [53,96], the influence of ageing on the power and capacity losses at different temperatures [44–46,102], the importance of heat dissipation via the metal current collectors that causes large temperature gradients across the cells affecting their capacity [56,57], the influence of the number, location, and size of electrical tabs on the cell on its performance and life [29,98,99], etc.

3. Thermal runaway modeling

Integrating coupled multiphysics models in predictive computer tools is the most recent trend in scientific works focusing on battery

safety. This interest is due to the number of safety related phenomena, including thermal runaway events that result from strongly combined exothermic electrochemical reactions, mass and thermal transfer processes, as well as mechanical issues (stress deformation, delamination...). Battery thermal runaway is considered by all stakeholders as the most dramatic consequence potentially occurring in a battery system, following abnormal conditions of use, or in fewer cases resulting from manufacturing defaults. Modeling efforts dealing with triggering events such as internal or external short-circuits, overcharge, overdischarge, or overheating, will be reviewed first. In the subsequent section, the modeling works of the consequences of these events, especially thermal runaway at cell and pack levels, will be reported.

3.1. Modeling of the triggering events of battery failure

3.1.1. Short circuit

Among the activation conditions leading to thermal runaway, externally or internally triggered short circuits are well-identified electrical abuse conditions [6]. Indeed, internal short circuit was found to be the most studied triggering event from experimental and modeling perspectives since it is difficult to simulate it in practice and subsequently to model it. In addition, following damaging consequences such as gassing, Joule heat release, etc., appear rapidly. One major internal short-circuit issue in LIBs was identified in early stages of LIB commercialization as resulting essentially from manufacturing defects [103]. More recent investigations led to the conclusion that different types of internal shorts may develop in LIBs during use or in other situations such as charging [104]. Significant modeling efforts on the different internal short-circuit scenarios that can occur between different cell components were performed by Maleki and Howard [105], Santhanagopalan et al. [103], Kim et al. [104], Fang et al. [106], Feng et al. [107] and recently by Zhao et al. [108] and Chiu et al. [109]. According to the accurate localization of the internal short potentially arising, the following typology of short circuit has been defined and investigated:

1. Internal short circuit between metals (current collector foils: aluminum and copper).
2. Internal short circuit between electrodes (positive and negative materials).
3. Internal short circuit between aluminum current collector and the negative electrode (bypassing the positive electrode).

It appears from literature that achieving adequate knowledge of those different types of short-circuit events keeps crucial and major achievements in this field have been obtained through the development of significant experimental works, aimed to understand major short-circuit mechanisms on the one hand and validate appropriate relating physical models on the other hand.

By combining modeling and experimental validations, both Santhanagopalan et al. [103] and Fang et al. [106] showed that the short circuit between the aluminum current collector and the negative electrode produced the highest subsequent heat generation, and led to the maximum local cell temperature. It was, therefore, considered as the most dangerous short.

In research devoted to battery safety, a number of electrochemical-thermal coupled models have been proposed to consider short circuit [103,108–110]. These sophisticated models account for more realistic heat propagation mechanisms as compared to the isolated thermal model used in studies by Fang et al. [106] and Maleki and Howard [105]. For example, Yamauchi et al. [110] developed an electrical, physical and thermal coupled model to study the conditions of thermal runaway in nail-

penetrating tests, in which the internal short circuit is due to the contact between the current collectors of the positive and negative electrodes. However, one limitation of this work lies in the fact that the battery cell geometry was much simplified. A further significant improvement was proposed by Santhanagopalan et al. [103] who introduced more realistic battery boundary conditions. Nonetheless, no 3D current distribution across the cell was reported in these works in which the internal electrochemical process model is simply coupled to the simulation of the overall thermal response of the battery. This latter limitation was at least partially overcome by Arnold et al. [111] who developed a pseudo 3D electrochemical-thermal model in which the energy balance equation was coupled to several 1D electrochemical models between the positive and negative current collectors and to 2D current collector models in order to study the current and temperature distributions through a small spot area.

Beyond the influence of type of contact between oppositely charged materials, internal short circuits are also influenced substantially by other battery characteristics such as cell capacity, SOC, specific surface area of the negative electrode and impact of lithiation [103], in addition to miscellaneous environmental parameters [105,110,112].

3.1.2. Mechanical abuse

One of the main concerns about LIBs safety, especially in automotive applications, is their response to mechanical stresses (e.g. following a car crash or induced by vibrations). Consequently, studies have been performed to model the behavior of LIBs under mechanical stress and develop more mechanical stress resistant battery designs. The target is generally focused on the preservation of LIB cell integrity under heavy constraints [13], a goal which finds clear justification as the aftermath of the Chevy Volt post-crash tests fire events in 2012 [113]. For such purposes of model development, a series of constrained compression tests and crashworthiness analyses at micro and macro scales [114–116] have been carried out. Tests results gave large data sets of mechanical properties of both LFP/C and LCO/C cells and cell individual components. These data have been used to calibrate mechanical abuse models developed by Ali et al. [117,118]. Their models describe battery responses to mechanical stresses at cell and module level using a finite element model, where compressive mechanical behavior is characterized by buckling and densification of cell components. These models are targeting to mock up mechanical stresses representative of normal use and therefore they do not claim to hold prediction capability of the activation time of potential thermal runaway triggered as a result of mechanical deformation of cell and relating components. So far, the only publications known by us dealing with mechanical abuse modeling linking deformation calculation to short-circuit phenomenon activation in a cell are those published by Sahraei and co-workers [119–123]. In their modeling approach, short circuit is considered induced by the failure of the separator which, in turn is caused by the fracture of electrodes [123]. Subsequently, the onset of short circuit in the cell is predicted in relation with the corresponding breaking force and punch displacement on the cell using a finite element model [119–123].

3.1.3. Overheating

Oven exposure testing is frequently used by stakeholders to evaluate the overall thermal stability of Li-ion cells and the related thermal runaway threats. This is both costly and time consuming for manufacturers or end users. Thus, many studies aimed to develop predictive modeling of the externally-induced thermal abuse response of LIBs. For example, Hatchard et al.'s thermal model [124] can predict the response of new cells and/or electrode

materials to oven induced thermal stress exposure on the basis of kinetics data simply derived from the thermal response obtained from accelerated rate calorimetry (ARC) and differential scanning calorimetry (DSC) studies. In another work, Hatchard et al. [125] showed the importance of considering radiant heat transfer in oven abuse testing.

3.1.4. Overcharge

The overcharge abuse conditions can all the more severely affect battery integrity as additional energy is added to the cell beyond full charge, which may result from malfunctioning of the charging unit. An overcharge test was first simulated by Spotnitz and Franklin [126] who introduced overcharge in their model by adding the following specific generation rate term, $\dot{Q}_{\text{over}}$, to the cell energy balance given by Equation (24):

$$\dot{Q}_{\text{over}} = i_{\text{OC}}^2 \frac{L_i}{\sigma_i} \quad (27)$$

where L_i is the thickness of material i (negative, positive, separator), i_{OC} the overcharge current density and σ_i the conductivity of material i . Simulations of overcharge conditions with this model showed that the subsequent thermal runaway was mainly driven by metallic lithium reacting with solvent in the cell.

3.2. Modeling of activated thermal runaway and follow-up consequences

Thermal runaway develops dramatically in the battery as soon as heat produced in abuse conditions is in excess to the heat dissipation capacity of the system. Besides the modeling works focused on the understanding of thermal runaway triggering modes, modeling efforts have been and are still underway to comprehensively investigate thermal runaway by itself as the main adverse process potentially leading to cascading thermal, chemical and mechanical hazardous events depending on many battery parameters. After studies on the battery behavior under regular operating conditions (baseline case), many studies have actually been carried out in that direction, first at cell level, then at module/pack level.

3.2.1. Cell level

Two general approaches are used to simulate the cell behavior under thermal abuse conditions. First, calorimetry-based models were widely studied at Sandia National Laboratories through Richard and Dahn's works [127,128]. In this approach, which requires calorimetric measurement at material and cell levels, the thermal properties of the cell components are characterized by reaction rate equations using Arrhenius thermal activation energy terms. By contrast to this approach mostly of experimental nature, the second one is more analytical since it relies on the development of chemical reactions. Chemical-based models offer a wide range of prediction capabilities comparing to the calorimetry-based models. However, this approach requires to identify the chemical reactions at the origin of each prevailing thermal event and, moreover, specific kinetic parameters such as the reaction rate and activation energy of each reaction have to be determined. According to their increasing dimensional order, the well-known modeling works at cell level under abuse conditions are summarized hereinafter from the earliest to latest.

