HAL
open science

Etude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une rupture de confinement d'une batterie Li-ion soumise à un essai abusif

Yann Carvalhais Fernandes

To cite this version:

Yann Carvalhais Fernandes. Etude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une rupture de confinement d'une batterie Li-ion soumise à un essai abusif. Chimie théorique et/ou physique. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2068 . tel-03407742

HAL Id: tel-03407742

https://theses.hal.science/tel-03407742

Submitted on 28 Oct 2021

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.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE
ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

CEA le Ripault
Laboratoire CNRS ICARE

THÈSE présentée par :

Yann CARVALHAIS FERNANDES

soutenue le : **15 Juin 2018**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**
Discipline/ Spécialité : Chimie / Chimie - Physique

Etude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une rupture de confinement d'une batterie Li-ion soumise à un essai abusif

THÈSE dirigée par :

Stéphanie DE PERSIS	Maitre de conférences, ICARE, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :

Fannie ALLOIN	Directeur de recherche CNRS, LEPMI, Grenoble
Stéphane LARUELLE	Professeur, Université de Picardie Jules Verne, LRCS, Amiens

---

JURY

Daniel LEMORDANT	Professeur émérite, Université de Tours, Président du jury
Fannie ALLOIN	Directeur de recherche CNRS, LEPMI, Grenoble
Sandrine BEAUGRAND	Ingénieur de recherche, CEA Le Ripault, Tours
Alain BRY	Co-encadrant, Ingénieur, CEA Le Ripault, Tours
Stéphanie DE PERSIS	Maître de conférences, ICARE, Université d'Orléans
Iskender GÖKALP	Directeur de recherche émérite, CNRS, ICARE, Orléans
Stéphane LARUELLE	Professeur, Université de Picardie Jules Verne, LRCS, Amiens

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein du Laboratoire de Caractérisation des Matériaux Organiques du CEA le Ripault ainsi qu'au laboratoire ICARE du CNRS d'Orléans. Je tiens donc, en premier lieu, à remercier les deux chefs de ces laboratoires pour m'avoir permis de réaliser ce projet professionnel.

J'exprime ma plus profonde gratitude à mon encadrant CEA, Alain Bry, pour m'avoir accompagné le long de ces trois années. Il m'a accordé le temps nécessaire pour m'apporter son aide, m'orienter et m'a transmis une partie de son immense savoir pour mener à bien cette thèse. Outre cet apport professionnel, je me suis également beaucoup enrichi personnellement à ses côtés. Je souhaite pareillement remercier ma directrice de thèse, Stéphanie de Persis, pour son implication et sa contribution dans ce travail. Elle a toujours su se rendre disponible pour superviser le déroulement de ma thèse.

J'associe à ces remerciements le jury de thèse qui a accepté et pris de son temps pour évaluer mon travail effectué sur ces trois années. Leurs questions et leurs remarques pertinentes au cours de ma soutenance ont permis de la rendre plus enrichissante.

J'adresse mes chaleureux remerciements à l'ensemble du personnel du laboratoire CMO avec lequel j'ai pris énormément de plaisir à échanger sur de nombreux sujets et grâce auquel je me suis senti à l'aise pendant ces trois années.

Je remercie les deux Didier, Olivier, Stéphane et Eric pour avoir contribué à mon travail par la réalisation d'analyses IRTF et DSC.

Je remercie également Claude, Richard et Samuel pour l'aide indispensable apportée dans la réalisation des essais de surcharge et pour m'avoir toujours bien accueilli au bâtiment d'essais.

Je tiens à remercier Mme Nabiha Chaumeix, pour m'avoir permis de réaliser les manipulations de vitesse de flamme à ICARE ainsi que Nellaïdève et Jules pour m'avoir formé sur la bombe sphérique.

Je remercie infiniment Nathalie qui m'a apporté son aide à chaque fois que je la sollicitais, ce fut un grand plaisir de partager son bureau pendant ces 3 années même si j'ai dû apprendre à cohabiter avec les plantes.

Je remercie les membres de l'association Asthéroid avec qui j'ai pu passer du bon temps dans ou en dehors du centre, notamment pour de nombreuses séances d'ultimate.

Je voudrais remercier mon alter ego, Smaïn, avec qui l'on s'est entraidé depuis la fac pour toujours persévérer afin de cultiver notre mentalité de guerrier. J'espère que notre entreprise sera à la hauteur de nos ambitions.

J'adresse un grand merci à Sana pour son soutien, sa compréhension et sa patience.

Pour finir, je remercie du plus profond de mon cœur mes grands parents et mes parents pour les sacrifices qu'ils ont réalisés pour offrir une vie meilleure à leur descendance. Me voilà Docteur, j'espère que mon parcours pourra vous rendre fier et récompensera vos efforts.

Sommaire

Introduction générale 1

1ère PARTIE : Essais abusifs de cellules Li-ion

Chapitre I : Etat de l'art 25

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux et protocoles d'analyse 47

Chapitre III : Résultats et discussion 70

2ème PARTIE : Essais par parties pour la compréhension des mécanismes réactionnels

Chapitre IV : Etat de l'art sur la dégradation des composants d'une cellule Li-ion 149

Chapitre V : Etude expérimentale de la dégradation thermique des solvants de la cellule d'étude 194

Chapitre VI : Apport de la modélisation à la compréhension des mécanismes réactionnels 252

Conclusion générale 304

Bibliographie générale 313

Introduction générale

Table des matières

1. Contexte énergétique.....2

2. Généralités sur les batteries Li-ion.....3

2.1. Développement de la technologie Li-ion 3

2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion 4

2.3. Constituants d'une cellule 6

3. Sécurité des batteries Li-ion 14

3.1. Accidents recensés.....14

3.2. Mécanismes de sécurité dans les batteries commerciales 15

3.3. Evaluation du niveau de sécurité d'un dispositif Li-ion par la réalisation d'essais abusifs 16

4. Orientation de la thèse.....17

Références.....21

1. Contexte énergétique

Depuis la révolution industrielle, la consommation énergétique a connu une expansion phénoménale et l'Homme n'a cessé de chercher à exploiter toutes les sources d'énergie disponibles pour alimenter cette expansion. C'est encore le cas à l'heure actuelle, où la demande énergétique continue d'augmenter du fait de la croissance de la population mondiale et du développement des pays émergents. Le pétrole, le gaz et le charbon sont les principales sources d'énergie utilisées dans le monde. Ces énergies fossiles représentent plus de 80 % de la production d'énergie primaire *[GOUV, 2017]*. Cette dépendance aux énergies fossiles a pour conséquence l'augmentation de la pollution atmosphérique, néfaste pour la santé humaine et l'environnement, notamment pour l'impact sur le réchauffement climatique (émission de gaz à effet de serre). Réduire l'utilisation des énergies fossiles afin de limiter les émissions de gaz à effet de serre comme prévu par l'accord de Paris (limitation de la température moyenne planétaire à +2°C) et assurer la transition vers les énergies renouvelables constituent les défis énergétiques du 21ème siècle. Afin de diversifier le mix énergétique mondial, le recours à l'utilisation et l'exploitation des énergies renouvelables (Solaire, Eolien, Géothermie, Hydraulique, Biomasse…) apparaît comme une alternative incontournable. Se pose alors le problème du stockage de l'énergie. Des systèmes de stockage efficaces doivent être développés afin de disposer de sources autonomes pouvant restituer l'énergie emmagasinée. Parmi les choix possibles, les batteries électrochimiques semblent être l'une des options les plus prometteuses pour un stockage fixe ou mobile, et plus particulièrement les batteries utilisant la technologie Lithium-ion (Li-ion). Les batteries Li-ion sont d'ores et déjà utilisées dans la plupart des instruments de l'électronique portable (ordinateur, téléphone cellulaire, caméscope, montre, GPS, jeux vidéo, cigarette électronique, tablette…) et commencent à s'imposer dans le secteur des transports et dans les systèmes stationnaires de production.

2. Généralités sur les batteries Li-ion

2.1. Développement de la technologie Li-ion

Les premières batteries primaires au lithium apparurent au début des années 1970. L'élément lithium a été ciblé comme un composé de choix car c'est un métal léger, il possède une capacité électrique spécifique élevée (3,8 Ah/g) et une valeur de potentiel standard très basse par rapport à l'électrode normale à hydrogène : -3,04 V. Cette valeur est idéale pour la constitution d'une électrode. Dans les années 1980, le développement de batteries rechargeables au lithium fut stoppé à cause de la nature instable du lithium sous forme métallique, particulièrement lors de la charge (du fait de la formation de dendrites *[Tudela Ribes, 1996] [Park, 2008]*). Pour résoudre le problème que cause le lithium métallique, la recherche s'est portée vers des batteries utilisant des ions de lithium. C'est ainsi qu'en 1991, Sony Corporation a commercialisé la première batterie utilisant la technologie Li-ion ($LiCoO_2$/C graphite).

De nos jours, les batteries Li-ion se sont imposées dans notre vie quotidienne grâce, notamment, aux caractéristiques suivantes :

- Des centaines de cycles de charge-décharge peuvent être pratiqués ce qui leur confère une durée de vie importante ;
- Leur perte de capacité est très faible par rapport à leurs homologues ;
- Elles n'ont pas d'effet mémoire (diminution de l'énergie que la batterie peut restituer au fur et à mesure des cycles charge-décharge) contrairement aux technologies Ni-Cd (nickel-cadmium) et NiMH (nickel-hydrure métallique) ;
- Elles disposent d'une faible masse car les électrodes sont constituées de lithium et de carbone qui sont des éléments légers. Cette qualité leur permet d'avoir une densité d'énergie et/ou une puissance massique élevée comparativement aux autres technologies de batteries rechargeables comme le montre la figure 1.

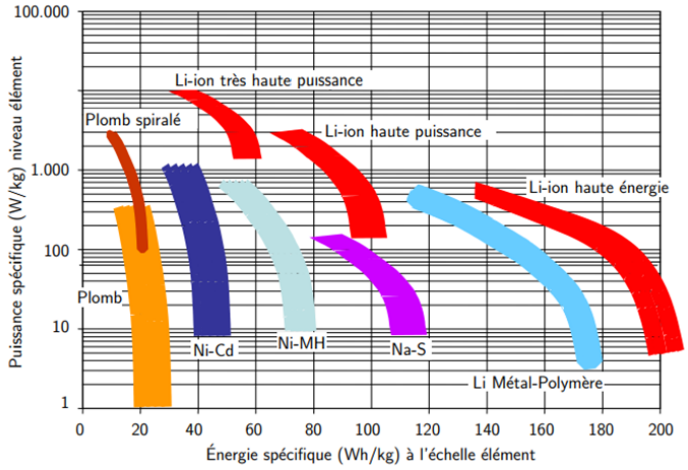


Figure 1 : Diagramme de Ragone des batteries tiré de *[Guibert, 2010].*

2.2. Principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion

Une batterie Li-ion est composée d'un assemblage de cellules stockant de l'énergie sous forme chimique et pouvant la restituer sous forme électrique. Une cellule Li-ion est constituée principalement de deux électrodes isolées par un séparateur et d'un électrolyte assurant l'échange ionique du système comme le montre schématiquement la figure 2. L'électrode positive est appelée la cathode, l'électrode négative est l'anode, en convention générateur. Ces électrodes sont toutes les deux reliées à leur propre collecteur de courant, en aluminium pour l'électrode positive et en cuivre pour l'électrode négative. La cellule fonctionne grâce à des réactions électrochimiques ayant lieu au niveau des matières actives des électrodes et grâce à des réactions d'insertion/désinsertion des ions Li^+ dans la structure des électrodes.

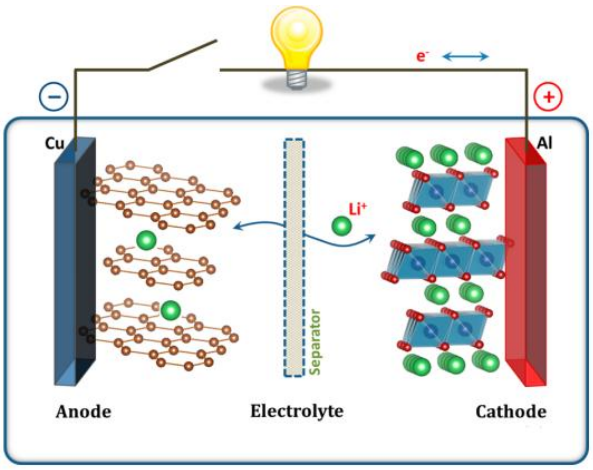


Figure 2 : Schéma de principe de fonctionnement d'une batterie type Li-ion, tiré de *[Goodenough, 2013]*.

Lors de la décharge, le processus de conversion électrochimique consiste en une réaction d'oxydation à l'électrode négative, produisant des ions Li^+ et des électrons. Ces ions vont migrer à travers le séparateur et « s'insérer » jusqu'à l'électrode positive où va se produire une réaction de réduction. Si la batterie ne fonctionne que dans ce sens, elle est dite primaire. Si un apport extérieur d'énergie électrique permet de réaliser l'inverse de la réaction de décharge, la charge, alors le dispositif est réversible et la batterie est dite secondaire. Ainsi, lors de la charge, le sens de déplacement des cations Li^+ et des électrons s'inversent.

Dans le cas du système phosphate de fer/graphite, les équations électrochimiques ayant lieu lors de la charge d'une batterie Li-ion sont les suivantes :

$$LiFePO_4 \rightarrow Li_{(1-x)}FePO_4 + x\,Li^+ + x\,e^- \quad (R1)$$

$$Li_{(1-x)}C_6 + x\,Li^+ + x\,e^- \rightarrow LiC_6 \quad (R2)$$

Dans la suite de ce manuscrit, l'électrode négative et l'électrode positive seront appellées, respectivement, anode et cathode.

2.3. Constituants d'une cellule

Une cellule Li-ion est constituée d'un assemblage de plusieurs éléments. Chaque élément assure soit un rôle nécessaire au bon fonctionnement des cellules, soit un rôle de protection.