Firstly, Hatchard et al. [124] proposed a thermal model based on kinetics data obtained from ARC and DSC studies. This model is able to predict the response of new cells and/or electrode materials in oven tests. Later, Spotnitz and Franklin [126] proposed an extended model of the thermal runaway process of LIBs based on the important exothermic reactions occurring in abuse conditions: 1)

SEI layer decomposition, 2) reaction of intercalated lithium with electrolyte ($T > 120^\circ\text{C}$), 3) reaction of lithiated carbon with fluorinated binder, 4) electrolyte decomposition ($T > 200^\circ\text{C}$), 5) positive active material decomposition, and 6) lithium metal reactions. With the corresponding estimates of reaction heats and kinetic parameters taken from literature, they simulated a variety of abuse conditions of high-rate batteries (oven, overcharge, short circuit, nail, crush); however, their results were not compared with experimental data for validation. For their part, Tanaka and Bessler [129] included both exothermic SEI formation and decomposition mechanisms in their 1D thermo-electrochemical model of a Li-ion cell at elevated temperatures. The model, which was used to simulate DSC of the negative electrode, was parameterized and validated up to 250°C with Du Pasquier et al.'s DSC experimental results [130].

Three-dimensional models are required to simulate a localized heat release and the propagation of the chemical reactions inside a cell. Kim et al. [131] developed a 3D thermal model in which the following terms have been integrated in the energy balance Equation (24) to account for the heat release due to the exothermic abuse reactions in the cell, with the exception of reactions involving lithium metal (which would be important in an overcharge test) and combustion reactions.

$$\dot{Q}_{\text{abuse}} = \dot{Q}_{\text{SEI}} + \dot{Q}_{\text{ne}} + \dot{Q}_{\text{pe}} + \dot{Q}_{\text{ele}} + \dot{Q}_{\text{nb}} \quad (28)$$

where the volumetric heat generation rates from the SEI decomposition reaction, $\dot{Q}_{\text{SEI}}$, from the reaction between the negative active material, $\dot{Q}_{\text{ne}}$, from the reaction between the positive active material, $\dot{Q}_{\text{pe}}$, from the electrolyte decomposition, $\dot{Q}_{\text{ele}}$, and from the negative active material and the binder, $\dot{Q}_{\text{nb}}$, are considered. The volumetric heat release rate in each cell component is calculated according to the following relation [124]:

$$\dot{Q}_i = H_i W_i R_i \quad (29)$$

where R_i is the reaction rate in cell component i , H_i the specific heat release, and W_i the specific active material content. Kim et al.'s model was validated with oven tests performed on $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$ cells. Recently Lopez et al. [132] developed a thermal runaway model based on thermal abuse reactions proposed by Kim et al. [131] and calibrated with corresponding thermal parameters identified by Hatchard et al. [125]. They validated this model with both LCO/C cylindrical and combination of spinel and nickel oxide cathode prismatic spiral-wound cells, by use of oven tests results obtained in the experimental work of Hatchard et al. [125]. Through different simulation conditions, they found that the severity of thermal runaway increased with increased oven temperature and decreased convection coefficient [132]. By altering the heat released during the electrolyte decomposition they identified the genuine contribution of the electrolyte combustion on abuse exothermic reactions. This modification allows a better agreement with experimental tests especially involving the prismatic spiral-wound cells where electrolyte combustion occurs after venting.

Guo et al. [133] developed a 3D electrochemical-thermal coupled model for evaluating the temperature distribution in large capacity and high power LIBs in thermal abuse conditions. Large capacity cells are more sensitive to thermal runaway because of higher energy content. In this multiphysic model, the impact of thermal abuse conditions is simulated by implementation of a "side reactions term" in the energy balance equation. Heat generation rates of those side reactions in the simulations were estimated from experimental measurements as function of temperature. The model predictions were shown to be in good agreement with oven test results for 3.2 V/55 Ah $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ cells. The model could also predict the occurrence of thermal runaway accurately.

At cell level, combustion reactions (e.g. electrolyte solvent, other combustible materials) are not commonly considered in the effort of modeling the thermal abuse reactions, while recently Lopez et al. [132] found that an electrolyte combustion reaction must be integrated in some cases as mentioned previously. According to Spotnitz and Franklin's model [126], the exothermic reaction of the fluorinated binder with lithiated carbon in the negative electrode does not play a significant role in thermal runaway. Side reactions accounting for ageing are also generally ignored.

3.2.2. Pack level

Modeling at module/pack level is aimed at apprehending the risks of propagation of cell thermal runaway within a battery pack, the goal being to confine the damage to the environment of the failing cell and prevent further destruction or disability in the module or the entire pack. Modeling the propagation of thermal runaway within modules and packs has been and still is the subject of numerous investigations [6,14,134,135]. Spotnitz et al. [14] developed a model to estimate the stability of a 8-cell module when one cell goes into thermal runaway. For simplification, they assumed that the self-heating rate given by ARC experiments produced a normal curve as a function of temperature for each cell and a single temperature was considered for each cell, hence neglecting temperature gradients within the cells. By initiating thermal runaway in a given cell, their investigations revealed that propagation could occur depending on the ability of the neighboring cells to dissipate and absorb heat. On their side, Pesaran et al. [136] mentioned the impact of cell-to-cell interconnects on the propagation of thermal runaway and revealed that heat conduction through electrical connectors dominates the heat transfer between cells within a module. Later, to help in the design of abuse-tolerant LIB modules, Smith et al. [6] developed a coupled thermal/electrical model of a commercial 18650 cell that was integrated into a module with 16 cells in parallel, considering cell-to-cell electrical and thermal interactions via conduction, convection, and radiation. The cell electrical response was modeled with an equivalent circuit with separate circuit elements capturing the interaction of the cells with the PTC current-limiting devices and the jellyroll behavior. According to the authors, their model was shown to be suitable for assessing battery safety design margins. Indeed the NASA research group compared the safety design on two different module configurations [137] using Smith et al.'s approach of thermal runaway propagation modeling from one cell to neighboring ones within a module. To simulate a single cell behavior they used the thermal abuse model developed by Chiu et al. [109]. Additionally, they took into account air conduction, convection and radiation heat transfers between cells within a module. Through different simulation conditions they found that thermal runaway may be mitigated in their studied module configuration by suppressing direct thermal contact between cells using for example a phase change interstitial material or an aluminum heat spreader. Recently, during the 225th ECS meeting, the NREL group presented their 3-D electrochemical-electrical-thermal model [137] aimed at studying thermal runaway propagation from cell to cell through a LIB module. The model integrates an electrochemical-thermal performance model, an abuse reaction kinetics model of cell components, and an electrical-thermal network models at module level. The model claims to be capable of capturing cell and module response to thermal, mechanical and electrical abuse for various electrical series-parallel configurations.

It should be noticed that for large format applications (automotive and stationary), performing propagation tests was, until recent past, the only way to evaluate the risks of thermal runaway outside the faulty cell, while modeling capability at that level is just emerging. Small cell simulations, likewise that performed by

Spotnitz et al. [14], have not been directly applied to large modules and packs. Thus, to scale up the thermal runaway effect from the use of single cell model to module/pack assemblies, the dissipation heat within the module shall be considered in addition to heat transfer between neighboring cells. The key concern in present modeling effort remains to be able to predict, and subsequently prevent or mitigate, the effects of thermal runaway occurring in LIBs. Thus, models must be improved by considering both thermal and electrochemical behaviors of cells in abuse conditions [138,139] and taking into account ageing effects [139].

4. Experimental approach for safety model construction and validation

The experimental approach remains a crucial point in the development of all types of models since it aims at producing data for both model construction and validation. This is of course also the case regarding battery safety and thermal runaway to obtain a reasonable level of confidence in the model predictions [17]. However, most system variables are not directly measurable during charge–discharge cycles and, therefore, it is mandatory to calibrate the battery models. The requested input parameters in all thermal models and thermal abuse models are mainly the heat generation rate and the battery thermal properties [140].

4.1. Thermal properties characterization

Thermal characterization tests are performed to identify thermal properties both at material and battery system level. Thermal characterization includes the estimation of heat capacity, thermal conductivity and diffusivity.

4.1.1. Heat capacity estimation

The heat capacity at cell, module and battery pack level is a critical parameter that can be assessed by different methods. It can be estimated from the specific heat capacity of cell/module components from the following equation:

$$C_{p,average} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{p,i} m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \quad (30)$$

where m_i and $C_{p,i}$ are, respectively, the mass and heat capacity of component i . Use of Equation (30) relies on the knowledge of all heat capacities of key cell or module components. Alternatively, NREL uses a single-ended (one test chamber) conduction calorimeter [134] to estimate an average specific heat at various current rates, temperatures, and SOCs, expressed by Equation (31):

$$C_{p,average} = \frac{Q}{M_{tot} (T_{initial} - T_{final})} \quad (31)$$

where Q is the heat lost or gained by the battery in going from temperature $T_{initial}$ to T_{final} and M_{tot} is the mass of the cell/module. The calorimeter, initially manufactured by Calorimetry Sciences Corporation, was later improved, calibrated and commissioned by NREL for module and small pack testing to validate thermal abuse models and thermal management policies [134].