2.3.1. Matériaux constitutifs des électrodes

Les critères généraux à remplir pour qu'un composé soit considéré comme un bon matériau d'électrode sont les suivants :

- ✓ Haut potentiel rédox pour l'électrode positive et bas potentiel rédox pour l'électrode négative ;
- ✓ Capacité volumique et massique élevées ;
- ✓ Aptitude à incorporer de larges quantités de lithium (capacité spécifique élevée) avec une intercalation réversible sans altération de structure ;
- ✓ Bonne diffusion des cations Li^+ ;
- ✓ Bonne conductivité électronique ;
- ✓ Insolubilité dans l'électrolyte ;
- ✓ Faible coût de production, réactifs peu onéreux.

a) Matériaux commerciaux d'électrode négative

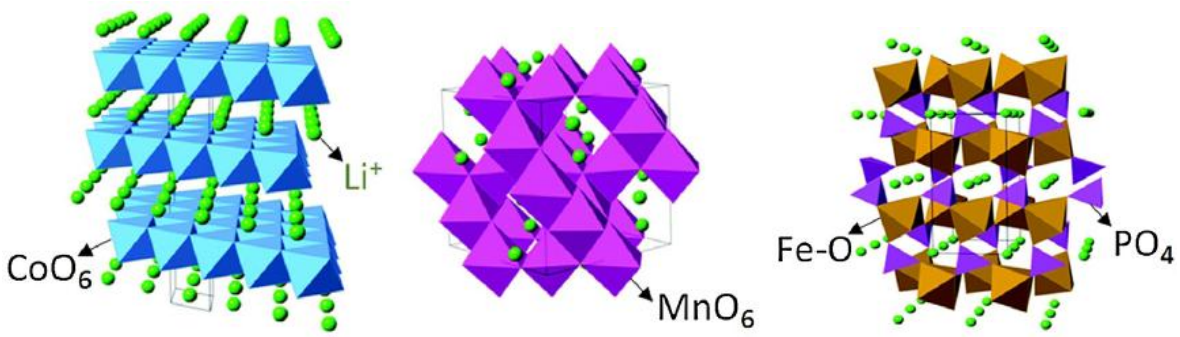
Les électrodes négatives sont le plus souvent composées de matériaux carbonés. Ces carbones sont classés en trois groupes en fonction de leur taux de cristallinité : le « hard » carbone (faible cristallinité), le « soft » carbone (cristallinité moyenne) et le graphite (cristallinité élevée). Le graphite est le groupe le plus utilisé en tant qu'électrode négative dans les batteries Li-ion, il présente la différence de potentiel la plus basse vis-à-vis du couple électrochimique Li/Li^+. Sa structure cristalline consiste en un empilement de couches de graphène constituées d'un motif élémentaire hexagonal de six atomes de carbone pouvant accueillir un atome de lithium (LiC_6). Ses

alternatives principales sont les matériaux à base de silicium et ceux à base de titanate (LTO : $Li_4Ti_5O_{12}$) *[Gulbinska, 2014]*.

L'électrode négative n'est pas au contact immédiat de l'électrolyte mais se trouve séparée de lui par une couche de passivation, assimilable à un film, qui se forme lors des premiers cycles de la cellule lorsque l'anode réagit partiellement avec l'électrolyte. Ce film est communément appelé SEI (Solid Electrolyte Interphase) ; il est nécessaire à la stabilité de l'anode dans la cellule. La SEI est composée de produits à base de carbonates tels que le carbonate de lithium (Li_2CO_3), le carbonate de méthyle de lithium (LMC) et le dicarbonate d'éthylène de lithium (LEDC) *[Parimalam, 2017]*.

b) Matériaux commerciaux d'électrode positive

Les matériaux d'électrode sont divisés principalement en trois catégories possédant des structures différentes (Figure 3): les oxydes de métaux de transition lamellaires, les oxydes de structure spinelle et les composés polyanioniques de structure olivine.



Lamellaire $LiCoO_2$ **Spinelle $LiMn_2O_4$** **Olivine $LiFePO_4$**

Figure 3 : Structure de différentes cathodes, tiré de *[Nitta, 2015]*.

Ces matériaux d'intercalation présentent des capacités spécifiques, des potentiels d'insertion, des coûts de production, des durées de vie et des aspects sécuritaires différents les uns des autres. Ces caractéristiques sont résumées sur la figure 4.

L'aspect sécuritaire sera développé dans le chapitre suivant.

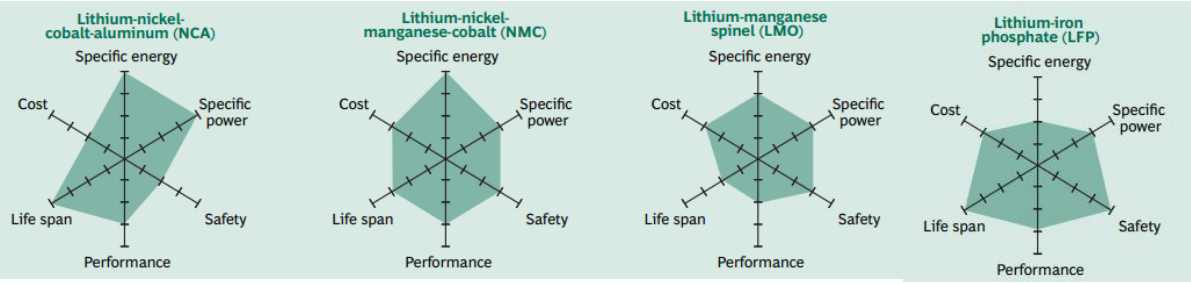


Figure 4 : Caractéristiques de plusieurs cathodes, tiré de *[BCG, 2010]*.

Les oxydes de métaux de transition lamellaires ont pour formule $Li[M]O_2$ (avec M = Co, Ni, Ni+Mn+Co). Cette catégorie de matériaux possède une structure sous forme de feuillets comme la figure 3 le schématise. Le matériau de cathode historique de ce groupe est l'oxyde de métal lithié à base de cobalt $LiCoO_2$ (LCO). Son utilisation en tant qu'électrode positive à 4 V vs. Li^+/Li a été exposée pour la première fois en 1980 *[Mizushima, 1980]*. Le cobalt présente un coût élevé et la cathode LCO possède une instabilité thermique qui restreint le champ d'application de cette cellule. La cathode LCO a donc été remplacée par des matériaux plus sécuritaires et ayant de bonnes propriétés de cyclabilité comme le NCA ($LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}$) et le NMC ($LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$).

Contrairement aux oxydes lamellaires, la structure spinelle est constituée de tunnels qui permettent une diffusion tridimensionnelle des ions Li^+. Parmi ces matériaux, on trouve notamment le $LiMn_2O_4$ (LMO) dont les ions manganèse occupent les sites octaédriques et les ions lithium occupent les sites tétraédriques dans sa structure. Cette cathode est peu utilisée car elle possède une durée de vie moindre.

Parmi la large variété de matériaux polyanioniques de la forme $(XO_4)^{y-}$ (avec X = S, P, Si, As, Mo, W), les composés à base de fer ayant une structure olivine sont les plus commercialisés. Le composé $FePO_4$ est devenu un candidat en tant que cathode pour

les batteries lorsque Padhi et al. (1996) *[Padhi, 1996]* ont démontré l'extraction réversible du lithium et son insertion dans $FePO_4$. La cathode $LiFePO_4$ (LFP) a une capacité plus importante (170mAh/g) mais une énergie massique plus faible que celle de $LiCoO_2$ (LCO) et de $LiMn_2O_4$ (LMO). Elle est très prometteuse en raison de son faible prix, de sa non toxicité, de sa sécurité à haute température par rapport à ses concurrentes et elle possède une bonne tenue au cyclage ce qui lui confère une longue durée de vie.

c) Collecteur de courant

Les feuillards collecteurs de courant, sur lesquels les électrodes sont déposées, servent à transmettre le courant depuis et vers la cellule. Ils sont, le plus souvent, en cuivre pour l'électrode négative et en aluminium pour l'électrode positive pour des raisons de stabilité électrochimique.

d) Agents conducteurs

Les agents conducteurs permettent au courant de bien circuler du collecteur de courant vers les particules de matériau actif de l'électrode. La matière fréquemment utilisée à cet effet est le noir de carbone.

e) Liant

Le liant assure une bonne tenue mécanique entre les particules de l'électrode. Il est choisi en fonction de ses caractéristiques d'adhésion et aussi pour des raisons de compatibilité électrochimique avec l'électrode concernée. Il s'agit de polymères ajoutés à la formation des électrodes. Les liants classiquement utilisés sont le polyfluorure de vinylidène (PVdF) lorsque le mélange est formé avec un solvant non aqueux. Le carboxymethylcellulose sodique (CMC) ou encore le styrène-butadiène rubber (SBR) sont utilisés lorsque le solvant est non aqueux.

2.3.2. Electrolyte

L'électrolyte a pour fonction d'assurer le transport des ions lithium entre les deux électrodes. L'électrolyte doit avoir une conductivité ionique élevée, une conductivité électronique nulle, une bonne stabilité vis-à-vis des électrodes et des composants de la cellule, un large domaine de stabilité thermique et électrochimique, une faible toxicité et un faible coût. Il existe des électrolytes liquides et solides, mais nous ne nous intéressons ici qu'aux électrolytes liquides.

Les électrolytes liquides les plus répandus pour les batteries lithium-ion sont constitués d'un sel de lithium dissout dans un mélange de solvants organiques de type carbonate.

Le mélange de solvants est souvent constitué de carbonates d'alkyles linéaires et cycliques tels que les carbonates d'éthylène (EC), d'éthyle méthyle (EMC), de propylène (PC), de diéthyle (DEC) ou encore de diméthyle (DMC) *[Xu, 2004]*. Le tableau 1 synthétise les propriétés physico-chimiques des solvants carbonates les plus couramment utilisés. Les carbonates linéaires possèdent, notamment, une faible viscosité et ont une constante diélectrique faible alors que les carbonates cycliques ont une viscosité importante et une constante diélectrique élevée.

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des solvants les plus couramment utilisés d'après *[Xu, 2004]* et *[Hess, 2015]*.

Nom du solvant (Abréviation)	Structure	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Pression de vapeur saturante (kPa à 25°C)	Température de fusion Température d'ébullition Point éclair (°C)	Viscosité, mPa · s (à 25°C)	Constante diélectrique (à 25°C)
Carbonate de diméthyle (DMC)		90,08	8,0	5 90 17	0,59 (20°C)	3,1
Carbonate d'éthyle méthyle (EMC)		104,10	3,9	-53 108 23	0,65	3
Carbonate de diéthyle (DEC)		118,13	2,4	-74 127 25	0,75	2,8
Carbonate d'éthylène (EC)		88,06	0,001	36 238 143	1,90 (40°C)	90 (40°C)
Carbonate de propylène (PC)		102,09	0,003	-49 242 138	2,53	65

A l'heure actuelle, le sel le plus utilisé est le $LiPF_6$. Néanmoins, d'autres sels de lithium peuvent être utilisés parmi lesquels le $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiTFSI ($LiN(CF_3SO_2)_2$) et le LiBOB ($[LiB(OCO)_2]_2$. Des additifs chimiques sont ajoutés la plupart du temps en faible quantité (inférieure à 3 % massique) pour limiter les pertes de capacité et de puissance de la batterie au cours du temps *[Zhang, 2006] [Shim, 2007]*. Notons également la présence d'additifs à vocation sécuritaire pouvant protéger partiellement

du phénomène de surcharge *[Lamb, 2014],* augmenter la stabilité thermique d'une batterie *[Doughty, 2005]* ou bien réduire la génération de gaz pendant l'usage normal de la cellule *[Petibon, 2015].*

2.3.3. Autres composants ne participant pas chimiquement aux réactions électrochimiques

a) Séparateur

Le séparateur est une membrane poreuse et isolante électriquement établissant une barrière physique entre l'électrode négative et l'électrode positive. Il assure la transmission de la charge électrique à l'intérieur de la cellule en laissant passer les cations Li^+. Il possède un rôle primordial dans la sûreté de la cellule car il doit préserver l'isolation électrique des électrodes négative et positive au sein de la cellule en cas de phénomène de type emballement thermique. En effet, l'augmentation de la température doit entraîner sa fusion et la fermeture de ses pores empêchant les échanges d'ions lithium entre les électrodes et la circulation de l'électrolyte, donc l'arrêt de la réaction électrochimique. Il doit posséder une grande stabilité mécanique avant et après cette fusion pour garantir la sécurité de la cellule.

Le séparateur est le plus souvent constitué de polypropylène (PP) ou de polyéthylène (PE). Ces éléments peuvent aussi être utilisés en combinaison sous la forme de couches superposées (PP/PE/PP) afin de prévenir les risques de court-circuit lors d'une éventuelle surchauffe, le séparateur est alors de type « shutdown » *[Love, 2011].* Le fonctionnement de ce type de séparateur repose sur la différence de température entre les points de fusion du PE et du PP. Le PE, possédant une température de fusion inférieure à celle du PP, va boucher ses pores empêchant ainsi les ions et l'électrolyte de passer. Le PP, resté intact, permet d'assurer la stabilité mécanique du séparateur.

b) Clinquants

Les clinquants sont des éléments métalliques généralement en aluminium ou en cuivre, soudés sur les bornes de la cellule ou sur les collecteurs de courant. Ils permettent de faire circuler le courant hors de la cellule.

c) Boîtier

Le boîtier sert à assurer l'étanchéité de la cellule vis-à-vis de l'air et de l'humidité extérieure et à maintenir l'électrolyte liquide et ses vapeurs dans la cellule. Il existe différentes géométries et architectures de cellule comme le montre la figure 5.

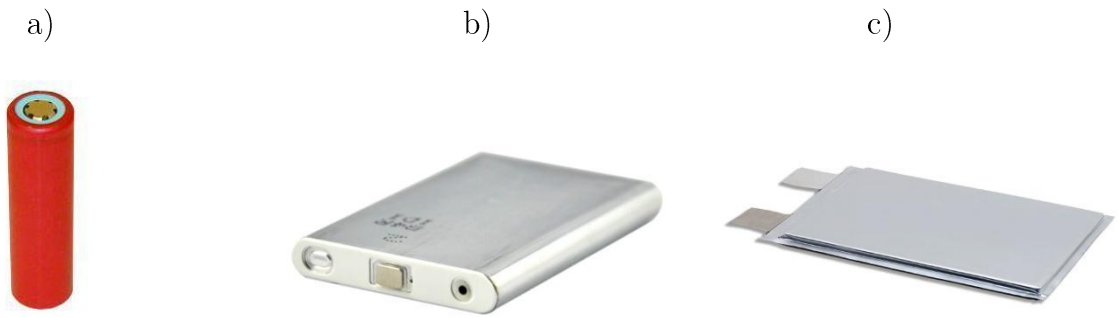


Figure 5 : Différents formats de cellule lithium-ion : (a) cylindrique, (b) prismatique en emballage rigide et (c) prismatique en emballage souple.

Le boîtier des cellules prismatiques ou cylindriques est en aluminium, c'est le pôle négatif de la cellule. Le couvercle de ce boîtier est isolé électriquement de celui-ci, c'est le pôle positif de la cellule.

L'enveloppe de la cellule à emballage souple (appelé « pouch cell ») est un film composite pouvant contenir des couches de polychlorure de vinyle (PVC) ou de polyéthylène (PE) obturables thermiquement, de polyéthylène tetraphtalate (PET) ou autres polyesters pour la rigidité.

3. Sécurité des batteries Li-ion

3.1. Accidents recensés

Les batteries lithium-ion possèdent de très bonnes performances et une longue durée de vie. Pour ces raisons, elles sont amplement utilisées dans de nombreux objets de la vie courante où un niveau maximal de sécurité est requis. Mais cette technologie n'est pas pour autant sans danger. Ainsi, le déconfinement accidentel de ces batteries peut avoir de graves conséquences pour les utilisateurs *[Mankowski, 2016] [Jablow, 2015]* ainsi que pour les fabricants. Les principaux constructeurs consacrent un budget important aux études permettant de mieux sécuriser cette technologie. Plusieurs situations accidentelles ont été répertoriées dans le monde, le tableau 2 recense quelques-unes de ces situations, uniquement dans le secteur du transport.

Tableau 2 : Recensement de quelques accidents de batteries Li-ion ayant eu lieu dans le domaine du transport *[Feng, 2018]*.

Date	Lieu	Evènement
Janvier 2013	Boston, USA	La batterie de l'APU a pris feu et a rempli la cabine d'un Boeing 787 Dreamliner de fumée.
Janvier 2013	Takamatsu, Japon	La batterie principale a pris feu lors du vol d'un Boeing 787 de Yamaguchi-Ube à Tokyo.
Avril 2015	Shenzhen, Chine	Un bus Wuzhou Dragon EV a pris feu pendant sa charge dans un garage.
Septembre 2015	Hangzhou, Chine	La batterie d'un bus hybride électrique a pris feu.
Janvier 2016	Gjerstad, Norvège	Une Tesla Model S a pris feu lors d'une charge rapide à une station « Supercharger»
Juillet 2016	Nanjing, Chine	La batterie d'un bus électrique a pris feu après une forte pluie.

Dans la plupart des accidents recensés, on remarque que le problème majeur est l'inflammabilité du mélange gazeux émanant de la batterie pouvant conduire à des fumées, incendies et/ou des explosions. Dans la majorité des cas, les incidents liés aux

batteries lithium-ion sont sans dommage physique pour les utilisateurs mais donnent lieu à des rappels ou des retraits de produits. Le site de la Consumer Product Safety Commission *[CSPC]* permet de consulter cette liste de rappels, le tableau 3 rend compte de l'ampleur du phénomène.

Tableau 3 : Liste de rappels de produits aux USA d'après *[CSPC]*.

Date	Application de la batterie	Marque	Nombre d'unités rappelées aux USA
Mars 2016	PC portable	Toshiba	91 000
Juin 2016	PC portable	HP	50 000
Septembre 2016	Haut-parleur	Denon	3 400
Janvier 2017	PC portable	Toshiba	83 000
Janvier 2017	PC portable	HP	100 000
Mars 2017	Manette de console de jeux	XBOX	120 000

Il est donc nécessaire d'améliorer la sécurité des batteries lithium-ion pour protéger les utilisateurs et augmenter leur fiabilité, ce qui est aussi un enjeu économique majeur pour certaines entreprises et la filière entière.

3.2. Mécanismes de sécurité dans les batteries commerciales

Les mécanismes de prévention peuvent être appliqués directement à la cellule électrochimique ou être destinés à l'ensemble des cellules constituant la batterie.

- Event : Les soupapes sont les dispositifs les plus communément intégrés aux cellules à emballage rigide (cylindrique ou prismatique) car ces enveloppes sont résistantes à leur extension lors du gonflement de la cellule. L'utilisation de valves de dégazage (évent) va permettre d'éviter une trop grande surpression au sein de la cellule pour écarter les risques d'explosion et/ou de projection.
- Current Interrupt Device (CID) : Au sein de la cellule, un dispositif de protection appelé CID peut être utilisé afin de gérer les phénomènes de

surcharge pouvant survenir. Il agit en ouvrant le circuit de la cellule lorsqu'une augmentation de pression interne se produit.

- Positive Temperature Coefficient (PTC) : C'est un dispositif utilisé pour protéger contre les défauts de surintensité dans les circuits électroniques au niveau de la cellule et de la batterie. C'est une thermistance non linéaire dont la résistance augmente avec la température.
- Battery Management System (BMS) : C'est un système électronique surveillant l'équilibrage au niveau de la charge et de la décharge des cellules composant la batterie et de leurs températures. Il garantit une bonne sécurité ainsi que la longévité de la batterie *[Balakrishan, 2006]*.

3.3. Evaluation du niveau de sécurité d'un dispositif Li-ion par la réalisation d'essais abusifs

L'intégrité d'une batterie peut être endommagée en situation accidentelle, cela peut conduire à une rupture de confinement et à une dispersion gazeuse qui sont à maîtriser pour protéger le public, l'environnement et le matériel. Les dangers occasionnés par les gaz sont la toxicité, la corrosivité, l'inflammabilité et les phénomènes de surpression et d'opacification. La simulation de ces situations est reproduite en laboratoire par des tests normés *[Doughty, 2012][Ruiz, 2018]* qui sont définis selon le type d'agression à simuler et l'application finale de la batterie afin d'étudier son comportement.

Dans l'industrie, ces tests sont effectués de manière systématique afin d'obtenir la validation des produits et, si possible, de faire valoir l'aspect sécuritaire de ceux-ci. On appellera tests abusifs les agressions artificielles appliquées aux cellules. Le tableau 4 dresse quelques exemples des tests abusifs pratiqués selon leurs catégories.

Tableau 4 : Exemples de tests abusifs pratiqués selon leur catégorie.

Thermique	Mécanique	Electrique
Chauffage externe	Impact contre une paroi	Court-circuit externe
Exposition à une flamme	Vibrations à différentes fréquences	Surcharge ou surdécharge
Refroidissement externe	Ecrasement selon les différents axes de la batterie	Court-circuit interne effectué par la perforation d'une pointe métallique conductrice

4. Orientation de la thèse

➢ **Contexte général**

Le développement des batteries lithium-ion résulte d'un compromis entre de nombreux paramètres comme les performances électriques, la longévité, le rapport poids/puissance, l'industriabilité, le coût de fabrication ou encore la sécurité pour l'utilisateur et pour l'environnement. Ce dernier point est actuellement étudié post-développement notamment lors d'essais dits abusifs où les limites d'emploi de l'objet sont recherchées. Garantir la sécurité d'utilisation des batteries lithium-ion, notamment en situation accidentelle représente un enjeu incontournable pour leur déploiement dans des systèmes embarqués (automobile, aviation, bateaux, …). De nombreux essais abusifs (mécaniques, thermiques, électriques), conduisent à l'émanation de gaz dont la quantité et la nature dépendent de la conception du système de stockage électrochimique : nature des matériaux utilisés (électrolytes, notamment) et architecture retenue (organes de sécurité, notamment). L'identification précise et le dosage de la composition des émanations gazeuses, sont des verrous qui restent à lever aujourd'hui pour les batteries Li-ion. Pour répondre aux attentes des utilisateurs finaux et des pouvoirs publics, il convient de mettre en place des essais spécifiques permettant d'accéder à ces données physico-chimiques afin de mieux appréhender la sécurité en modélisant les phénomènes

de formation des émanations gazeuses.

- **Choix du type d'agression et de la cellule d'étude**

Partant de l'expérience du CEA Le Ripault acquise sur plusieurs années d'essais abusifs en tous genres sur de nombreuses cellules et batteries Li-ion, il a été observé que l'agression artificielle de type surcharge électrique présentait un intérêt tout particulier. La principale raison de cet intérêt pour ce type d'agression résulte de l'observation qu'il s'agit de l'un des essais conduisant à l'une des plus fortes réactions de la cellule : forte montée en température, ouverture quasi-systématique de l'enveloppe de la cellule, émission de fumées en grande quantité voire inflammation de ces dernières. Une forte demande, des concepteurs de dispositif de stockage de l'énergie sous forme de batterie Li-ion et d'utilisateurs, sur la nature des gaz ainsi formés et leur origine ont motivé la présente étude portant sur l'effet de ce type d'agression sous l'angle de l'analyse des gaz formés.

L'étude des gaz formés demande de pouvoir disposer de ces gaz sans modification majeure c'est-à-dire en évitant une combustion systématique de ces derniers avant de pouvoir les analyser. Il est donc indispensable de choisir une cellule Li-ion disposant d'une réactivité contenue compatible avec l'analyse des gaz.

Cette orientation d'étude par l'intermédiaire des gaz produits issus de la réaction de cellules Li-ion à réactivité contenue, agressées par une surcharge électrique, sera replacée dans l'état de l'art de la littérature au chapitre 1.

- **Objectifs**

Cette thèse a pour objectif d'alimenter les bases de données expérimentales et théoriques sur le lien agression-émanation gazeuse des batteries Li-ion grâce à l'identification, la quantification et l'établissement des cinétiques d'apparition des espèces gazeuses au cours d'essais abusifs. D'un point de vue économique et sécurité,

une meilleure connaissance des gaz émis permettra, d'une part, d'orienter en amont les choix des matériaux de conception des batteries, et, d'autre part, d'améliorer en aval l'aspect inflammabilité après déconfinement.

- **Plan du manuscrit**

Ce manuscrit s'articule en deux parties. La première partie décrit les essais globaux de type surcharge réalisés sur la cellule d'étude et la seconde partie porte sur les essais par partie mis au point dans le but de comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu.

- **Partie 1** : **Essais abusifs par surcharge de cellules Li-ion**
    - Dans le chapitre 1, un état de l'art portant sur les abus de cellules Li-ion couplés à une analyse de gaz est présenté. Après un bilan des études disponibles portant sur des essais abusifs avec analyse de gaz, les études de type surcharge, quel que soit le type de cellule, et les études portant sur un type de cellule, quel que soit le type d'essai, sont présentées.
    - Le chapitre 2 est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et des protocoles d'analyse mis au point dans le cadre de cette thèse afin de réaliser des tests par surcharge couplés à l'identification et la quantification des gaz émis suite au déconfinement de la cellule d'étude. D'abord, les caractéristiques de la cellule d'étude sont présentées. Puis, le comportement thermo-électrique de la cellule d'étude est décrit. Enfin, les deux dispositifs mis au point dans le cadre de cette thèse : le montage statique avec analyse en fin de tests et le montage continu permettant l'analyse des gaz en continu pendant les tests, sont présentés.

    - Dans le chapitre 3, les résultats (comportement thermo-électrique, identification et quantification des gaz dégagés par la cellule en cours et à la fin de l'abus) sont présentés, discutés et confrontés à la littérature

existante.

- **Partie 2** : **Essais par partie pour la compréhension des mécanismes réactionnels**
    - Dans le chapitre 4, une analyse bibliographique recense les réactions pouvant expliquer la création de gaz au sein de la cellule soumise à des conditions abusives et les études portant sur la dégradation thermique des solvants ou des électrolytes.
    - Dans le chapitre 5, l'étude expérimentale de la dégradation thermique de solvants de la cellule d'étude est exposée. Les résultats de cette étude sont comparés à ceux obtenus lors des essais de surcharge pour évaluer la contribution de la dégradation thermique des solvants dans le dégazage total observé lors de la surcharge.
    - Dans le chapitre 6, l'apport possible de la modélisation, notamment sur l'aspect sécurité après déconfinement est présenté.

Références

[Balakrishan, 2006]: P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 155, (2006), 401-414.

[BCG, 2010]: The Boston Consulting Group, *Batteries for electric cars. Challenges, opportunities, and the outlook to 2020*, (2010).

[CSPC]: United States Consumer Product Safety Commission, *Recall list*, https://www.cpsc.gov/Recalls

[Doughty, 2005]: D.H. Doughty, E.P. Roth, C.C. Crafts, G. Nagasubramanian, G.Henriksen, K. Amine, *Effects on additives on thermal stability of Li ion cells*, Journal of Power Sources, 146, (2005), 116-120.

[Doughty, 2012]: D.H. Doughty, *Vehicle battery safety roadmap guidance*, NREL Report, (2012).

[Feng, 2018]: X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, *Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review*, Energy Storage Materials, 10, (2018), 246-267.

[Goodenough, 2013]: J.B. Goodenough, K.-S. Sung Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*, Journal of the American Chemical Society, 135, (2013), 1167-1176.

[GOUV, 2017] : Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer en charge des relations internationales sur le climat, *Chiffres clés de l'énergie*, Edition 2016, (2017).

[Guibert, 2010] : A. de Guibert,*Les matériaux dans les batteries aujourd'hui et demain,* Colloque Panorama 2010 ifp Energies nouvelles, (2010).

[Gulbinska, 2014]: M. Gulbinska, B. Ravdel, F.J. Puglia, S.H. Cohen, S. Santee, J.S. Gnanaraj, *Lithium-ion battery materials and engineering*, (2014).

[Hess, 2015]: S. Hess, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler, *Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements*, Journal of the Electrochemical Society, 162, 2, (2015), A3084-A3097.

[Jablow, 2015]: L.M. Jablow, R.J. Sexton, *Spontaneous Electronic Cigarette Explosion: A Case Report*, American Journal of Medical Case Reports, 3, No. 4, (2015), 93-94.

[Lamb, 2014]: J. Lamb, C.J. Orendorff, K. Amine, G. Krumdick, Z. Zhang, L. Zhang, A.S. Gozdz, *Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of* $LiFePO_4$, Journal of Power Sources, 247, (2014), 1011-1017.

[Love, 2011]: C.T. Love, *Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators*, Journal of Power Sources, 196, (2011), 2905-2912.

[Mankowski, 2016]: P. J. Mankowski, J. Kanevsky, P. Bakirtzian, S. Cugno, *Cellular phone collateral damage: A review of burns associated with lithium battery powered mobile devices*, Journal of the International Society for Burn Injuries, 42, 4, (2016).

[Mizushima, 1980]: K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 *(O<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density*, Materials Research Bulletin, 15, 6, (1980), 783-789.

[Nitta, 2015]: N. Nitta, F. Wu, J. Tae Lee, G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, Materials Today, 18, (2015).

[Parimalam, 2017]: B.S. Parimalam, A.D. MacIntosh, R. Kadam, B.L. Lucht, *Decomposition Reactions of Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) Components with* $LiPF_6$, The Journal of Physical Chemistry, 121, (2017), 22733-22738.

[Park, 2008]: H. E. Park, C. H. Hong, W. Y. Yoon, *The effect of internal resistance on dendritic growth on lithium metal electrodes in the lithium secondary batteries*, Journal of Power Sources, 178, (2008), 765–768.

[Padhi, 1996]: A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, $LiFePO_4$*: A novel cathode material for rechargeable batteries*, Electrochemical Society Meeting Abstracts, 96-1, (1996), 73.

[Petibon, 2015]: R. Petibon, L.M. Rotermund, J.R. Dahn, *Evaluation of phenyl carbonates as electrolyte additives in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 287, (2015), 184-195.

[Ruiz, 2018]: V. Ruiz, *A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid vehicles,* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, (2018), 1427-1452.