To estimate the heat capacity, Forgez et al. [76] used a simplified equivalent circuit (Fig. 5) modeling the energy balance equation, in which two resistors, R_{in} and R_{out} , a capacitor, C_p , and a current source represented the heat transfer phenomena, the heat accumulation term and the heat source term, respectively. From a single current-pulse experiment measuring the surface temperature as a function of time, the equivalent internal heat transfer resistor, R_{in} ,

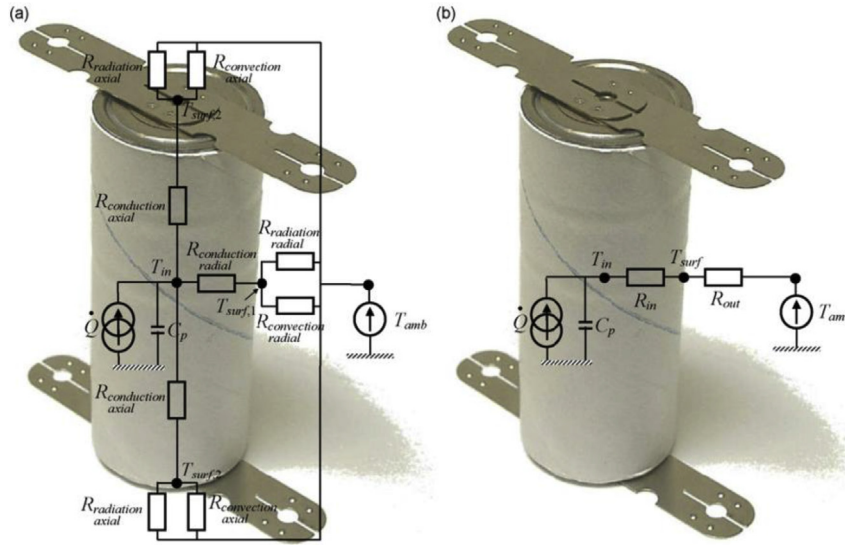


Fig. 5. Forgez et al.'s Lumped models (a) complete model (b) simplified equivalent circuit model (adapted from Ref. [76]).

and the equivalent external heat transfer resistor, R_{out} , could be determined from the thermal steady-state part, while the heat capacity, C_p , was determined from the transient part. Their method relies on an optimization process based on a least-square regression on the surface temperature, using the values of R_{in} and R_{out} . Heat capacity values from current-pulse experiments with different current magnitudes were compared, and a noticeable error on the C_p value around 6%, including those on R_{in} and R_{out} , was estimated. Using their model, the authors could estimate the internal temperature of the battery cell from its surface temperature. More recently, Fleckenstein et al. [141] presented a non-destructive thermal impedance spectroscopy method for thermal characterization of battery cells, following the pioneering work by Barsoukov et al. [142] who introduced frequency-dependent thermal impedance functions for that purpose. Using a thermal battery model, the theoretical transfer function between the internal heat generation and the resulting battery surface temperature was calculated and fitted in the Nyquist plot to the transfer function measured on a cylindrical high-power Li-ion cell. Compared to the estimation with conventional thermal characterization methods, differences respectively of 5% in the specific heat capacity and 12% in the heat conductivity of the cell were obtained.

4.1.2. Thermal conductivity estimation

Casing and core parts are two distinct regions of the LIB, subsequently inducing anisotropic thermal conductivity in the battery. According to the ASTM E1225-13 standard [143], the thermal conductivity of a material can be determined by measuring the temperature drop across it that is generated by an applied heat flux on one of its surfaces. Using this method, the effective thermal conductivity, K_i , of a cell component can be calculated in each direction ($i = x, y, z$, or r, θ, z) according to the Fourier equation [134].

$$K_i = \frac{q \Delta l_i}{\Delta T} \quad (32)$$

where q is the surface heat flux density, Δl_i is the thickness of a sample in direction i , and ΔT is the temperature difference. The thermal conductivity of a cell component can also be derived from the thermal diffusivity of the cell component according to Equation (33):

$$K(t) = \alpha(t) C_p(t) \rho(t) \quad (33)$$

where α is the thermal diffusivity that describes the speed of heat propagation by conduction during temperature changes with time, C_p is the heat capacity, and ρ the density of the component. The thermal diffusivity is estimated with the Flash Diffusivity Method [134,144–146]. This experimental technique, based on the application of a high-intensity short-duration heat pulse (laser, induction), was described for the first time by Parker et al. [147].

4.2. Estimation of heat generation rate

The development of experimental methods and diagnosis tools is essential to assess the impact of each heat source in the battery, in particular for the design of appropriate battery thermal management systems. Commercial calorimeters are widely used to measure heat generation rates in batteries even if they have limited heat transfer capabilities and do not provide the dynamics needed for step charging and discharging of cells [68]. In models, the heat generation rate is generally described as the sum of reversible and irreversible heat source terms.

Overpotential heat, which includes ohmic loss, charge-transfer overpotential, and mass-transfer limitation, is often the main component of irreversible heat. In practice, it is typically estimated by direct calculation of the overpotential using the OCV and the cell voltage [16]. It is also the product of the current by the overpotential resistance, which can be measured either from the slope of the battery voltage–current characteristics at a given SOC, or from the voltage change after current interruption for some time, or from ac -impedance at a specific frequency [148,149]. Additional irreversible heat generation terms, entropy heating and heat of mixing, are sometimes considered in the literature. As mentioned in Section 2, enthalpy heating is obtained from the product of the reaction rate times a potential difference so that no specific additional measurement technique is needed. Heat of mixing is due to change of ionic concentration when switching the current on or off. So called dynamic calorimeters, as that designed by Xiao and Choe to qualify two purpose-built thermoelectric devices [68], are therefore necessary to measure fast heat generation rates.

The reversible heat comes from the change of entropy. Its

generation rate (last term in Equation (22)) is proportional to the entropic heat coefficient $\partial U/\partial T$, so the most straightforward and easiest method to estimate this parameter consists in measuring the OCV variation with temperature at a fixed SOC [16,139,148,149]. However, this method is time-consuming to ensure steady-state OCV in the procedure. Thomas and Newman [150] proposed a method to minimize the effect of self-discharge that can be important at long waiting times and high SOC [150]. For a given SOC, the cell voltage measured during relaxation at constant temperature is subtracted from the voltage data during relaxation at changing temperature. This yields a linear relationship between voltage and temperature, even at high SOC, from which the entropic heat coefficient can be deducted. The entropic heat coefficient can also be evaluated by calorimetry-based methods. For example, it can be measured from the heat production difference between the calorimeter charge and discharge data if the irreversible heat can be supposed to remain constant upon charge and discharge [149]. Comparison of these different methods essentially showed similar and consistent results [16].

4.3. Kinetics of degradation reaction inside the cell

As reported in the previous section, the thermal runaway of LIBs is due to exothermic reactions produced by the decomposition of the different components of the cell. Spotnitz and Franklin [126] published an extensive review of experimental data from DSC and ARC highlighting possible exothermic decomposition reactions of all components in the LIB, including the binder and all active materials. Experimental investigations on the thermal stability of electrodes, electrolytes and electrode/electrolyte interfaces have been carried out, in which the heat generation rate of decomposition reactions and self-heating reactions in abuse conditions were reported. Several investigators used DSC measurements in order to assess the thermal stability of LIB negative electrodes [124,130,151–154], positive electrodes [151,154–156], and electrolytes [151,157–160]. Some of these studies have been used in model validation in the context of thermal runaway. For example, Tanaka and Bessler [129] compared their simulated DSC measurements of the negative electrode with Du Pasquier et al.'s DSC results [130].

Accelerated rate calorimetry is another technique widely used to study both battery safety and performance [72,127,128,148,151,156,161–163]. Indeed, ARC is convenient to perform battery tests under abuse (thermal abuse, overcharge, overdischarge) and in-use (battery cycling) conditions for modeling support purposes. In particular, ARC allows access to battery cycling performance, heat capacity, temperature evolution, and exothermic reaction rate data. As examples, Richard and Dahn [127,128] showed how ARC results could be used to predict short-circuit and oven exposure profiles for 18650 cells, while Gnanaraj et al. [163] evaluated the thermal stability of various electrolytes and identified endothermic and exothermic reactions in the temperature range 40 °C–350 °C. The authors claimed that the ratio between the heating and reaction rates is a factor impacting significantly the sensitivity of DSC measurements, the ARC measurements being more sensitive for thermal investigations. On their side, Al-Hallaj et al. [72] determined the onset of thermal runaway temperature for commercial lithium-ion cells at different OCV. The thermal stability of aged batteries was also investigated using ARC; a comparative study between fresh and aged samples showed that the thermal runaway of aged samples was triggered earlier than with fresh samples [164]. In a study by ARC concerning high-power 18650 LiNiMnCo batteries, fresh and aged by high-rate and low temperature cycling, Fleischhammer et al. [165] showed a strong influence of the ageing history on the safety behavior, the main cause of safety hazard being metallic Li plating on the negative

electrode in their case.

A fire calorimeter device, called *Tewarson* calorimeter or Fire Propagation Apparatus (FPA- ISO 12136), may be used to characterize the combustion behavior of materials and Li-ion cells [166–169] through sample mass-loss measurement and on-line analysis of combustion gases such as O₂, CO, CO₂, hydrogen halides, HCN, NO_x, SO_x, and aldehydes. By use of such calorimeter, key data like the heat release rate, the effective heat of combustion, the mass of burnt products and toxic gas emitted can be calculated. From experiments with the FPA, Ribière et al. [166] investigated the fire-induced hazards of 2.9 Ah Li-ion pouch cells while Eshetu et al. [167] studied the fire behavior of LiPF₆ and LiN(SO₂F)₂-based electrolytes used in rechargeable LIBs. The FPA was also used by Diallo et al. [168,169] to investigate the thermal and combustion hazard profiles of various ionic liquids (ILs). Whereas their study somewhat questioned the “non flammability” often claimed too generically for this large family of chemicals, it also revealed that the actual combustibility of ILs highly varies according to their chemical structure and showed that ILs generally present good to remarkable resistance to ignition. These studies may therefore help to formulate IL-based electrolytes safer than the common carbonate organic mixtures used in LIBs. They can also be used to calibrate abuse models involving combustion of cell components. In addition, they may provide appropriate input data needed to model fire gas dispersion following battery cell, module or pack fire scenario, and estimate related fire-induced toxicity.

Robinson et al. [170] applied an original approach combining thermal imaging, X-ray tomography and electrochemical impedance spectroscopy approach to study the thermal characteristics of single 18650 spiral wound lithium nickel manganese cobalt (NMC) oxide Li-ion cells. While X-ray tomography provides a 3D structural map of the cell, thermal imaging is used to characterize the non-uniform temperature distribution within the cell, the most significant heating effect being observed at the positive cap in that case. Infrared thermal imaging is widely used to validate thermal models at cell, module, and system level [134]. Other techniques, such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction, and X-ray photoelectron spectroscopy, are often used to identify events leading to thermal runaway and provide a diagnosis of cell evolution during the abuse tests. These techniques have also a clear potential to assist the construction or the validation of future models able to predict internal mechanical disorders such as delamination or stress deformation. Quite recently, high-speed synchrotron, X-ray computed tomography and radiography techniques were used, in conjunction with thermal imaging, to develop a new in-operando diagnosis approach for studying the evolution of internal structural damage and thermal behavior during thermal runaway and failure of 18650 NMC cells due to external thermal abuse [171]. Dynamic visualization of structural degradation under various abuse conditions accessible with these techniques might greatly support the development of multiphysics models of LIB failures accounting for structural deterioration, breakdown and material ejection in order to help in the design of safer batteries.

4.4. Abuse tests

Abuse tests are defined in battery safety standards and regulations developed by many organizations such as the United Nations, the Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), the International Electrotechnical Commission (IEC), the International Organization for Standardization (ISO), the National Aeronautics and Space Administration (NASA), the Japan Automobile Research Institute (JARI), SAE International, Underwriters Laboratories (UL), Verband der Automobilindustrie (VDA), etc. [172]. Abuse tests are mainly classified into three categories:

- Thermal abuse tests: simulated fuel fires, thermal stability, overheat, etc.
- Electrical abuse tests: short circuit, overcharge, overdischarge, etc.
- Mechanical abuse tests: mechanical shock, vibration, drop, nail penetration, immersion, crush, etc.

Some of these tests have been used to calibrate and validate thermal models such as the thermal stability test in adiabatic calorimeter, the oven test, the external short-circuit test, or to simulate internal short circuits by nail penetration, small indentation and cell pinching. These tests are briefly discussed hereinafter.

Thermal stability tests, which consist in a multi-step heating process of the battery, are usually performed in adiabatic calorimeters like ARCs. The objective of these tests is to determine the maximum temperature at which a battery can be safely used and evaluate the thermal runaway reaction kinetics via the onset of self-heating. Oven tests generally consist in exposing samples at controlled steady temperature conditions and are widely used to validate thermal abuse models [124,134]. Electrical abuse tests, such as the external short-circuit test, are also investigated to assess the behavior of LIBs under such conditions and to validate associated models. As an example, NREL used such a test to validate an external short-circuit model at pack level [6]. As it is obviously easy to protect batteries from external short-circuits, experimental works devoted to short-circuit modeling have rapidly focused on internal short circuits much more complex to address. Different experimental methods for simulation of internal short circuits have been reported in the literature. However, most of these methods faced difficulties in introducing small isolated internal short circuit in a reproducible manner because it requires disassembling the cell in charged condition for preparation of the short event and then re-assembling the test cell. For example, Santhanagopalan et al. [103] inserted a large nickel particle between different layers of the cell to generate the three types of short circuit described in Section 3.1, while Fang et al. [106] drilled a hole of 2 mm in diameter in the separator to create the internal short. Besides, the nail penetration test has been introduced to simulate mechanically internal short circuits and validate the corresponding models [105,107,109,110,173].

Overcharge tests (charge above the manufacturer's high voltage specification or too fast charging process with excessive currents) and overdischarge tests (discharge below the manufacturer's low voltage specification) are also performed to trigger thermal runaway reactions in LIBs in such abuse conditions. Experimental investigations to characterize the effects of overcharge and overdischarge on performance and thermal stability of LIB cells were reported by several researchers [174–180]. The root cause of thermal runaway reaction during overcharge of LiCoO_2 cells was attributed to the reaction of the overcharged negative electrode and the electrolyte solvent at high temperature induced by the exothermic reaction between the positive electrode and the electrolyte [174]. Other authors observed inorganic species originating from the cathode and fixed on the anode side of separators disassembled from overcharged cells, which suggests that thermal runaway at overcharge might be due to micro shorting through the separator, hence accelerating side reactions on the anode side [177].

5. Conclusion

In this survey study concerning modeling of secondary lithium-ion batteries, battery operating models, including ageing under normal operating conditions, and thermal runaway models potentially occurring in incidental situations, have been identified. They have been carefully examined in terms of overall

methodology taken, consideration with genuine multiphysics associated phenomena, prediction capabilities and relating limitations, as well as development and validation modes. Due to the recent booming activity in electric energy storage modeling, it may be anticipated that the work cannot be considered at time of publishing as exhaustively covering all models of interest in the context of battery safety which, as a reminder, is a key issue for successful energy storage of the future. One conclusion of this work is that models simulating normal operating conditions of batteries integrating the effect of ageing are more widespread as compared to models capable of simulating LIBs dynamic responses to abuse operating conditions. Most frequent models of the latter type generally focus on the triggering events characterizing abuse conditions for a LIB than modeling the thermal runaway process by itself through propagation of heat within the cell. Up to now only one multiphysics and multiscale operating model has been developed by the NREL research team, this model being able to predict the thermal runaway propagation from one cell to its neighbors within the module. To our knowledge, no abuse model has taken into account the effect of ageing in conjunction with the occurrence of abuse conditions, and no abuse model is available commercially, each research group willing to keep intellectual property of their model, and therefore mostly still proceeding to further in-house development. It is clear from our analysis that the benchmarking of existing models to appraise impartially their predictive capabilities and overall performance characteristics through common simulation exercises or in view of replicating single set of experimental results is still missing and would help to set level of confidence for their pertinent use. It can be anticipated that such benchmarking would be highly recommended for further validation of usable models. Competent authorities would likely consider such a procedure as mandatory, before any official recognition of computer models results in the context of battery safety certification processes for critical applications of energy storage based on Li-ion batteries. Recent initiatives federating a diversity of skills, like the recent creation of the Joint Center for Energy Storage Research (JCESR) in the USA [181], or the French national network RS2E in France [182] are likely to promote fast progress in lithium based battery modeling in the coming years, and promote computed aided tools based on appropriate sets of complex physical models as key instrument to develop safer batteries, in association with appropriate testing for their construction and validation. As safety will for sure keep a key issue in energy storage for the post Li-ion battery era, according to the need of meeting still better performances (capacity, life cycle, cost...), it is believed that the effort in modeling electrochemical storage is worth to be emphasized for a long time. Whereas the development of multiphysics and multiscale models is one way worth to proceed for optimizing safety management at module or pack levels, *ab initio* calculations (eg. density functional theory –DFT– calculations) might rapidly raise interest of stakeholders of energy storage development for screening appropriate key components for new chemistry batteries at early stage of design [183]. In this context, integrating functionality criteria but also safety criteria was also found an emerging and appropriate way of investigation in the field of battery modeling.