[Shim, 2007]: E-G. Shim, T-H. Nam, J-G. Kim, H-S. Kim, S-I. Moon, *Effects of functionnal electrolyte additives for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 172, (2007), 901-907.

[Tudela Ribes, 1996]: A. Tudela Ribes , P. Beaunier, P. Willmann , D. Lemordant, *Correlation between cycling efficiency and surface morphology of electrodeposited lithium. Effect of fluorinated surface active additives.*, Journal of Power Sources, 58, (1996), 189-195.

[Xu, 2004]: K. Xu, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, Chemical Review, 104, (2004), 4303-4417.

[Zhang, 2006]: S.S. Zhang, *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 162, (2006), 1379-1394.

1ère partie

Essais abusifs de cellules Li-ion

Chapitre I

Etat de l'art

Ce chapitre présente un état de l'art sur les abus de cellules Li-ion couplés à une analyse de gaz. L'objectif est de positionner le choix du type d'agression envisagée et de préciser le choix de la cellule d'étude dans le cadre de cette thèse.

Table des matières

1. Etat de l'art sur les essais abusifs de cellules Li-ion avec analyse de gaz.. 26

2. Critères de choix pour la cellule d'étude et du type d'agression 30

3. Description détaillée de la littérature.....32

3.1. Essais de surcharge avec analyse de gaz 32

3.2. Essais abusifs avec analyse de gaz pratiqués sur des cellules de type LFP 36

4. Conclusion 42

Références.....43

1. Etat de l'art sur les essais abusifs de cellules Li-ion avec analyse de gaz

Afin d'évaluer la pertinence de l'orientation du sujet de thèse vers le suivi des gaz relâchés par une batterie Li-ion découlant d'une agression de type surcharge électrique, une étude bibliographique préliminaire a été effectuée.

Compte tenu de l'étendue de la littérature scientifique portant sur la sécurité des batteries Li-ion, nous nous sommes focalisés uniquement sur les tests abusifs de cellules Li-ion couplés à l'analyse des gaz émis. Le résultat de cette recherche bibliographique est résumé dans le tableau I-1. Les études sont classées par type d'agression et par matériaux constitutifs de la cellule Li-ion. Dans toutes ces études, la nature du sel, lorsqu'elle est indiquée, est du $LiPF_6$. L'anode est toujours à base de carbone.

Tableau I-1 : Synthèse des travaux issus de la littérature. Pour chaque étude, le type de cathode (LCO: $LiCOO_2$, NCA: $LiNiCoAlO_2$, LMO: $LiMn_2O_4$, LFP: $LiFePO_4$, NMC: $LiNiCoMnO_2$, LATP: $LiAlTiPO_4$), la nature et la proportion des solvants (PC: carbonate de propylène, EC: carbonate d'éthylène, DMC: carbonate de diméthyle, EMC: carbonate d'éthyle méthyle et DEC: carbonate de diéthyle), le type d'agression, les gaz identifiés et quantifiés sont indiqués. Les travaux portant sur des essais de surcharge et traitant de cathode LFP sont surlignés en rouge (N.D.: non déterminé).

Référence	Cathode	Solvants (Proportions molaires)	Type d'agression	Gaz analysés	Quanti-fication
[Kumai, 1999]	LCO	PC:EMC: DEC:DMC (5:2:1:1)	Surcharge Surdécharge	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_6 – C_3H_8 – C_3H_6	Oui
[Doughty, 2005]	NCA	EC:EMC + additifs (1:2) EC:PC:EMC + additifs (3:4,5:2)	Thermique	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_5F – C_2H_6 – C_3H_6 – C_3H_8 – Espèces C_4 – H_2	Oui
[Kong, 2005]	LCO LMO LFP	EC:DEC (1,8:1)	Surcharge	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_2 – C_2H_4 – C_2H_5F – C_2H_6 – C_3H_6 – C_3H_8	Non

Référence	Cathode	Solvants (Proportions molaires)	Type d'agression	Gaz de la cellule analysés	Quanti-fication
[Ohsaki, 2005]	LCO	EC:EMC	Surcharge	CO_2 – CO - CH_4 – C_2H_4 – C_2H_6 – H_2	Oui
[Abraham, 2006]	NCA	EC:EMC (1:2)	Thermique	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_5F – C_2H_6 – C_3H_6 – C_3H_8 – H_2 – solvant	Oui
[Li, 2008]	LCO-NMC	EMC:EC:PC (10:9:1)	Surdécharge	CO_2 – CO – CH_4 – C_3H_6	Non
[Roth, 2008]	NCA	EC:EMC (1:2)	Thermique	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_5F – C_2H_6 – C_3H_6 – C_3H_8 – Espèces C_4 – C_5H_{12} – H_2	Oui
[Ribière, 2011]	LMO	EC:DEC:DMC	Thermique	CO_2 – CO – NO – SO_2 – HCl – HF – COV	Oui
[Gachot, 2014]	N.D.	N.D.	N.D.	CO_2 – C_2H_6 – C_2H_5F – C_3H_6O -C_3H_8 – C_3H_7F – $C_4H_8O_2$ - C_4H_{10} – C_4H_{10} – DEC	Non
Golubkov, 2014]	LCO-NMC	DMC:EMC:EC (6:2:1)	Thermique	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_6 – H_2	Oui
	NMC	DMC:EMC:EC:PC (7:1:1:1)			
	LFP	DMC:EMC:EC:PC (4:2:3:1)			
[Larsson, 2014]	LFP	N.D.	Thermique	HF	Oui
[Somande-palli, 2014]	LCO	N.D.	Thermique sur des cellules surchargées	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_6 – C_3H_6 – C_3H_8 – C_4H_8 – C_4H_{10} – n C_4H_{10} – C_4H_8 – C_5H_{12} – n C_5H_{12} – C_6H_6 – C_6H_{14} – C_7H_8 – C_8H_{10} – H_2	Oui
[Fu, 2015]	N.D.	N.D.	Thermique	CO_2 – CO	Oui

Référence	Cathode	Solvants (Proportions molaires)	Type d'agression	Gaz de la cellule analysés	Quanti-fication
[Spinner, 2015]	LCO	DMC:EC:PC	Thermique sur des cellules surchargées	CO_2 – CO – CH_4 – SO_2 – NO	Non
[Golubkov, 2015]	LFP	EC:PC:DMC:EMC (4:2:3:1)	Thermique sur des cellules surchargées	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_6 – H_2	Oui
	NCA	DMC:EMC :EC:MPC (11:1:4:0,25)			
[Yuan, 2015]	NMC	EC:DEC:DMC (1,8:1:1,4)	Surcharge	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_4 – C_2H_6	Non
[Sun(2), 2016]	LCO	N.D.	Thermique sur des cellules surchargées	CO_2 – CO – COS – C_3H_4O – $C_3H_2N_2$ – C_3H_5N – C_3H_6O – C_4H_8O– $C_4H_{11}N$ – C_5H_8 – C_5H_9NO – C_5H_6 – $C_{10}H_8$ – SO_2 –HF – PO_x	Oui
	NCA				
	LMO				
	LFP				
[Zheng, 2016]	LFP	EC:DMC:EMC	Surdécharge	CO – CH_4 – C_2H_2 – C_2H_4 – C_2H_6 – C_3H_8 – H_2	Non
[Lammer, 2017]	NCA	N.D.	Thermique	CO_2 – CO – CH_4 – C_2H_2 – C_2H_4 – C_2H_6 – H_2	Oui
[Larsson, 2017]	LCO	N.D.	Thermique	HF – POF_3	Oui
	LFP				
	NCA				

Plusieurs remarques peuvent être tirées de la lecture de ce tableau :

① <u>A propos des matériaux des cellules Li-ion étudiées</u> :

Il existe une grande variété de matériaux utilisés dans les cellules lithium-ion :

- Les compositions des cathodes rencontrées commercialement sont multiples : LCO ($Li_xCo_yO_2$), NCA ($Li_xNi_yCo_zAl_nO_2$), LMO ($Li_xMn_yO_4$), LFP ($Li_xFe_yP_zO_4$) et NMC ($Li_xNi_yCo_zMn_nO_2$);

- Les carbonates PC (carbonate de propylène), EC (carbonate d'éthylène), DMC (carbonate de diméthyle), EMC (carbonate d'éthyle méthyle) et DEC (carbonate de diéthyle) sont les solvants classiquement utilisés dans la formulation d'électrolytes Li-ion.

② A propos du type de tests abusifs :

- Peu de tests abusifs ont été pratiqués sur des cellules LFP alors que cette chimie est très largement répandue dans le commerce.
- Les données sur les tests thermiques sont les plus nombreux.
- Les tests abusifs de surcharge sont peu répandus.

③ A propos des analyses de gaz :

- Elles sont le plus souvent qualitatives et/ou quantitatives mais partielles (par exemple, les émanations de H_2 ou des vapeurs de solvants sont rarement étudiées).
- Il ne semble pas y avoir d'étude sur l'analyse et la quantification des solvants émis sous forme de vapeurs par une cellule Li-ion.

2. Critères de choix pour la cellule d'étude et du type d'agression

Les critères de choix que nous avons établis sont les suivants :

① La cellule d'étude doit être sécuritaire pour que le risque d'inflammation de l'émanation gazeuse produite par la cellule soit minimisé lors des tests mis en jeu. En effet, l'inflammation de l'émanation a pour conséquence la modification de la nature des gaz issus du déconfinement de la cellule Li-ion. Ainsi, il serait difficile, voire impossible, de connaître les mécanismes réactionnels responsables de la création des gaz au sein de la cellule.

② Le type d'agression choisi doit être relativement peu documenté afin de contribuer à l'alimentation des bases de données expérimentales.

Afin de choisir la cellule d'étude et le type d'agression, nous avons donc dû répondre aux questions suivantes :

1) Parmi les matériaux des cellules commerciales existantes, lesquels sont les plus stables ?

2) Quel type d'agression souffre d'un manque de données expérimentales ?

S'agissant du premier point, l'examen de la littérature montre que la stabilité d'une cellule est souvent définie par la nature de ses électrodes, en particulier, par celle de la cathode *[Inoue, 2017]*. En effet, c'est elle qui conditionne la température d'emballement thermique et la sévérité de l'évènement *[Golubkov, 2014] [Golubkov, 2015]*. Pour éclairer ce dernier aspect, des études portant sur la stabilité thermique de différentes cathodes chargées ou déchargées, associées au même électrolyte, à haute température, ont été réalisées pour simuler leurs réponses dans différentes conditions d'emballement thermique *[Jiang, 2004] [MacNeil, 2002] [Takahashi, 2002] [Chen, 2010]*. La principale conclusion est que la cathode fer-phosphate en contact avec l'électrolyte, se décompose à très haute température par rapport à ses homologues : 500-600°C pour la LFP et 200°C pour la LCO *[MacNeil(2), 2002] [Ong, 2010]*.

Par ailleurs, l'énergie de la liaison covalente phosphore-oxygène est importante au sein de la cathode LFP. Ce caractère diminue sa tendance à relâcher de l'oxygène à haute température pouvant alimenter la combustion *[Li, 2009]*, au contraire des cathodes de type oxyde de métal *[Sharifi-Asl, 2017] [Dahn, 1994]*.

En 2014 et 2015, les études de Golubkov et al. *[Golubkov, 2014][Golubkov, 2015]* ont montré que l'émanation de gaz résultant de l'emballement thermique des cellules LFP est moins importante que ses homologues de type LCO-NMC, NMC et NCA.

En 2016, Liu et al. *[Liu, 2016]* ont montré que la chaleur générée par les défaillances dans les batteries à l'état chargé est plus faible pour les cathodes LFP que pour les cathodes NMC et LCO : 37 kJ par cellule pour les cellules LCO à 100 % d'état de charge (SOC) et 14 kJ par cellule pour les cellules LFP à 100 % SOC. En 2017, l'étude de Yu et al. *[Yu, 2017]* a établi que, parmi trois types de cathode, la cathode délithiée la plus stable thermiquement est la LFP suivie par la LMO et la NMC. Parmi les cathodes disponibles dans le commerce, la cathode LFP est donc la cathode la plus sécuritaire dans le cas d'évènements de type emballement thermique. En outre, la cellule retenue doit être commercialisée, facilement approvisionnable et disposant d'un petit volume compatible avec le bâtiment d'essai du CEA.

S'agissant du second point et comme le montre le tableau I-1, peu de tests de surcharge couplés à une analyse de gaz ont été décrits dans la littérature. C'est donc ce type d'abus qui est le moins documenté dans la littérature.

Ainsi, cette étude bibliographique globale nous a permis de choisir la cellule d'étude et le type d'essai à effectuer. Nous avons donc orienté notre étude vers la mise au point d'un dispositif de test abusif de type surcharge avec analyse quantitative de chaque espèce gazeuse émise. Nous avons choisi d'effectuer ces essais sur une cellule commerciale possédant une cathode de type LFP contenant des carbonates d'ester car ils sont très répandus dans la technologie lithium-ion.

3. Description détaillée de la littérature

Dans les paragraphes suivants, une analyse plus détaillée de la littérature correspondant à des essais avec analyse de gaz :

- de type surcharge, quel que soit le type de cellule,
- sur des cellules de type LFP, quel que soit le type d'essai,

est présentée.

3.1. Essais de surcharge avec analyse de gaz

Lorsqu'il y a une défaillance dans la charge d'une batterie, la tension d'arrêt (*cut-off voltage*) peut dépasser la tension spécifiée par les fabricants, ce qui induit une surcharge de la batterie. Cet évènement peut survenir lorsque la tension de la cellule est incorrectement relevée par le système de contrôle de la charge, lorsque le chargeur est défectueux ou bien encore lorsqu'un chargeur inadéquat est utilisé *[Tobishima, 1999]*. En pratique, la surcharge d'une batterie est un évènement peu fréquent et difficile à détecter mais qui a des conséquences potentiellement sévères *[Hendricks, 2015]*. La surcharge peut être appliquée à différentes vitesses : plus elle est appliquée rapidement, plus la chaleur créée est grande par unité de temps et donc sa dissipation complète devient plus difficile par les effets combinés d'inertie et de conduction ce qui augmente ainsi le risque d'emballement thermique interne *[Saito, 2001]*. Cette vitesse de surcharge est définie par le rythme C. Une surcharge au rythme C veut dire que l'on augmente la charge SOC de la batterie de 100 % (non réversible au-delà de 100%) en 1 h, le rythme 2C signifie que c'est en 30 minutes et le rythme C/2 signifie que c'est en 2 h.