References

- [1] N.-S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 9994–10024.
- [2] B. Scrosati, K.M. Abraham, W.A. van Schalkwijk, J. Hassoun, *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications*, John Wiley & Sons, 2013.
- [3] S. Santhanagopalan, K. Smith, J. Neubauer, G.H. Kim, A. Pesaran, M. Keyser, *Design and Analysis of Large Lithium-ion Battery Systems*, Artech House, 2015.

- [4] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537.
- [5] Y. Guo, Safety: thermal runaway in: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2009 vol. 4, pp. 241–253.
- [6] K. Smith, G.-H. Kim, E. Darcy, A. Pesaran, *Int. J. Energy Res.* 34 (2010) 204–215.
- [7] D. Lisbona, T. Snee, *Process Saf. Environ. Prot.* 89 (2011) 434–442.
- [8] L. Hollmotz, Safety of Lithium Ion Batteries in Vehicles: State of the Art, Risks and Trends, Proceedings of the 23rd International Technical Conference on the Enhanced Safety of Vehicles, Seoul, South Korea, 2013.
- [9] http://www.greencarreports.com/news/1074491_a123-systems-to-recall-electric-car-battery-packs-for-fisker-others, accessed on 12.07.15.
- [10] <http://www.consumerreports.org/cro/news/2012/07/nikon-recalls-more-than-200-000-camera-batteries-due-to-burn-hazard/index.htm>, accessed on 12.07.15.
- [11] http://www.faa.gov/about/office_org/headquarters_offices/ash/ash_programs/hazmat/aircarrier_info/media/battery_incident_chart.pdf, accessed on 12.07.15.
- [12] D. Doughty, E.P. Roth, *Interface, the Electrochemical Society* (Summer 2012) 37–44.
- [13] J. Jeevarajan, Safety of commercial lithium-ion cells and batteries, in: G. Pistoia (Ed.), *Lithium-ion Batteries*, Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 387–407.
- [14] R.M. Spotnitz, J. Weaver, G. Yeduvaka, D.H. Doughty, E.P. Roth, *J. Power Sources* 163 (2007) 1080–1086.
- [15] F. Badin, *Hybrid vehicles: from components to system*, Ed. Technip, Paris, France, 2013.
- [16] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) R1–R25.
- [17] V. Ramadesigan, P.W.C. Northrop, S. De, S. Santhanagopalan, R.D. Braatz, V.R. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) R31–R45.
- [18] B.Y. Liaw, R.G. Jungst, G. Nagasubramanian, H.L. Case, D.H. Doughty, *J. Power Sources* 140 (2005) 157–161.
- [19] J. Li, M.S. Mazzola, *J. Power Sources* 237 (2013) 215–228.
- [20] A.A. Franco, *RSC Adv.* 3 (2013) 13027–13058.
- [21] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1526–1533.
- [22] G.G. Botte, V.R. Subramanian, R.E. White, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2595–2609.
- [23] P.M. Gomadam, J.W. Weidner, R.A. Dougal, R.E. White, *J. Power Sources* 110 (2002) 267–284.
- [24] S. Santhanagopalan, Q. Guo, P. Ramadass, R.E. White, *J. Power Sources* 156 (2006) 620–628.
- [25] M. Guo, G. Sikha, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A122–A132.
- [26] D. Zhang, B.N. Popov, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 831–838.
- [27] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1508–A1519.
- [28] K. Smith, C.-Y. Wang, *J. Power Sources* 160 (2006) 662–673.
- [29] M. Guo, R.E. White, *J. Power Sources* 221 (2013) 334–344.
- [30] K.A. Smith, C.D. Rahn, C.-Y. Wang, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 2565–2578.
- [31] P.W.C. Northrop, V. Ramadesigan, S. De, V.R. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1461–A1477.
- [32] L. Cai, R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A154–A161.
- [33] J.C. Forman, S. Bashash, J.L. Stein, H.K. Fathy, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A93–A101.
- [34] P.W.C. Northrop, B. Suthar, V. Ramadesigan, S. Santhanagopalan, R.D. Braatz, V.R. Subramanian, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3149–E3157.
- [35] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, *J. Power Sources* 147 (2005) 269–281.
- [36] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6332–6341.
- [37] M. Broussely, Ph Biensan, F. Bonhomme, Ph Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *J. Power Sources* 146 (2005) 90–96.
- [38] M. Broussely, S. Herreyre, P. Biensan, P. Kasztejna, K. Nechev, R.J. Staniewicz, *J. Power Sources* 97–98 (2001) 13–21.
- [39] S. Brown, *Diagnosis of the Lifetime Performance Degradation of Lithium-ion Batteries: Focus on Power-assist Hybrid Electric Vehicle and Low-earth-orbit Satellite Applications*, Kungliga Tekniska Högskolan, Stockholm, 2008.
- [40] P. Ramadass, B. Haran, R. White, B.N. Popov, *J. Power Sources* 123 (2003) 230–240.
- [41] M. Safari, M. Morcrette, A. Teyssot, C. Delacourt, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A145–A153.
- [42] M. Safari, C. Delacourt, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1436–A1447.
- [43] N.D. Williard, Degradation analysis and health monitoring of lithium-ion batteries, PhD Thesis, University of Maryland (USA), 2011.
- [44] E. Prada, D. Di Domenico, Y. Creff, J. Bernard, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A616–A628.
- [45] A. Awarke, S. Pischinger, J. Ogrzewalla, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A172–A181.
- [46] L. Liu, J. Park, X. Lin, A.M. Sastry, W. Lu, *J. Power Sources* 268 (2014) 482–490.
- [47] M.B. Pinson, M.Z. Bazant, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A243–A250.
- [48] Y. Chen, J.W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 1833–1838.
- [49] S.-C. Chen, C.C. Wan, Y.Y. Wang, *J. Power Sources* 140 (2005) 111–124.
- [50] M.-S. Wu, K.H. Liu, Y.-Y. Wang, C.-C. Wan, *J. Power Sources* 109 (2002) 160–166.
- [51] C. Park, A.K. Jaura, *Dynamic Thermal Model of Li-ion Battery for Predictive Behavior in Hybrid and Fuel Cell Vehicles*, SAE Technical Paper 2003-01-2286, 2003, <http://dx.doi.org/10.4271/2003-01-2286>.
- [52] J. Christensen, D. Cook, P. Albertus, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A2258–A2267.
- [53] X. Zhang, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1246–1255.
- [54] U.S. Kim, C.B. Shin, C.-S. Kim, *J. Power Sources* 189 (2009) 841–846.
- [55] C. Veth, D. Dragicevic, R. Pfister, S. Arakkan, C. Merten, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A1943–A1952.
- [56] S. Allu, S. Kalnaus, W. Elwasif, S. Simunovic, J.A. Turner, S. Pannala, *J. Power Sources* 246 (2014) 876–886.
- [57] L.H. Saw, Y. Ye, A.A.O. Tay, *Energy Convers. Manag.* 75 (2013) 162–174.
- [58] L. Fan, J.M. Khodadadi, A.A. Pesaran, *J. Power Sources* 238 (2013) 301–312.
- [59] X.M. Xu, R. He, *Renew. Sust. Energy Rev.* 29 (2014) 301–315.
- [60] H. Sun, X. Wang, B. Tossan, R. Dixon, *J. Power Sources* 206 (2012) 349–356.
- [61] C.Y. Wang, V. Srinivasan, *J. Power Sources* 110 (2002) 364–376.
- [62] D. Bernardi, E. Pawlikowski, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 5–12.
- [63] J. Newman, K.E. Thomas, H. Hafezi, D.R. Wheeler, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 838–843.
- [64] Y. Inui, Y. Kobayashi, Y. Watanabe, Y. Watase, Y. Kitamura, *Energy Convers. Manag.* 48 (2007) 2103–2109.
- [65] R.E. Williford, V.V. Viswanathan, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* 189 (2009) 101–107.
- [66] V.V. Viswanathan, D. Choi, D. Wang, W. Xu, S. Towne, R.E. Williford, J.-G. Zhang, J. Liu, Z. Yang, *J. Power Sources* 195 (2010) 3720–3729.
- [67] N. Baba, H. Yoshida, M. Nagaoka, C. Okuda, S. Kawauchi, *J. Power Sources* 252 (2014) 214–228.
- [68] M. Xiao, S.-Y. Choe, *J. Power Sources* 241 (2013) 46–55.
- [69] L. Rao, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2697–2704.
- [70] Y. Chen, J.W. Evans, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2947–2955.
- [71] J.-S. Hong, H. Maleki, S. Al-Hallaj, L. Redey, J.R. Selman, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1489–1501.
- [72] S. Al-Hallaj, H. Maleki, J.S. Hong, J.R. Selman, *J. Power Sources* 83 (1999) 1–8.
- [73] K. Onda, T. Ohshima, M. Nakayama, K. Fukuda, T. Araki, *J. Power Sources* 158 (2006) 535–542.
- [74] W. Lu, H. Yang, J. Prakash, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1322–1329.
- [75] T.M. Bandhauer, S. Garimella, T.F. Fuller, *J. Power Sources* 247 (2014) 618–628.
- [76] C. Forgez, D. Vinh Do, G. Friedrich, M. Morcrette, C. Delacourt, *J. Power Sources* 195 (2010) 2961–2968.
- [77] K. Yu, X. Yang, Y. Cheng, C. Li, *J. Power Sources* 270 (2014) 193–200.
- [78] P. Taheri, M. Yazdanpour, M. Bahrani, *J. Power Sources* 243 (2013) 280–289.
- [79] J. Lee, K.W. Choi, N.P. Yao, C.C. Christianson, *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986) 1286–1291.
- [80] R. Mahamud, C. Park, *J. Power Sources* 196 (2011) 5685–5696.
- [81] Z. Rao, S. Wang, G. Zhang, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 3408–3414.
- [82] J. Hu, T. Li, J. Res. J. Appl. Sci. Eng. Technol. 7 (2014) 62–71.
- [83] A. Greco, D. Cao, X. Jiang, H. Yang, *J. Power Sources* 257 (2014) 344–355.
- [84] S. Al-Hallaj, J.R. Selman, *J. Power Sources* 110 (2002) 341–348.
- [85] C. Zhu, X. Li, L. Song, L. Xiang, *J. Power Sources* 223 (2013) 155–164.
- [86] A. Mills, S. Al-Hallaj, *J. Power Sources* 141 (2005) 307–315.
- [87] H. Fathabadi, *J. Power Sources* 245 (2014) 495–500.
- [88] R. Sabbah, R. Kizilel, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, *J. Power Sources* 182 (2008) 630–638.
- [89] P. Nelson, D. Dees, K. Amine, G. Henriksen, *J. Power Sources* 110 (2002) 349–356.
- [90] R. Kizilel, A. Lateef, R. Sabbah, M.M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, *J. Power Sources* 183 (2008) 370–375.
- [91] X.M. Xu, R. He, *J. Power Sources* 240 (2013) 33–41.
- [92] S.A. Khateeb, S. Amiruddin, M. Farid, J.R. Selman, S. Al-Hallaj, *J. Power Sources* 142 (2005) 345–353.
- [93] H.S. Hamut, I. Dincer, G.F. Naterer, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 1–12.
- [94] G. Karimi, X. Li, *Int. J. Energy Res.* 37 (2013) 13–24.
- [95] L. Zhang, C. Lyu, G. Hinds, L. Wang, W. Luo, J. Zheng, K. Ma, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A762–A776.
- [96] Y. Ye, Y. Shi, N. Cai, J. Lee, X. He, *J. Power Sources* 199 (2012) 227–238.
- [97] W. Wu, X. Xiao, X. Huang, *Electrochim. Acta* 83 (2012) 227–240.
- [98] K.-J. Lee, K. Smith, A. Pesaran, G.-H. Kim, *J. Power Sources* 241 (2013) 20–32.
- [99] D.A.H. McCleary, J.P. Meyers, B. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A1931–A1943.
- [100] X. Lin, H.E. Perez, S. Mohan, J.B. Siegel, A.G. Stefanopoulou, Y. Ding, M.P. Castanier, *J. Power Sources* 257 (2014) 1–11.
- [101] T. Wang, K.J. Tseng, S. Yin, X. Hu, *IECON 2013–39th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, 2013, pp. 6709–6714.
- [102] J. Vazquez-Arenas, L.E. Gimenez, M. Fowler, T. Han, S.-k. Chen, *Energy Convers. Manag.* 87 (2014) 472–482.
- [103] S. Santhanagopalan, P. Ramadass, J. Zhang, *J. Power Sources* 194 (2009) 550–557.
- [104] S. Kim, H.-J. Park, J.-H. Nam, J.-H. Park, W.C. Shin, M. Ue, A Safety Study on Internal Short-circuit in Li-ion Batteries for Electric Vehicles, 224th Electrochemical Society Meeting, San Francisco, USA, 2013. Abstract 540.
- [105] H. Maleki, J.N. Howard, *J. Power Sources* 191 (2009) 568–574.
- [106] W. Fang, P. Ramadass, Z. Zhang, *J. Power Sources* 248 (2014) 1090–1098.
- [107] X. Feng, J. Sun, M. Ouyang, F. Wang, X. He, L. Lu, H. Peng, *J. Power Sources* 275