3.1.1. Etude de Kumai et al. (1999) *[Kumai, 1999]*

Cette étude concerne des cellules de type LCO (cathode $LiCoO_2$). L'électrolyte est composé d'un mélange de solvants PC:EMC:DEC:DMC en proportions molaires 5:2:1:1. L'analyse de la production de gaz a été effectuée en conditions normale et de surcharge. Pour ces dernières, 880 cycles à un rythme de 0,2 C (jusqu'à 4,3 V), ce qui représente 5 % de surcharge (105 % SOC), ont été effectués. Les cellules ont été maintenues à 25°C par un dispositif d'échange thermique externe pendant les cycles. Elles n'ont donc pas subi d'emballement thermique. Les gaz issus de ces abus ont été récupérés à la fin des essais par perçage des cellules, l'abus n'ayant pas conduit à leur déconfinement. Ils ont

été analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC), couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour les hydrocarbures et à un détecteur à catharomètre (TCD) pour les gaz inorganiques. Ils ont été identifiés par chromatographie couplée à un spectromètre de masse (MS).

Les principales conclusions de cette étude sont les suivantes :

- la surcharge produit plus de gaz par rapport aux cellules cyclées en conditions normales ;

- le méthane est le principal gaz produit en conditions normales d'utilisation alors que le dioxyde de carbone CO_2 est le principal gaz émis pour les cellules abusées en surcharge (5 % de CO_2 en conditions normales et 75,6 % de CO_2 en conditions surchargées) ;

- le dispositif n'a pas permis d'identifier le dihydrogène.

3.1.2. Etude de Kong et al. (2005) *[Kong, 2005]*

Cette étude porte sur l'analyse de la production de gaz émis par différents types de cellules Li-ion cylindriques LCO ($LiCoO_2$), LMO ($LiMn_2O_4$) et LFP ($LiFePO_4$), à l'état chargé et surchargé à un rythme de 0,2 C. L'électrolyte est composé d'un mélange EC:DEC dans les proportions molaires 1,8:1. Les cellules ne s'étant pas ouvertes pendant les essais, un trou a été percé au sommet de la cellule pour collecter les gaz avec une seringue de 100 µL. Les gaz ont été détectés et identifiés par GC/MS à différentes étapes de la surcharge.

La principale conclusion de cette étude est que la nature des gaz ne change pas entre les tests de charge normale et les tests de surcharge mais que leurs quantités sont plus grandes lors des tests de surcharge. Les principaux gaz identifiés sont le dioxyde de

carbone CO_2, éthane C_2H_6, éthylène C_2H_4, méthane CH_4 et fluoroéthane C_2H_5F.

3.1.3. Etude d'Ohsaki et al. (2005) *[Ohsaki, 2005]*

Dans cette étude, la surcharge de cellules LCO prismatiques d'une capacité de 0,65 Ah et constituées d'un électrolyte $LiPF_6$ 1M avec un mélange d'EC et d'EMC a été étudiée. La surcharge a été effectuée à un rythme de 1C et le comportement thermo-électrique de la cellule pendant celle-ci a été décomposé en plusieurs étapes. A chaque étape de la surcharge, la quantification et l'analyse des gaz produits ont été réalisées par GC. Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- les cellules n'ont pas perdu leur confinement,
- un emballement thermique a été observé,
- la quantité de gaz produits a augmenté fortement à partir de cet emballement thermique,
- à la fin de la surcharge, la quantité de gaz émis représente un volume de 22 mL,
- les gaz mesurés dans la cellule à la fin du test sont, par ordre d'importance : de carbone CO_2, monoxyde de carbone CO, méthane CH_4, dihydrogène H_2, éthane C_2H_6 et éthylène C_2H_4.

3.1.4. Etude de Yuan et al. (2015) *[Yuan, 2015]*

Des cellules à emballage souple de type NMC d'une capacité de 2 Ah, constituées d'un électrolyte EC:DEC:DMC de proportions 1,8:1:1,4, ont été préchargées à 100 % de SOC puis des tests abusifs de surcharge à 1C/12V ont été réalisés sur celles-ci jusqu'à 200 % de SOC. Un thermocouple a été inséré au centre des cellules afin de mesurer la température de cœur de la cellule au cours de la surcharge. Le comportement thermo-électrique de la cellule pendant la surcharge a été décomposé en plusieurs étapes.

Les principaux résultats sont les suivants :

- une différence maximale de 140°C entre l'extérieur (95°C) et le coeur (235°C) de la cellule a été observée à la fin de l'enregistrement du thermocouple (200 % SOC) ;
- l'analyse des gaz a été effectuée, après un prélèvement dans la cellule, par GC/MS aux différents stades de la surcharge. Les résultats sont résumés dans le tableau I-2. Ils montrent que l'augmentation de l'état de charge entraîne une augmentation de la température externe et de la production de CO_2. En revanche, elle implique une réduction des proportions de CO et C_2H_4 dans le dégazage total.

Tableau I-2 : Analyse de gaz à différents stades de la surcharge, résultats issus de *[Yuan, 2015]*.

SOC (%)	Température externe (°C)	CO_2 (%)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)	CH_4 (%)	CO (%)	Autres (%)
170	25	32,2	4,2	0,51	0	45,1	17,99
180	40	39,9	7,9	0,8	0,4	43,3	7,8
190	95	58,4	3,97	0,81	0,53	31,7	4,59

3.1.5. Bilan

Grâce à l'ensemble de ces études traitant de tests de surcharge avec analyse de gaz, les points suivants peuvent être relevés :

- Il existe peu de montages de surcharge permettant, d'une part, la quantification du volume total de déconfinement et, d'autre part, l'analyse de chaque gaz émis par une cellule Li-ion.
- Il existe un manque de données sur les gaz émis par une cellule Li-ion. Le dihydrogène H_2 est souvent absent des analyses. Par exemple, dans la littérature

citée plus haut, cela est vrai pour toutes les études sauf celle d'Ohsaki et al. (2005).

- L'analyse de gaz est toujours effectuée avant le déconfinement des cellules ce qui ne représente pas la plupart des situations accidentelles qui ont été observées.
- La différence de température entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule peut être importante dans un test de surcharge lors d'un phénomène d'emballement thermique.
- Le dioxyde de carbone CO_2 est le principal gaz émis pour les cellules abusées en surcharge.
- La proportion des gaz créés dans les tests de surcharge est très différente selon les cellules abusées : il semblerait donc que la chimie de la cellule joue un rôle prépondérant dans la génération de ces gaz.
- Aucun modèle prédisant l'évolution du gaz au sein d'une cellule surchargée n'a encore été établi.

3.2. Essais abusifs avec analyse de gaz pratiqués sur des cellules de type LFP

3.2.1. Etude de Golubkov et al. (2014) *[Golubkov, 2014]*

Trois types de cellules contenant des électrolytes et des cathodes différentes (LCO/NMC, NMC et LFP) ont été abusées dans un réacteur thermique. Les tests ont été effectués sur des cellules chargées à 100 % de SOC, sous atmosphère inerte d'argon dans le réacteur. L'analyse et la quantification des gaz ont été effectuées après déconfinement des cellules. Le tableau I-3 résume les résultats des analyses de gaz pour les trois types de cellules.

Tableau I-3 : Composition de l'émanation gazeuse des 3 cellules d'étude (en % molaire) dans l'étude de *[Golubkov, 2014]*.

	Proportion molaire (%) dans le cas de la cellule LFP	Proportion molaire (%) dans le cas de la cellule NMC	Proportion molaire (%) dans le cas de la cellule LCO/NMC
CO_2	53,0	41,2	24,9
H_2	30,9	30,8	30,0
CO	4,8	13,0	27,6
C_2H_4	6,8	8,2	7,7
CH_4	4,1	6,8	8,6
C_2H_6	0,3	0	1,2

Les principaux résultats sont les suivants :

- la cellule LFP est celle qui montre un emballement thermique moins prononcé que ses homologues avec une température maximale de surface atteinte de 404°C (678°C pour la cellule NMC et 853°C pour la cellule LCO/NMC).
- La cellule LFP produit plus de dioxyde de carbone CO_2 et moins de monoxyde de carbone CO et de méthane CH_4 que ses homologues. Les quantités de dihydrogène H_2, éthylène C_2H_4 et éthane C_2H_6 produites sont proches pour les trois cellules. L'augmentation de la température conduit à une plus faible proportion de CO_2 alors que celles de CO et CH_4 augmentent.
- Le volume total d'espèces gazeuses émises est la plus faible avec la cellule LFP (environ 1,2L pour la LFP, 2,4L pour la NMC et 4,1L pour la LCO/NMC aux conditions normales de température et de pression).

3.2.2. Etudes de Larsson et al. (2014 et 2017) *[Larsson, 2014] Larsson, 2017]*

Dans ces deux études, des cellules commerciales LFP et LCO à différents états de charge (SOC) ont été abusées thermiquement par un brûleur à propane. Dans ces deux études, l'acide fluorhydrique HF a été quantifié au cours de l'essai par IRTF (Infrarouge à transformée de Fourier) après ouverture des cellules. L'effet de l'ajout de gouttelettes d'eau dans l'atmosphère de la chambre de combustion sur la production de HF a également été étudié dans certains tests. Les résultats ont montré qu'au moment de l'ajout d'eau, la concentration de HF a environ doublé dans l'enceinte d'essai. L'addition de gouttelettes d'eau dans l'environnement de la cellule semble donc augmenter momentanément la quantité de HF produite mais les auteurs ont noté que la quantité totale produite de HF n'est pas modifiée par cet ajout. L'étude a également montré que le changement de SOC de la cellule ne modifie pas la quantité de HF produite.

3.2.3. Etude de Golubkov et al. (2015) *[Golubkov, 2015]*

L'abus thermique a été réalisé par chauffage sous atmosphère inerte grâce à un réacteur thermique. La vitesse de chauffage est de 4°C.min^{-1} dans le cas des cellules LFP et de 2°C.min^{-1} dans le cas des cellules NCA. Un GC/TCD a été utilisé pour analyser les gaz après le déconfinement des cellules. Le tableau I-4 résume les résultats obtenus sur certaines cellules NCA ainsi que sur les cellules LFP abusées à des SOC différents.

Tableau I-4 : Synthèse des résultats sur les cellules LFP et NCA dans l'étude de *[Golubkov, 2015]*.

Cathode	SOC (%)	Température maximale (°C)	Volume de gaz (en mL à P_{atm} et 20°C)	H_2 (%)	CO_2 (%)	CO (%)	CH_4 (%)	C_2H_4 (%)	C_2H_6 (%)
NCA	0	243	1419	0,8	96,6	1	1,3	0,3	0
	25	739	1612	15,5	62,7	5,5	8,7	7,5	0
	50	970	3777	17,5	33,8	39,9	5,2	3,2	0,4
	75	955	5220	24,2	20,8	43,7	7,5	3,3	0,5
	100	904	6563	22,6	19,7	48,9	6,6	2,4	0
	120	929	6755	23,5	20,8	48,7	5,4	1,6	0,9
	127	983	7621	28,8	16,2	46,6	6,4	1,3	0,3
	132	943	6299	25,8	18,9	49,2	4,7	1,4	0
	143	1075	7284	26,2	22	43,4	6,9	1,5	0
LFP	0	251	1322	2,7	93,5	1,8	0,7	0,7	0,7
	25	231	745	7,1	85,3	3,1	1,2	3,1	0,2
	50	283	770	20,8	66,2	4,8	1,6	6,6	0
	75	362	985	21,8	62,6	6,4	1,9	6,3	1
	100	440	770	29,4	48,3	9,1	5,4	7,2	0,5
	115	395	1466	34	52,2	6,4	2,6	4,7	0,1
	130	448	1394	30,1	55,8	7,7	6,4	0	0

A la lecture de ce tableau, on remarque que :

- La sévérité de l'emballement thermique augmente avec l'état de charge car cela augmente la température maximale de l'emballement thermique et la production de gaz.
- Les températures d'emballement thermique et la quantité de gaz produits pour les cellules NCA sont très supérieures par rapport au cas des cellules LFP.
- Le SOC, lorsqu'il est inférieur à 100 %, modifie fortement la proportion des gaz

crées lors de l'abus d'une cellule : le dioxyde de carbone CO_2 est le gaz essentiellement produit à faible SOC et à faible température alors que la proportion de dihydrogène H_2 et de monoxyde de carbone CO augmente avec le SOC et avec la température. Le SOC, lorsqu'il est supérieur ou égal à 100 %, modifie faiblement la proportion des gaz crées.

3.2.4. Etude de Sun et al. (2016) *[Sun(2), 2016]*

Six cellules contenant des cathodes de différente nature (4 cellules cylindriques de type LMO, NMC, LCO et LFP et 2 cellules à emballage souple NMC et LMO) ont été abusées thermiquement, par exposition à une flamme, dans une chambre de combustion en acier. Les composés organiques volatils issus de la combustion (voir tableau I-1) ont été analysés sur les 4 batteries cylindriques, après déconfinement, à différents états de charge : 0 %, 50 %, 100 % et 150 %. Les principaux résultats de cette étude sont les suivants :

- l'état de charge correspondant à 100 % est le plus dangereux en termes de toxicité car c'est celui où les espèces organiques volatiles toxiques sont produites en plus grand nombre et en plus grande quantité ;

- la cellule LFP est celle qui a créé le moins de composés organiques volatils aux 4 états de charge testés ;

- la cellule LFP est celle qui a montré le processus de combustion le moins violent (présence d'une faible flamme alors que les autres cellules ont souvent eu une combustion rapide), elle a donc été désignée comme étant la plus sécuritaire d'un point de vue du risque d'inflammabilité.

3.2.5. Etude de Zheng et al. (2016) *[Zheng, 2016]*

Des cellules à emballage prismatique LFP/graphite d'une capacité de 0,65Ah et contenant un électrolyte 1M $LiPF_6$/EC:DMC:EMC ont été surdéchargées par la réalisation de 110 cycles jusqu'à la tension de 0V. Les cellules ont été maintenues à 25°C pendant la durée de ces cycles. Des analyses de gaz ont été effectuées avec un GC sur des échantillons prélevés au sein de la cellule après ces 110 cycles. L'étude n'a pas donné d'informations sur le volume de gaz créé mais montre que les principaux gaz créés lors de cet essai de surdécharge sont le méthane CH_4 et le dihydrogène H_2 qui représentent, respectivement, 53 % et 36 % du total de l'émanation gazeuse.

3.2.6. Bilan

A partir de ces études traitant de tests abusifs sur des cellules LFP avec analyse de gaz, les points suivants peuvent être relevés :

- Les cellules LFP, face à un évènement de type emballement thermique atteignent des températures maximales relativement faibles par rapport aux autres cellules et produisent moins de gaz.
- Dans la plupart des tests thermiques réalisés sur des cellules LFP, la quantification des gaz émis (hors solvant) est effectuée à la fin du test.
- La température maximale de surface atteinte, la nature, la quantité et les proportions des gaz produits sont peu modifiées lorsque les cellules LFP et NCA sont abusées thermiquement à différents SOC ≥ 100 %.
- La plupart des tests d'abus thermique sont réalisés sous atmosphère inerte.
- L'émanation des cellules LFP sur-déchargées, ne menant pas à l'emballement thermique, est constituée de gaz différents de ceux relevés dans les tests de surcharge ou d'abus thermique sur des cellules LFP.