- (2015) 261–273.
- [108] W. Zhao, G. Luo, C.-Y. Wang, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A207–A217.
- [109] K.-C. Chiu, C.-H. Lin, S.-F. Yeh, Y.-H. Lin, K.-C. Chen, J. Power Sources 251 (2014) 254–263.
- [110] T. Yamauchi, K. Mizushima, Y. Satoh, S. Yamada, J. Power Sources 136 (2004) 99–107.
- [111] S. Arnold, S. Dhaiby, S. Li, A. Jossen, Modelling Short Circuits in Lithium-ion Cells, 1st Singapore Battery Meeting (SGBM), Singapore, 2014. Abstract p. 46.
- [112] F. Ren, T. Cox, H. Wang, J. Power Sources 249 (2014) 156–162.
- [113] B. Smith, Chevrolet Volt Battery Incident Overview Report, US Department of Transportation, National Highway Traffic Safety Administration, Washington DC, USA, 2012. DOT HS 811 573.
- [114] W.-J. Lai, M.Y. Ali, J. Pan, J. Power Sources 248 (2014) 789–808.
- [115] W.-J. Lai, M.Y. Ali, J. Pan, J. Power Sources 245 (2014) 609–623.
- [116] E. Sahraei, T. Wierzbicki, R. Hill, M. Luo, Crash Safety of Lithium-Ion Batteries Towards Development of a Computational Model, SAE Technical Paper 2010-01-1078, 2010, <http://dx.doi.org/10.4271/2010-01-1078>.
- [117] M.Y. Ali, W.-J. Lai, J. Pan, J. Power Sources 242 (2013) 325–340.
- [118] M.Y. Ali, W.-J. Lai, J. Pan, J. Power Sources 273 (2015) 448–459.
- [119] E. Sahraei, R. Hill, T. Wierzbicki, J. Power Sources 201 (2012) 307–321.
- [120] E. Sahraei, J. Campbell, T. Wierzbicki, J. Power Sources 220 (2012) 360–372.
- [121] T. Wierzbicki, E. Sahraei, J. Power Sources 241 (2013) 467–476.
- [122] E. Sahraei, J. Meier, T. Wierzbicki, J. Power Sources 247 (2014) 503–516.
- [123] Y. Xia, T. Wierzbicki, E. Sahraei, X. Zhang, J. Power Sources 267 (2014) 78–97.
- [124] T.D. Hatchard, D.D. MacNeil, A. Basu, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A755–A761.
- [125] T.D. Hatchard, D.D. MacNeil, D.A. Stevens, L. Christensen, J.R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett. 3 (2000) 305–308.
- [126] R. Spotnitz, J. Franklin, J. Power Sources 113 (2003) 81–100.
- [127] M.N. Richard, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2078–2084.
- [128] M.N. Richard, J.R. Dahn, J. Power Sources 79 (1999) 135–142.
- [129] N. Tanaka, W.G. Bessler, Solid State Ionics 262 (2014) 70–73.
- [130] A. Du Pasquier, F. Disma, T. Bowmer, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 472–477.
- [131] G.-H. Kim, A. Pesaran, R. Spotnitz, J. Power Sources 170 (2007) 476–489.
- [132] C.F. Lopez, J.A. Jeevarajan, P.P. Mukherjee, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) A2163–A2173.
- [133] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, B. Cao, J. Power Sources 195 (2010) 2393–2398.
- [134] A. Pesaran, M. Keyser, G.-H. Kim, S. Santhanagopalan, K. Smith, Tools for Designing Thermal Management of Batteries in Electric Drive Vehicles, Advanced Automotive Battery Conference, Pasadena, USA, 2013. NREL Report 5400–57747.
- [135] A. Pesaran, G.H. Kim, K. Smith, E. Darcy, Designing Safe Lithium-ion Battery Packs Using Thermal Abuse Models, Proceedings of Lithium Mobil Power Conference, Las Vegas, USA, 2008.
- [136] A. Pesaran, Energy Storage R&D: Thermal Management Studies and Modeling, DOE Hydrogen Program and Vehicle Technologies, Program Annual Merit Review and Peer Evaluation Meeting, Washington D.C., USA, 2009. NREL report PR-540–45531.
- [137] P. Shack, C. Iannello, S. Rickman, R. Button, NASA Perspective and Modeling of Thermal Runaway Propagation Mitigation in Aerospace Batteries, NASA Battery Workshop 2014, NASA Aerospace Battery Workshop, Huntsville, AL, United States, 18–20 Nov. 2014, available at <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20150000860>, accessed on 14.10.15.
- [138] C. Yang, G.-H. Kim, S. Santhanagopalan, A. Pesaran, Multi-physics Modeling of Thermal Runaway Propagation in a Li-ion Battery Module, 225th Electrochemical Society Meeting, Orlando, USA, 2014. Abstract 147.
- [139] S. Abada, M. Petit, A. Lecocq, G. Marlair, V. Sauvart-Moynot, F. Huet, Examination and Modeling of Thermal Runaway Issues Pertaining to New and Aged Li-ion Batteries, Proceedings of the 2nd IAFSS European Symposium of Fire Safety Science, Nicosia, Cyprus, 2015, pp. 321–326. ISBN: 978-9963-2177-0-0.
- [140] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, Y. Firouz, P. Van den Bossche, J. van Mierlo, T.I. Boubekur, Electrochim. Acta 117 (2014) 246–254.
- [141] M. Fleckenstein, S. Fischer, O. Bohlen, B. Bäker, J. Power Sources 223 (2013) 259–267.
- [142] E. Barsoukov, J.H. Jang, H. Lee, J. Power Sources 109 (2002) 313–320.
- [143] ASTM E1225-13, Standard Test Method for Thermal Conductivity of Solids Using the Guarded-comparative-longitudinal Heat Flow Technique, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [144] ASTM E1461-13, Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [145] A. Arzberger, M. Hellenbrand, D.U. Sauer, Operating Point Dependent Thermal Parameterization of Cylindrical Lithium Ion Cells, 11th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation, Winterthur, Switzerland, 2014. Abstract 147.
- [146] S.C. Nagpure, R. Dinwiddie, S.S. Babu, G. Rizzoni, B. Bhushan, T. Frech, J. Power Sources 195 (2010) 872–876.
- [147] W.J. Parker, R.J. Jenkins, C.P. Butler, G.L. Abbott, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1679–1684.
- [148] S. Al-Hallaj, J. Prakash, J.R. Selman, J. Power Sources 87 (2000) 186–194.
- [149] K. Onda, H. Kameyama, T. Hanamoto, K. Ito, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) A285–A291.
- [150] K.E. Thomas, J. Newman, J. Power Sources 119–121 (2003) 844–849.
- [151] Ph. Biensan, B. Simon, J.-P. Pèrès, A. de Guibert, M. Broussely, J.M. Bodet, F. Pertion, J. Power Sources 81–82 (1999) 906–912.
- [152] J.-I. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura, M. Egashira, Solid State Ionics 148 (2002) 241–245.
- [153] E.P. Roth, D.H. Doughty, J. Franklin, J. Power Sources 134 (2004) 222–234.
- [154] H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3224–3229.
- [155] Y. Baba, S. Okada, J.-I. Yamaki, Solid State Ionics 148 (2002) 311–316.
- [156] R. Venkatchalapathy, C.W. Lee, W. Lu, J. Prakash, Electrochem. Commun. 2 (2000) 104–107.
- [157] C. Capiglia, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, J. Power Sources 119–121 (2003) 826–832.
- [158] S.E. Sloop, J.K. Pugh, S. Wang, J.B. Kerr, K. Kinoshita, Electrochem. Solid-State Lett. 4 (2001) A42–A44.
- [159] G.G. Botte, R.E. White, Z. Zhang, J. Power Sources 97–98 (2001) 570–575.
- [160] T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, J.-I. Yamaki, J. Power Sources 104 (2002) 260–264.
- [161] D.P. Abraham, E.P. Roth, R. Kostecki, K. McCarthy, S. MacLaren, D.H. Doughty, J. Power Sources 161 (2006) 648–657.
- [162] G. Nagasubramanian, K. Fenton, Electrochim. Acta 101 (2013) 3–10.
- [163] J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, D. Aurbach, M. Schmidt, J. Power Sources 119–121 (2003) 794–798.
- [164] M. Tabaddor, A. Wu, C. Wang, B.-J. Hwang, J.-H. Chen, Study of Polarization Effect and Thermal Stability in Aged Lithium-ion Battery, 3rd Annual International Conference on Battery Safety 2012, Las Vegas, USA, 2012, pp. 83–98. ISBN: 978-1-62276-845-5.
- [165] M. Fleischhammer, T. Waldmann, G. Bisle, B.-I. Hogg, M. Wohlfahrt-Mehrens, J. Power Sources 274 (2015) 432–439.
- [166] P. Ribière, S. Grugeon, M. Morcrette, S. Boyanov, S. Laruelle, G. Marlair, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 5271–5280.
- [167] G.G. Eshetu, J.-P. Bertrand, A. Lecocq, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, G. Marlair, J. Power Sources 269 (2014) 804–811.
- [168] A.-O. Diallo, A.B. Morgan, C. Len, G. Marlair, Energy Environ. Sci. 6 (2013) 699–710.
- [169] L. Chancelier, A.O. Diallo, C.C. Santini, G. Marlair, T. Gutel, S. Mailley, C. Len, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 1967–1976.
- [170] J.B. Robinson, J.A. Darr, D.S. Eastwood, G. Hinds, P.D. Lee, P.R. Shearing, O.O. Taiwo, D.J.L. Brett, J. Power Sources 252 (2014) 51–57.
- [171] D.P. Finigan, M. Scheel, J.B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T.J. Mason, J. Millichamp, M. Di Michiel, G.J. Offer, G. Hinds, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Nat. Commun. 6 (2015), <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7924>. Article number: 6924.
- [172] Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, J. Power Sources 208 (2012) 210–224.
- [173] T.D. Hatchard, S. Trussler, J.R. Dahn, J. Power Sources 247 (2014) 821–823.
- [174] T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, J. Power Sources 146 (2005) 97–100.
- [175] D. Belov, M.-H. Yang, Solid State Ionics 179 (2008) 1816–1821.
- [176] H. Maleki, J.N. Howard, J. Power Sources 137 (2004) 117–127.
- [177] H. Maleki, J.N. Howard, J. Power Sources 160 (2006) 1395–1402.
- [178] C. Mikolajczak, M. Kahn, K. White, R.Th Long, Lithium-Ion Batteries Hazard and Use Assessment, SpringerBriefs in Fire, Springer, New York, USA, 2011, <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-3486-3>.
- [179] Y. Zeng, K. Wu, D. Wang, Z. Wang, L. Chen, J. Power Sources 160 (2006) 1302–1307.
- [180] S. Erol, M.E. Orazem, R.P. Muller, J. Power Sources 270 (2014) 92–100.
- [181] G. Crabtree, AIP Conf. Proc. 1652 (2015) 112–128. <http://xxx.tau.ac.il/abs/1411.7042>, accessed on 12.07.15.
- [182] Research Network on Electrochemical Energy Storage, RS2E, <http://www.energie-rs2e.com/en>, accessed on 12.07.15.
- [183] T. Husch, N.D. Yilmazer, A. Balducci, M. Korth, Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 3394–3401.
- [184] A. Pesaran, G.H. Kim, K. Smith, K.J. Lee, S. Santhanagopalan, Computer-aided Engineering of Batteries for Designing Better Li-ion Batteries, 12th Advanced Automotive Battery Conference, Orlando, USA, 2012. NREL PR-5400-53777 <http://www.nrel.gov/docs/fy12osti/53777.pdf>, accessed on 12.07.15.