4. Conclusion

L'état de l'art nous a permis de préciser la nature de la cellule d'étude et de conforter le choix du type d'essai abusif. Ainsi, nous avons retenu une cellule commerciale comportant une cathode LFP pour des raisons de réactivité contenue. L'essai de type « surcharge électrique» présente donc un intérêt supplémentaire à la lumière de la littérature car le manque de données expérimentales est manifeste.

L'analyse de la littérature présentée dans ce chapitre a montré que le lien agression-émanation gazeuse n'a été étudié que par très peu d'auteurs. Ainsi, l'identification précise et le dosage de la composition des émanations gazeuses lors des essais abusifs, revêt un intérêt tout particulier pour les batteries Li-ion.

Références

[Abraham, 2006]: D.P. Abraham, E.P. Roth, R. Kostecki, S. MacLaren, D.H. hty, *Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, 161, (2006), 648 – 657.

[Chen, 2010]: G. Chen, T. J. Richardson, *Thermal instability of Olivine-type $LiMnPO_4$ cathodes*, Journal of Power Sources, 195, (2010), 1221–1224.

[Dahn, 1994]: J.R. Dahn, E.W. Fuller, *Thermal stability of $LixCoO_2$, $LixNiO_2$ and MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells*, Solid State Ionics, 69, (1994), 265-270.

[Doughty, 2005]: D.H. Doughty, E.P. Roth, C.C. Crafts, G. Nagasubramanian, G.Henriksen, K. Amine, *Effects on additives on thermal stability of Li ion cells*, Journal of Power Sources, 146, (2005), 116-120.

[Fu, 2015]: Y. Fu, S. Lu, K. Li, C. Liu, X. Cheng, H. Zhang, *An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter*, Journal of Power Sources, 273, (2015), 216-222.

[Gachot, 2014]: G. Gachot, S. Grugeon, I. Jimenez-Gordon, G.G. Eshetu, S. Boyanov, A. Lecocq, G. Marlair, S. Pilard, S. Laruelle, *Gas chromatography/Fourier transform infrared/ mass spectrometry coupling: a tool for Li-ion battery safety field investigation*, Analytical Methods, 6, (2014), 6120-6124.

[Golubkov, 2014]: A.W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, V. Hacker, *Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes*, RSC Advances, 4, (2014), 3633-3642.

[Golubkov, 2015]: A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A.Thalera, V. Hacker, *Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*, RSC Advances, 5, (2015), 57171.

[Hendricks, 2015] : C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, M. Pecht, *A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 297, (2015), 113-120.

[Inoue, 2017]: T. Inoue, K. Mukai *Roles of positive or negative electrodes in the thermal runaway of lithium-ion batteries: Accelerating rate calorimetry analyses with an all-inclusive microcell*, Electrochemistry Communications, 77, (2017), 28-31.

[Jiang, 2004]: J. Jiang, J.R. Dahn, *ARC studies of the thermal stability of three different cathodes materials: $LiCoO_2$; $Li[Ni_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}]O_2$; and $LiFePO_4$ in $LiPF_6$ and LiBoB EC/DEC electrolytes*, Electrochemistry Communications, 6, (2004), 39-43.

[Kong, 2005]: W. Kong, H. Li, X. Huang, L. Chen, *Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 142, (2005), 285-291.

[Kumai, 1999]: K. Kumai, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, K. Takei, R. Ishikawa, *Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell*, Journal of Power Sources, 81-82, (1999), 715-719.

[Lammer, 2017]: M. Lammer, A. Königseder, V. Hacker, *Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells*, RSC Advances, 7, (2017), 24425-24429.

[Larsson, 2014]: F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, B.-E. Mellander, *Characteristics of lithium-ion batteries during fire test*, Journal of Power Sources, 271 (2014), 414-420.

[Larsson, 2017]: F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, *Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires*, Nature, 7: 10018, (2017).

[Li, 2008]: H.-F. Li, J.-K. Gao, S.-L. Zhang, *Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells*, Chinese Journal of Chemistry, 26, (2008), 1585-1588.

[Li, 2009]: Z. Li, D. Zhang, F. Yang, *Developments of lithium-ion batteries and challenges of $LiFePO_4$ as one promising catode material*, Journal of materials science, 44, 10, (2009), 2435-2443.

[Liu, 2016]: X. Liu, Z. Wu, S. I. Stoliarov, M. Denlinger, A. Masias, K. Snyder *Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery: Impact of cathode composition*, Fire Safety Journal, 85, (2016), 10-22.

[MacNeil, 2002]: 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*, Journal of Power Sources, 108, (2002), 8-14.

[MacNeil(2), 2002]: D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *The reactions of $Li_{0.5}CoO_2$ with nonaqueous solvents at elevated temperatures*, Journal of the Electrochemical Society, 149, 7, (2002), A912-A919.

[Ohsaki, 2005]: T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, *Overcharge reaction of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 146, (2005), 97-100.

[Ong, 2010]: S. P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, *Thermal stabilities of delithiated olivine MPO_4 (M = Fe, Mn) cathodes investigated using first principles calculations*, Electrochemistry Communications, 12, (2010), 427–430.

[Recharge, 2013]: The European Association for Advanced Rechargeable Batteries, *Safety of lithium ion batteries*, (2013), http://www.rechargebatteries.org/wp-content/uploads/2013/07/Li-ion-safety-July-9-2013-Recharge-.pdf.

[Ribière, 2011]: 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 Environmental Science, 5, (2011), 5271-5280.

[Roth, 2008]: E.P. Roth, *Abuse response of 18650 Li-ion Cells with different cathodes using EC:EMC/$LiPF_6$ and EC:PC:DMC/$LiPF_6$ electrolytes*, ECS Transactions, 11, 19, (2008), 19-41.

[Roth, 2012]: E.P. Roth, C.J. Orendorff, *How electrolyte influence battery safety*, The Electrochemical Society, (2012), 45-48.

[Saito, 2001]: Y. Saito, K. Takano, A. Negishi, *Thermal behaviors of lithium ion cells during overcharge*, Journal of Power Sources, 97-98, (2001), 693-696.

[Sharifi-Asl, 2017]: S. Sharifi-Asl, F. A. Soto, A. Nie, Y. Yuan, H. Asayesh-Ardakani, T. Foroozan, V. Yurkiv, B. Song, F. Mashayek, R. F. Klie, K. Amine, J. Lu, P. B. Balbuena, R. Shahbazian-Yassar, *Facet-Dependent Thermal Instability in $LiCoO_2$*, ACS Nano Lett., 17, (2017), 2165−2171.

[Somandepalli, 2014]: V. Somandepalli, K.C. Marr, Q. Horn, *Quantification of Combustion Hazards of Thermal Runaway Failures in Lithium-Ion Batteries*, SAE International Journal of Alternative Powertrains, 3, 1, (2014), 98-104.

[Spinner, 2015]: N.S. Spinner, C.R. Field, M.H. Hammond, B.A. Williams, K.M. Myers, A.L. Lubrano, S.L. Rose-Pehrsson, S.G. Tuttle, *Physical and chemical analysis of lithium-ion battery cell-to-cell failure events inside custom fire chamber*, Journal of Power Sources, 279, (2015), 713-721.

[Sun(2), 2016]: J. Sun, J. Li, T. Zhou, K. Yang, S. Wei, N. Tang, N. Dang, H. Li, X. Qiu, L. Chen, *Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery*, Nano Energy, 27, (2016), 313-319.

[Takahashi, 2002]: M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Reaction behavior of $LiFePO_4$ as a cathode material for rechargeable lithium batteries*, Solid State Ionics, 148, (2002), 283-289.

[Tobishima, 1999]: S. Tobishima, J. Yamaki *A consideration of lithium cell safety*, Journal of Power Sources, 81–82 (1999), 882–886.

[Yu, 2017]: Y. Yu, J. Wang, P. Zhang, J. Zhao, *A detailed thermal study of usual $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiMn_2O_4$ and $LiFePO_4$ cathode materials for lithium ion batteries*, Journal of Energy Storage, 12, (2017), 37-44.

[Yuan, 2015]: Q. F. Yuan, F. Zhao, W. Wang, Y.Zhao, Z. Liang, D. Yan, *Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries*, Electrochimica Acta, 178 (2015), 682–688.

[Zheng, 2016]: Y. Zheng, K. Qian, D. Luo, Y. Li, Q. Lu, B. Li, Y.-B. He, X. Wang, J. Li, F. Kang, *Influence of over-discharge on the lifetime and performance of $LiFePO_4$/graphite batteries*, RSC Advances, 6, (2016), 30474–30483.

Chapitre II

Dispositifs expérimentaux et protocoles d'analyse

Ce chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux et des protocoles d'analyse mis en œuvre dans le cadre de cette thèse en vue de réaliser des tests par surcharge électrique couplés à l'identification et la quantification des gaz émis suite au déconfinement de la cellule d'étude.

Table des matières

1. Description des essais de surcharge.....48

2. Identification et quantification des gaz dégagés par la cellule 49

2.1. Mesures réalisées en fin de test (montage statique).....49

2.2. Mesures réalisées en continu pendant le test abusif (montage continu).....57

3. Conclusion 62

Annexe 1 – Description générale des techniques analytiques.....63

Annexe 2 - Etalonnage de la baie IRTF pour l'EMC 65

Annexe 3 – Validation de l'étalonnage du DMC et de l'EMC.....66

Annexe 4 – Spectres IR des espèces analysées par la baie IR (hors DMC et EMC) ..68

Références.....69

1. Description des essais de surcharge

Lors d'un essai abusif de type surcharge, la cellule est chargée au-delà de son seuil d'usage normal.

Pour suivre la température externe de la cellule, le plastique l'enveloppant est enlevé. Les thermocouples sont disposés à sa surface et sont maintenus par du papier adhésif de type Kapton isolant et résistant aux températures élevées. Les mesures du courant, de la tension de la cellule à ses clinquants et de sa température externe ont été relevées par un enregistreur Yokogawa toutes les 0,1 secondes.

Avant le test de surcharge, la cellule neuve est totalement chargée à un rythme de 1 C (ce qui signifie qu'en 60 minutes le SOC est augmenté d'un facteur de 100 %) jusqu'à atteindre la tension de 3,6 V. Le temps d'attente entre la fin de cette charge et le départ du test abusif induit une baisse de tension de l'ordre de 0,2 V. Les essais se déroulent sous pression atmosphérique, dans l'air ambiant et à la température du bâtiment d'essai (entre 20 et 25°C). La surcharge est appliquée pendant 2 heures par une alimentation électrique de type EA PSI 8032 20 délivrant une tension maximale de 7,2 V ainsi qu'une intensité maximale continue de 5 A (correspondant à un rythme de 2 C, ce qui signifie qu'en 30 minutes le SOC est augmenté d'un facteur de 100 %). Le schéma électrique du test de surcharge est présenté sur la figure II-1.

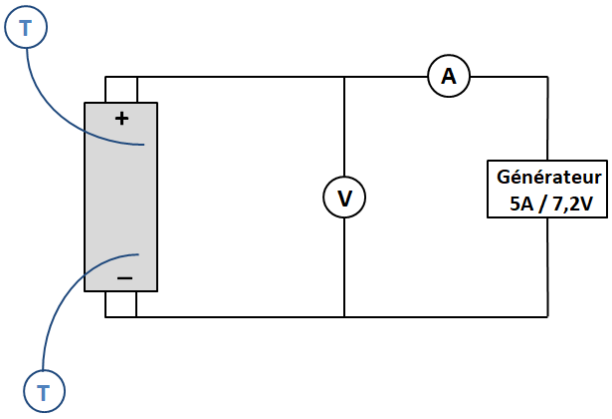


Figure II-1 : Schéma électrique du test de surcharge (les thermocouples sont indiqués par la lettre « T »).

En dehors de l'évolution de la tension et du courant, l'une des premières conséquences observables du test abusif de surcharge est l'augmentation de la température de la cellule Li-ion. La conséquence est la rupture du confinement de la cellule accompagnée d'une libération de gaz.

2. Identification et quantification des gaz dégagés par la cellule

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, l'analyse de gaz couplée à des tests de surcharge est rarement décrite dans les études issues de la littérature. En effet, une des difficultés majeures pour réaliser ces analyses est d'arriver à confiner le montage. Ainsi, la première étape dans la mise en place du protocole d'analyse couplé aux tests de surcharge a été d'aménager une chambre de confinement, étanche mais permettant néanmoins de procéder au test de surcharge. Afin d'identifier et de quantifier les gaz émis par la cellule, nous avons établi deux procédures analytiques : la première est fondée sur le prélèvement d'échantillons à la fin du test abusif (montage dit statique décrit au paragraphe 2.1) et la seconde sur une analyse en continu dans la chambre d'essai (montage dit continu décrit au paragraphe 2.2).

2.1. Mesures réalisées en fin de test (montage statique)

2.1.1. Description du dispositif

Le dispositif expérimental de mesure des gaz en fin de test abusif, schématisé sur la figure II-2, est destiné à obtenir la composition finale des gaz émanant de la cellule lors du test abusif de surcharge normée.

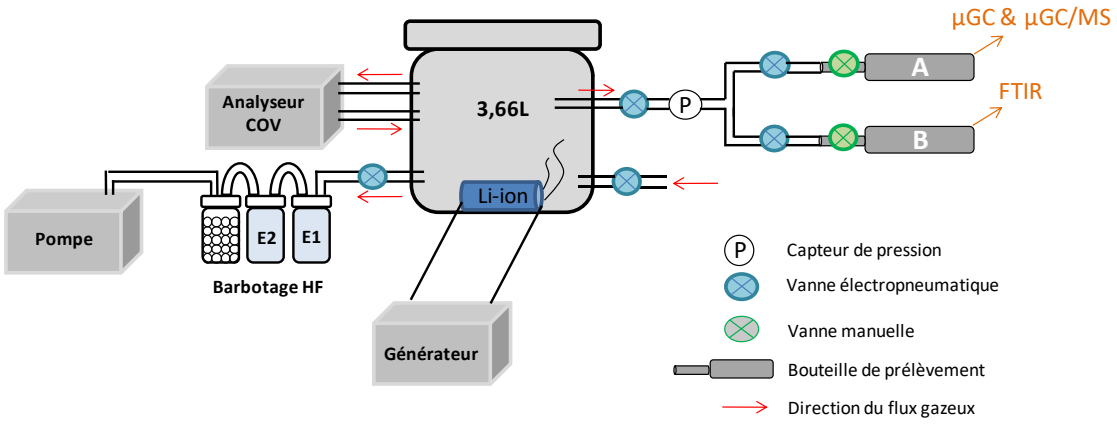


Figure II-2 : Schéma du montage statique d'analyse des gaz lors d'un test de surcharge sur la cellule Li-ion.

La cellule d'étude est maintenue au fond d'une enceinte close d'un volume de 3,66 L, constituée de polypropylène et équipée de plusieurs passages étanches. Avant chaque essai, l'étanchéité de l'enceinte d'essai est validée par injection d'un volume connu d'air par une des connexions de l'enceinte. Un compteur volumétrique relié à un autre passage de l'enceinte permet de vérifier que l'on récupère bien 100 % du volume injecté. L'enceinte est également équipée de câbles d'alimentation reliés aux clinquants de la cellule afin d'appliquer la surcharge. La cellule est instrumentée à sa surface par deux thermocouples de types K, l'un est positionné du côté de la borne négative et l'autre du côté de la borne positive (schématisé sur la Figure II-1). Un troisième thermocouple de type K, destiné à mesurer la température ambiante de l'enceinte close, est disposé au centre de celle-ci (environ 10 cm au-dessus de la cellule). Les tests se déroulent avec un pilotage à distance, sans opérateur présent du début jusqu'à la fin des tests. Les essais sont enregistrés à l'aide de caméras vidéo disposées sous différents angles pour visualiser le comportement de la cellule.

a) Analyseur de composés organiques volatils

Une connexion est dirigée vers un analyseur de composés organiques volatils (COV) de marque RAE disposant d'une pompe interne lui permettant de prélever en continu un échantillon de l'enceinte d'essai et de le ré-injecter après analyse. L'analyseur de COV

possède une plage étendue de détection, allant de 0 à 15 000 ppm grâce à son détecteur à photoionisation (PID). Les analyses sont effectuées à une fréquence de 1 analyse par seconde. Dans notre étude, l'analyseur de COV n'a pas été utilisé pour quantifier l'émanation gazeuse (mélange de composés indiscernables) mais pour identifier avec précision l'instant du déconfinement marqué par la libération de solvants volatils.

b) Bouteilles de prélèvement (A et B)

Un des passages étanches de l'enceinte est relié à deux bouteilles de marque Swagelok, en acier 304L, disposant chacune d'un volume utile de 300 mL, préalablement placées sous vide. Les bouteilles A et B sont équipées de capteurs de pression et sont séparées de l'enceinte d'essai par des vannes électropneumatiques actionnables à distance. Ces vannes sont déclenchées depuis la console de commande pour effectuer le prélèvement d'un échantillon de l'enceinte d'essai au moment voulu.

c) Barbotage HF

Afin de piéger les espèces fluorées, un autre passage de l'enceinte est relié à un système de barbotage composé de trois fioles, disposées en série, avec une pompe en aval actionnable depuis une commande déportée. La première et la seconde (E1 et E2) sont remplies de soude 1M pour pouvoir piéger les espèces fluorées issues principalement due l'acide fluorhydrique HF *[AFNOR]*. La dernière est remplie de gel de silice pour pouvoir adsorber l'humidité des barboteurs, et ainsi, protéger la pompe.

2.1.2. Procédure de prélèvement

Après deux heures d'essai, lorsque l'application de la surcharge est terminée et que la cellule dispose d'un comportement thermo-électrique stable, l'activation des vannes à distance permet de prélever, au même instant, un volume total de 600 mL de gaz dans les deux bouteilles de prélèvement. Les vannes sont refermées lorsque la pression relevée dans les bouteilles est égale à la pression atmosphérique. Après ce prélèvement,

les gaz fluorés sont piégés grâce au barbotage de l'atmosphère de l'enceinte d'essai. Pour ce faire, la pompe est déclenchée à distance et simultanément l'électrovanne est activée, afin de faire pénétrer de l'air externe à l'intérieur du volume clos. Ainsi, la pompe aspire de l'air externe à un débit de 3 $L.min^{-1}$, cet air permet de renouveler celui de l'enceinte d'essai qui transite par les barboteurs. Un volume égal à quinze fois le volume de l'enceinte d'essai transite dans les barboteurs à chaque essai.

2.1.3. Moyens d'analyse

a) Micro-chromatographie gazeuse (µGC)

Un micro-chromatographe gazeux de type VARIAN CP-4900 Micro GC a été utilisé pour effectuer l'analyse des gaz prélevés dans la bouteille A à la fin du test de surcharge. La séparation chromatographique est réalisée sur deux colonnes de type tamis moléculaire MS5A et sur une colonne PLOTQ. La première colonne MS5A est balayée par de l'argon comme gaz vecteur. La seconde colonne MS5A et la colonne PLOTQ sont balayées par de l'hélium comme gaz vecteur. Chaque colonne est équipée d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) permettant de détecter et de quantifier les espèces séparées par celle-ci. Pour injecter un échantillon de gaz dans le micro chromatographe gazeux, l'échantillon doit être en surpression par rapport à la pression atmosphérique. Il faut donc augmenter la pression de la bouteille de prélèvement pour pouvoir l'injecter dans le µGC. Nous avons choisi de diluer par pressurisation la bouteille avec le gaz vecteur propre à chaque colonne : hélium de type Air Liquide Alphagaz 2 pour la première colonne MS5A et la colonne PLOTQ et argon de type Air Liquide Alphagaz 2 pour la seconde colonne MS5A. Afin de permettre la séparation et la quantification de toutes les espèces gazeuses émises par la cellule par les trois colonnes, un protocole analytique a été mis au point. Différentes valeurs de température et de pression ont été testées. En effet, l'augmentation simultanée de ces deux paramètres induit un rapprochement des différents pics, pouvant entraîner une

superposition ou une mauvaise séparation de ceux-ci. Au contraire, une diminution de ces paramètres implique une plus grande séparation des pics mais, si elle est excessive, peut entraîner une modification de l'allure des pics, pouvant devenir non gaussiens et donc non quantifiables. La méthode est donc validée lorsque tous les composants sont identifiés et séparés sur les colonnes d'étude. Le temps de rétrobalayage (ou backflush) des deux colonnes MS5A a été déterminé lorsque la méthode de séparation a été validée. Ce réglage doit permettre de faire passer la totalité des molécules d'intérêts (méthane CH_4 et monoxyde de carbone CO pour cette analyse) dans ces colonnes pendant que les autres composants du mélange sont rétrobalayés afin de préserver l'intégrité de ces colonnes. Les paramètres choisis sont résumés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Protocole analytique mis au point sur le micro GC VARIAN en termes de température et de pression de colonne.

	Colonne MS5A sous hélium	Colonne MS5A sous argon	Colonne PLOTQ sous hélium
Température de la colonne (°C)	80	80	100
Pression de la colonne (kPa)	100	100	150

La quantification par micro chromatographie gazeuse a été réalisée en exploitant le caractère universel du détecteur à conductivité thermique (TCD). En effet, le TCD peut détecter toutes les familles de molécules d'intérêt ayant une différence significative de conductivité thermique avec celle du gaz vecteur. Il fournit un signal électronique proportionnel à la concentration des composants de l'échantillon dans une grande gamme de concentrations. Ainsi, les concentrations des différentes espèces sont liées entre elles par un coefficient de proportionnalité. L'étalonnage a porté sur trois gaz purs : le diazote N_2, le méthane CH_4 et le dihydrogène H_2 afin de disposer de trois

courbes d'étalonnage, une pour chaque colonne chromatographique. Le diazote N_2 a été étalonné sur la colonne MS5A sous gaz vecteur d'hélium He, le méthane CH_4 sur la colonne PLOTQ sous gaz vecteur d'hélium He et sur la colonne MS5A sous gaz vecteur d'hélium He et le dihydrogène H_2 sur la colonne MS5A sous gaz vecteur d'argon Ar. Cette dernière colonne est spécifique au dosage du dihydrogène H_2 car ce gaz a une conductivité très proche de celle de l'hélium (λ(He)= 1,73.10^{-1} Wm^{-1}K^{-1} et $\lambda(H_2)$= 2,03.10^{-1} Wm^{-1}K^{-1} à 80°C déterminés avec Simulis Thermodynamics *[PROSIM]*) ce qui rend invisible les pics de dihydrogène sauf s'il est présent en concentration suffisamment importante. De ce fait, nous avons choisi de quantifier le dihydrogène H_2 sur une colonne du même type mais balayée sous argon Ar qui possède une conductivité thermique éloignée de celle du dihydrogène (λ(Ar)= 2,03.10^{-2} W.m^{-1}.K^{-1} à 80°C *[PROSIM]*) et donnant une réponse proportionnelle au taux d'hydrogène même à basse teneur. A partir de la valeur de la concentration de l'une des espèces étalonnées sur une colonne, il a été possible d'estimer l'ordre de grandeur des concentrations des autres espèces en comparant leurs aires en TCD à celle de l'espèce-étalon après correction de la différence de conductivité lorsqu'elle était connue. Le coefficient de proportionnalité est ajusté pour chaque espèce en fonction de sa différence de conductivité thermique par rapport à l'espèce de référence, étalonnée à la température de l'analyse. Le diazote N_2 est l'espèce de référence pour le dioxygène O_2 et le méthane CH_4 est l'espèce de référence pour le monoxyde de carbone CO sur la colonne MS5A sous gaz vecteur d'hélium. Le méthane CH_4 est l'espèce de référence pour toutes les espèces sur la colonne PLOTQ sous gaz vecteur d'hélium.

Le tableau II-2 montre les conductivités thermiques des espèces quantifiées sur les 3 colonnes.

Tableau II-2 : Conductivité thermique des espèces analysées par le micro GC *[PROSIM].*

	Colonnes MS5A (80°C)	Colonne PLOTQ (100°C)	
Espèce gazeuse	Conductivité thermique x100 à 80°C (W.m.K^{-1})	Conductivité thermique x100 à 100°C (W.m.K^{-1})	Colonne d'analyse (gaz vecteur)
He	17,3	17,9	
CH_4	4,22	4,53	MS5A (He)
N_2	2,93		MS5A (He)
O_2	3,08		MS5A (He)
CO	2,88		MS5A (He)
CO_2		2,24	PLOTQ (He)
C_2H_6		3,20	PLOTQ (He)
CH_3F		1,89	PLOTQ (He)
H_2O		2,44	PLOTQ (He)
C_2H_4		3,03	PLOTQ (He)
CH_3OCH_3		2,50	PLOTQ (He)
Ar	2,03		
H_2	20,3		MS5A (Ar)

Par exemple, pour déterminer le coefficient de proportionnalité qu'il faut appliquer au monoxyde de carbone CO à partir de la valeur de la conductivité thermique du méthane CH_4, à 80°C et sous gaz vecteur d'hélium, le calcul effectué a été le suivant :

$$Coefficient\ de\ proportionnalité\ (80°C) = \frac{\lambda(\mathrm{He}) - \lambda(\mathrm{CO})}{\lambda(\mathrm{He}) - \lambda(\mathrm{CH_4})} = 1{,}10$$

Par ailleurs, la proportion d'un gaz dans une bouteille est considérée comme égale à sa proportion dans le montage entier. Connaissant le volume des bouteilles de prélèvement et de l'enceinte d'essai, la pression ainsi que la proportion d'une espèce dans une bouteille, on peut ainsi calculer le volume de chaque gaz émis par la cellule d'étude.

Les quantifications ont été estimées à partir de gaz étalons de diazote N_2, de méthane CH_4 et d'hydrogène H_2 injectés dans des conditions similaires aux conditions d'analyse

des échantillons issus des tests abusifs.

b) Micro-chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse (µGC/MS)

Pour compléter l'identification des constituants, des analyses ont été effectuées avec un micro-chromatographe gazeux de type SRA connecté à un spectromètre de masse de marque Agilent Technologies. Le spectromètre de masse produit une ionisation des molécules par impact électronique d'énergie 70 eV. La plage de masse étudiée est comprise entre 5 et 150 uma (unité de masse atomique) ou 33 et 150 uma suivant le bruit de fond souhaité. L'acquisition des données a été effectuée avec le logiciel MSD COUPLAGE SRA Data Analysis. L'identification des composés a été réalisée par comparaison entre le spectre de masse obtenu et des spectres de référence issus de la bibliothèque de la National Institute of Standards of Technology (NIST). La majorité des produits a pu être identifiée. Les espèces non identifiées sont celles pour lesquelles le spectre de masse n'était pas suffisamment discernable du bruit de fond.

c) Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour quantifier le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2, un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de marque Bruker Equinox 55 a été utilisé. Les spectres IR ont été enregistrés en transmission avec un détecteur DTGS (Deuterated TriGlycine Sulfate) dans une gamme de 370 cm^{-1} à 5000 cm^{-1} et une résolution de 1 cm^{-1}. Les quantifications ont été estimées à partir de gaz étalons de monoxyde de carbone CO et de dioxyde de carbone CO_2 injectés dans des conditions de pression similaires aux conditions d'analyse des échantillons issus des tests abusifs.

d) Spectrophotométrie d'absorption UV/Vis et dosage par électrode spécifique

Afin de doser les ions fluorures (F^-) piégés dans la soude, deux techniques ont été utilisées : la spectrophotométrie d'absorption UV/Visible et le dosage par électrode spécifique. Ces deux moyens ont été étalonnés avec des solutions de concentrations connues, différentes, préparées à partir d'une solution mère certifiée (Orion de concentration 0,1 M en ions fluorures). Comme les réponses de ces deux moyens peuvent varier avec le temps, l'étalonnage est valable uniquement pour l'analyse d'un essai, il est donc renouvelé avant chaque essai. Afin de quantifier l'acide fluorhydrique, on considère que les ions fluorures piégés dans la soude sont tous issus de l'acide fluorhydrique gazeux. Dans ce cas, on a l'égalité suivante des quantités de matière :

$$n_{F^-} = n_{HF} \qquad \text{(eq. II-1)}$$

2.2. Mesures réalisées en continu pendant le test abusif (montage continu)

2.2.1. Description du dispositif

Le but du montage continu vise, d'une part, à compléter les mesures obtenues avec le montage statique, en ajoutant la quantification des solvants volatils au fur et à mesure de leur dégagement lors de l'essai, et d'autre part, à obtenir les profils de concentration des gaz importants émis par la cellule en fonction du temps, c'est-à-dire pendant le test de surcharge. Le schéma du dispositif est présenté sur la figure II-3.