Annexe 2 :
Clichés post-mortem des cellules A123s neuves et vieilles

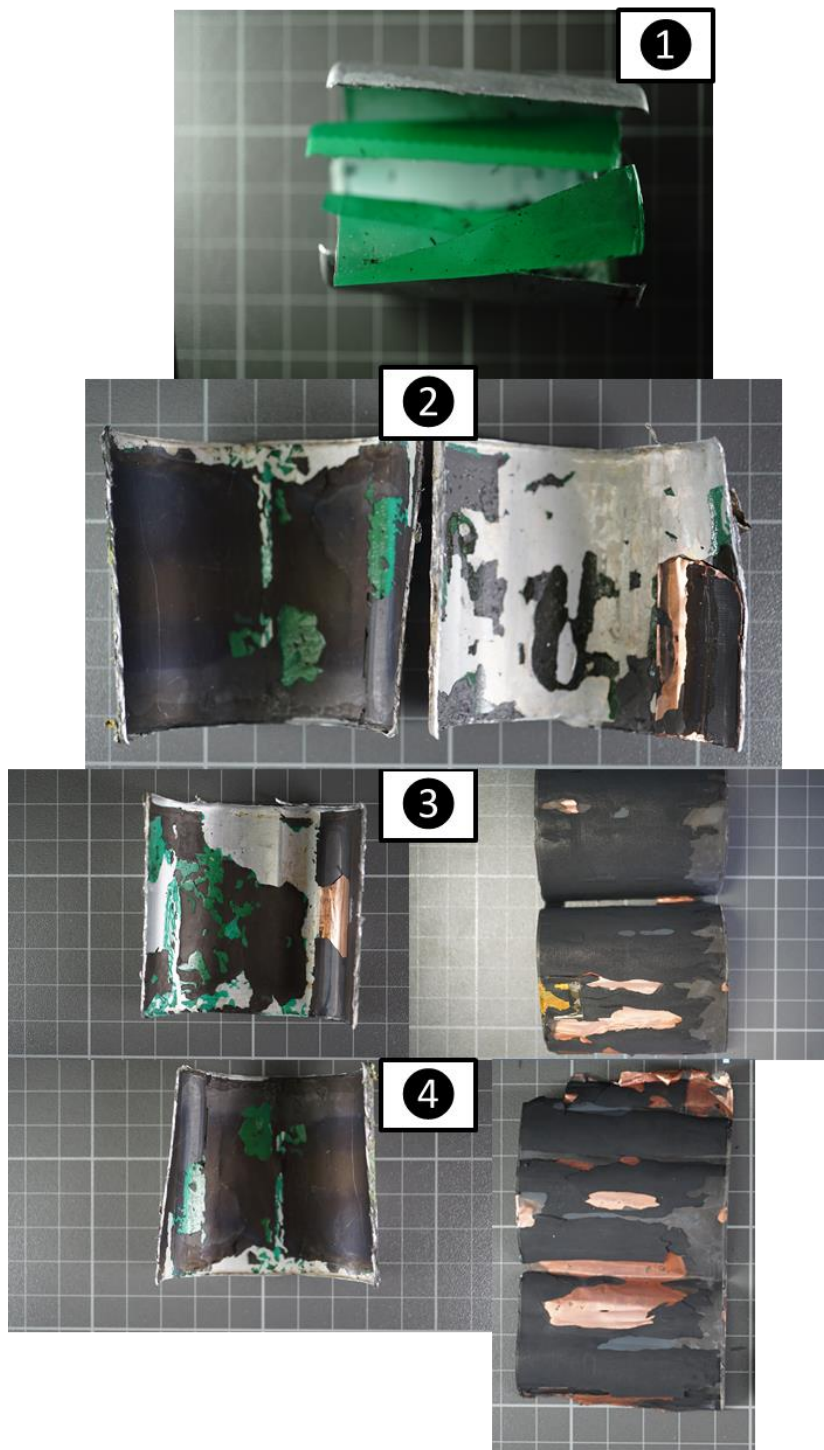


Figure 1. Container

- ① cellule A123s neuve témoin (pas d'emballage)
- ② cellule A123s neuve emballée
- ③ cellule A123s vieillie à (10% de perte de capacité) emballée
- ④ cellule A123s vieillie à (30% de perte de capacité) emballée

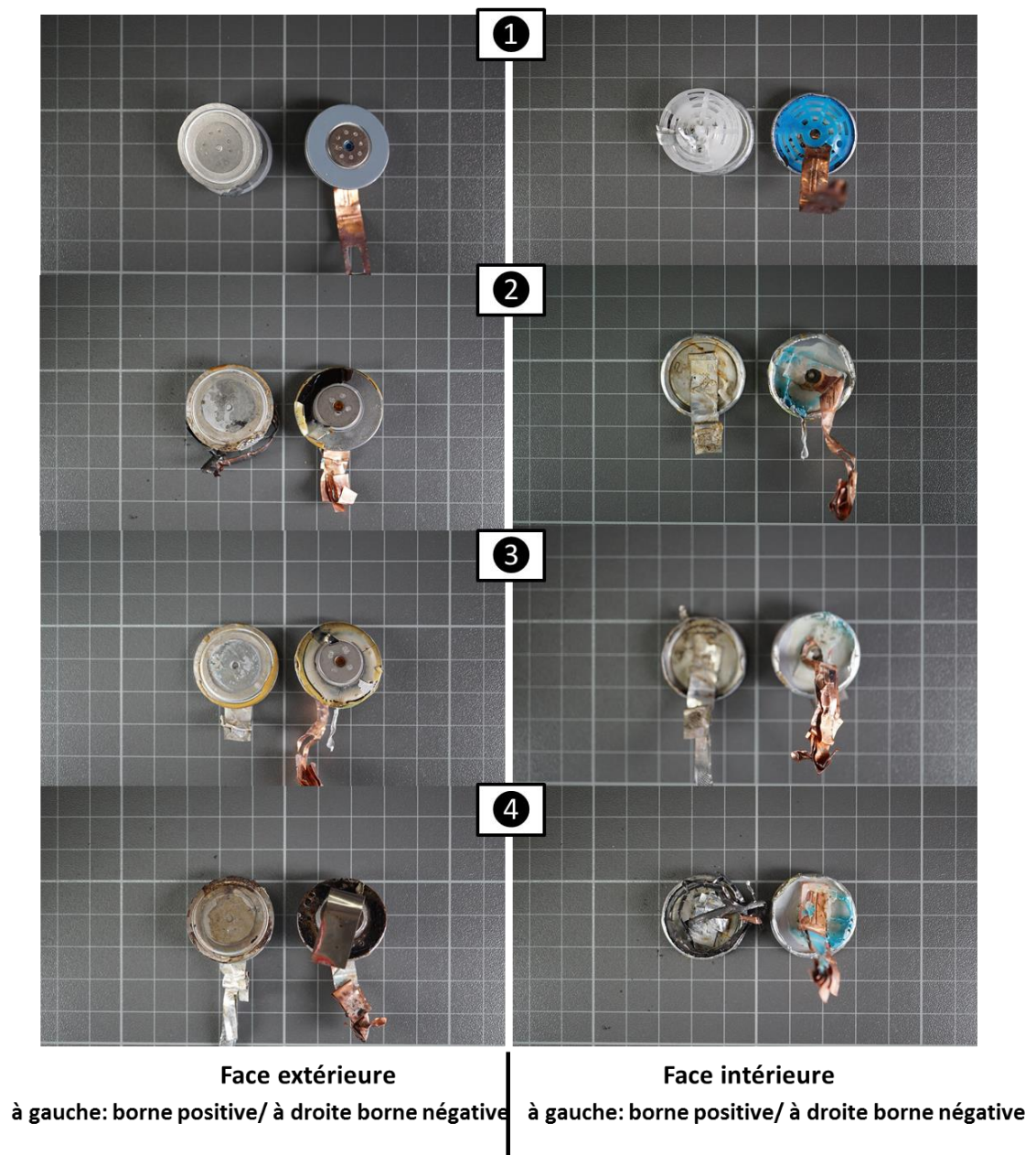
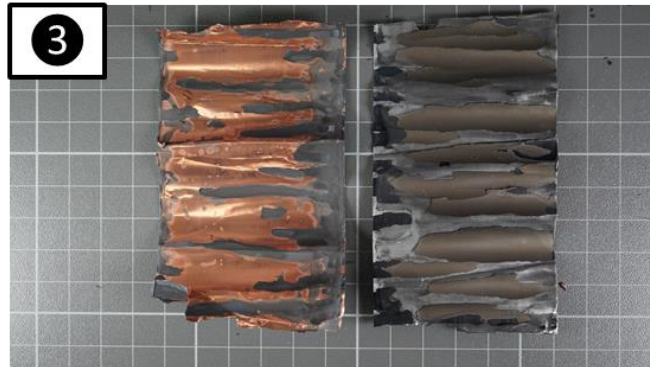


Figure 2. les bornes positives et négatives

- ① cellule A123s neuve témoin (pas d'emballage)
- ② cellule A123s neuve emballée
- ③ cellule A123s vieillie à (10% de perte de capacité) emballée
- ④ cellule A123s vieillie à (30% de perte de capacité) emballée



**À gauche : collecteur en cuivre
(de l'électrode négative)**

**À droite : collecteur en aluminium
(de l'électrode positive)**

Figure 3. les collecteurs de courant

- ② cellule A123s neuve emballée
- ③ cellule A123s vieillie à (10% de perte de capacité) emballée
- ④ cellule A123s vieillie à (30% de perte de capacité) emballée