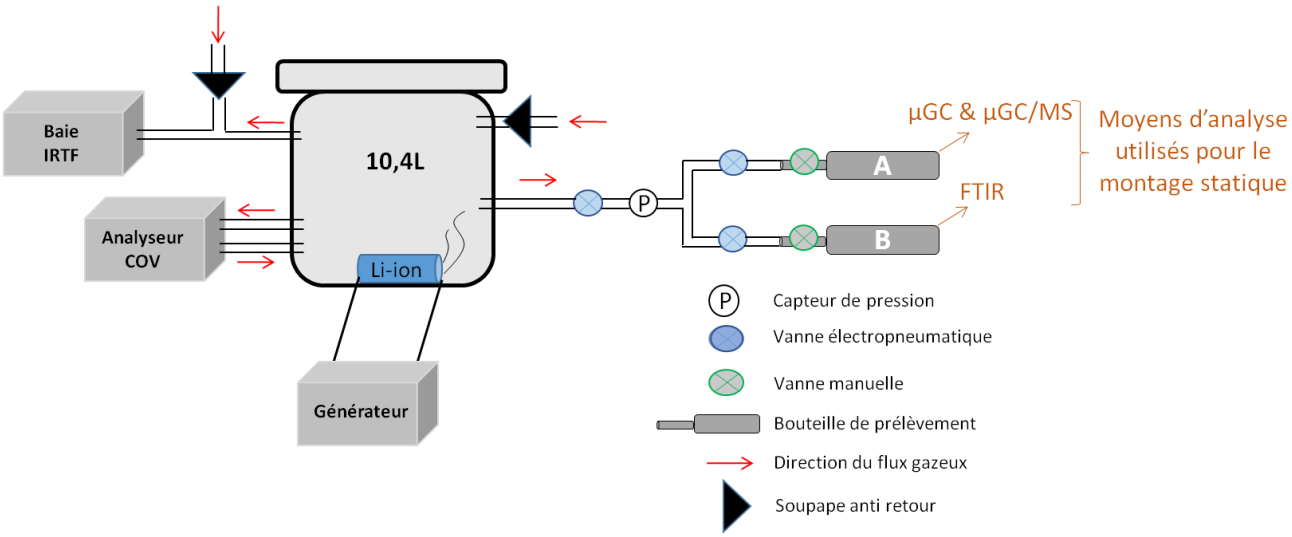


Figure II-3 : Schéma du montage continu d'analyse des gaz lors d'un test de surcharge sur la cellule Li-ion.

2.2.2. Moyens d'analyse

a) Description du moyen d'analyse : Baie IRTF

Une baie d'analyse infrarouge à transformée de Fourier de marque Environnement SA MIR 9000, a été utilisée. La baie IRTF est équipée d'un analyseur IRTF de type Gasmet (dont la cellule a un chemin optique de 2 m) doté d'un détecteur de type tellurure de mercure-cadmium (MCT), refroidi à l'azote liquide (-196°C). La résolution de l'appareil est de 8 cm^{-1} et le temps d'acquisition est de 6 secondes par point. La plage des nombres d'ondes mesurés pour les essais s'étend de 800 à 4200 cm^{-1}. Afin d'éviter la condensation de certaines espèces et pour assurer la compatibilité du moyen à l'analyse de l'acide fluorhydrique HF, la ligne de prélèvement de la baie IRTF, constituée de polytétrafluoroéthylène PTFE, est chauffée à 120°C et la cellule de mesure est chauffée à 180°C. Le débit d'échantillonnage est fixé à 8 $L.min^{-1}$ et circule au travers d'un filtre également chauffé.

b) *Quantification des espèces par la baie IRTF*

La quantification est effectuée à partir des courbes d'étalonnage établies sur chaque molécule d'étude avec le logiciel « Calcmet » de l'analyseur *[Calcmet]* selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l C \quad \text{(eq. II-2)}$$

Avec : *A : absorbance,*

ε : le coefficient d'extinction molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$,

l : la longueur du parcours optique en cm ;

et c : la concentration de l'espèce gazeuse en mol L^{-1}.

Ces courbes ont été réalisées à partir de spectres IR acquis à différentes concentrations et présents dans la base de données du logiciel fournie avec l'appareil (incertitude de concentration de ± 2 %). Un spectre de l'atmosphère ambiante (blanc) est enregistré en tant que spectre de référence avant chaque essai ou manipulation. Les espèces suivies par la baie IRTF peuvent être quantifiées automatiquement si des spectres d'étalonnage sont disponibles dans sa banque de données. Dans le cas contraire, un étalonnage doit être effectué spécifiquement. Cela a été seulement le cas pour le carbonate d'éthyle méthyle EMC. La procédure suivie est présentée en annexe 1.

Les nombreuses espèces émises simultanément lors d'un essai conduisent à un spectre IR comportant une superposition de différentes bandes d'absorption. Les spectres propres au carbonate de diméthyle DMC et au carbonate d'éthyle méthyle EMC sont présentés sur la figure II-4.

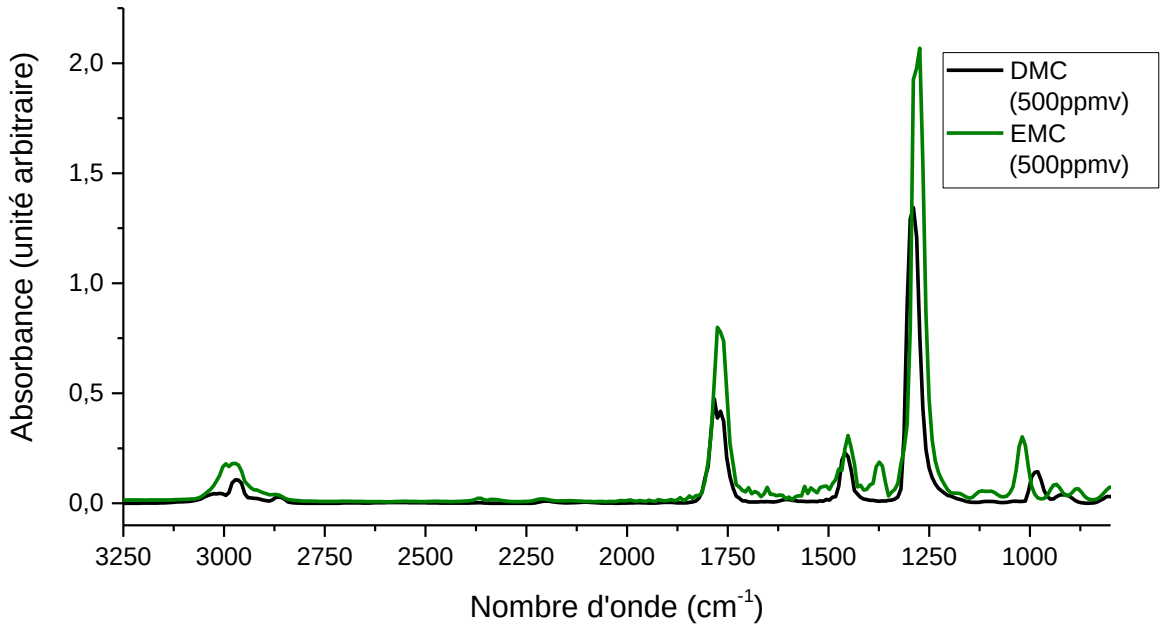


Figure II - 4 : Spectres IR du DMC et de l'EMC de concentration volumique 500 ppmv.

Pour la quantification, le logiciel impose de définir des intervalles de nombre d'onde caractéristiques pour chaque espèce chimique présente (zone d'intégration). L'intervalle doit être suffisamment étendu pour comporter un minimum d'environ 20 points (1 point tous les 8 cm^{-1} soit 160 cm^{-1}). Le tableau II-3 présente les zones d'intégration choisies pour effectuer le suivi de différentes espèces gazeuses analysées par la baie IRTF.

Tableau II-3 : Zones d'intégration choisies pour le suivi des espèces gazeuses par la baie IRTF.

Molécules analysées avec la baie IRTF	Zones d'intégration (cm^{-1})
Dioxyde de carbone (CO_2)	2070-2260 et 3650-3850
Monoxyde de carbone (CO)	1985-2180
Ether diméthylique (CH_3OCH_3)	2550-2980
Formiate de méthyle ($CH_3OC(=O)H$)	2600-3400
Acide fluorhydrique (HF)	3980-4238
Méthane (CH_4)	3010-3270
Carbonate d'éthyle méthyle & carbonate de diméthyle (EMC & DMC)	1320-1460 et 1806-2016
Ethylène (C_2H_4)	1000-1100 et 3060-3220

Pour l'EMC et le DMC, nous avons choisi de considérer des intervalles identiques. Ainsi, l'EMC et le DMC sont intégrés sur une zone où l'on trouve seulement une bande spécifique à l'EMC (de 1320 à 1460 cm^{-1}) et sur une zone comportant une de leur bande commune (de 1806 à 2016 cm^{-1}). La bande spécifique de l'EMC correspond aux vibrations symétriques de déformation du groupe méthyle présentes, selon Socrates *[Socrates, 2001]*, entre 1370 et 1390 cm^{-1}, ses vibrations antisymétriques se trouvent entre 1440 et 1465 cm^{-1}. Dans le cas du DMC, le groupe n'est pas un méthyle mais un groupement méthoxy- du fait de la liaison O-CH_3. Les vibrations symétriques de déformation du groupe méthoxy- se situent entre 1420 et 1460 cm^{-1}, ses vibrations antisymétriques entre 1445 et 1485 cm^{-1}. La bande commune correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=O des esters. Cette bande commune a été choisie car c'est une bande non partagée par les autres gaz majoritaires émanant de la cellule (CO_2, CO, C_2H_4, CH_3OCH_3, CH_4 et $CH_3OC(=O)H$) et car elle est d'intensité faible (absorbance < 0,8). Dans le cas où les deux solvants sont présents dans une analyse, la concentration du DMC est calculée par le logiciel de quantification après soustraction du spectre de l'EMC.

La même démarche a été effectuée pour définir les zones d'intégration de chacune des molécules étudiées. Les spectres IR de ces molécules sont disponibles en annexe 2.

3. Conclusion

Deux dispositifs expérimentaux : montages statique et continu, et les procédures analytiques associées, ont été mis au point dans le but de quantifier les principales espèces gazeuses émanant de la cellule d'étude lors des essais de surcharge. Dans le montage de type statique, l'enceinte est close. L'essai abusif effectué s'apparente à la simulation de ce qui se produirait si la cellule subissait une surcharge dans un environnement confiné. Le confinement de l'atmosphère d'abus provoque la condensation de la majorité des vapeurs de solvants volatils. Ce type d'essai permet de quantifier les espèces gazeuses (hors solvants volatils) émises par la cellule d'étude à la fin du test de surcharge. Dans le montage de type continu, le volume de l'enceinte est continuellement renouvelé par un flux d'air externe. L'analyse infrarouge est effectuée en continu pendant et après l'essai de surcharge. Ces essais s'apparentent ainsi à la simulation d'une surcharge pouvant se produire à l'air libre. Ce type d'essai est utilisé pour quantifier la totalité des solvants volatils et pour suivre l'émanation de molécules importantes visibles en infrarouge.

Annexe 1 – Description générale des techniques analytiques

Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse est une technique non destructive qui permet de séparer différentes molécules d'un mélange gazeux. Ce mélange est introduit, avec un flux de gaz porteur, dans une colonne où les différentes espèces présentes interagissent avec la phase stationnaire. Il s'établit alors un pseudo-équilibre entre la concentration des molécules du soluté dans la phase fixe et dans la phase gazeuse. Les différentes familles chimiques des molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps propre à chaque famille. Ce temps est fonction de l'affinité relative de ces molécules avec la phase stationnaire et la phase mobile. La durée qui s'est écoulée entre le moment d'injection du soluté et le moment où le maximum de concentration du soluté sort de la colonne est appelé temps de rétention. Un détecteur de concentration disposé en sortie de colonne permet d'obtenir un chromatogramme où le temps de rétention du pic renseigne sur la nature de la molécule tandis que son aire est fonction de sa concentration.

Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse quadripolaire est une technique destructive mais très sensible permettant de détecter et d'identifier des molécules d'intérêt par la mesure de leur poids moléculaire en fonction du rapport masse sur charge. Son principe réside dans l'ionisation en phase gazeuse puis la séparation des ions par l'action d'un champ électrique modulé. Le spectromètre de masse permet de filtrer cet ensemble d'ions en fonction de leur rapport m/z dont m représente la masse du composé et z son nombre de charge. Un détecteur va permettre de compter les ions après amplification et donc d'obtenir une mesure du courant ionique. Il existe différents types de détecteurs basés

sur des principes physiques différents, les plus communs sont le cylindre de Faraday, le multiplicateur d'électrons ou encore le multiplicateur de photons. Un système de traitement des données fournit un spectre de masse dont l'ordonnée est fonction de l'intensité du courant ionique et l'abscisse représente les valeurs m/z des différents ions.

Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed Spectroscopy) est une technique non destructive étudiant l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Cette technique permet, via la détection des modes vibrationnels caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers un interféromètre de Michelson où il est modifié avec un jeu de miroirs pour contenir une combinaison de fréquences différentes qui vont illuminer l'échantillon. A chaque fréquence on mesure l'absorption subie par l'échantillon, le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Un traitement par ordinateur est nécessaire pour convertir cet interférogramme en données exploitables. Ce procédé requiert un algorithme commun, la transformation de Fourier. La région située entre 500 et 4200 cm^{-1}, dans le domaine de l'IR moyen, sera particulièrement utilisée dans ce travail, car c'est dans cette région que se produisent les vibrations fondamentales des molécules étudiées.

Annexe 2 - Etalonnage de la baie IRTF pour l'EMC

Préparation de mélanges de concentrations connues en EMC

Méthode : utilisation de sacs de type Tedlar équipés d'un septum pour l'injection du liquide. Injection d'un volume connu d'azote (bouteille Alphagaz 2 d'Air Liquide avec un total d'impuretés inférieur à 1000 ppb) et d'un volume connu d'EMC dans le sac Tedlar, initialement sous vide. Les mélanges d'EMC et d'azote sont préparés dans les sacs Tedlar avec une incertitude de concentration en EMC de ± 3 % de la concentration théorique.

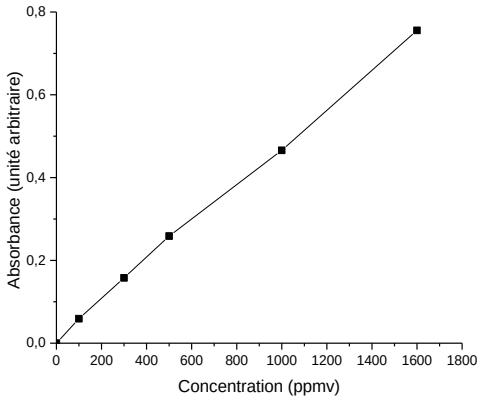
Acquisition des spectres IR de référence par la baie IRTF

La baie IRTF aspire le volume de chacun des sacs et fournit des spectres IR pendant cette aspiration. Un spectre type pour chaque sac a été choisi comme spectre de référence et est assimilé à la concentration d'EMC préparée dans le sac.

Segments d'étalonnage

L'étalonnage est établi à partir des spectres IR acquis aux différentes concentrations d'EMC préparées dans les sacs Tedlar. Le logiciel Calcmet réalise un étalonnage linéaire à partir de ces spectres (loi de Beer-Lambert). Ainsi, un segment est tracé entre chaque absorbance correspondant à une concentration en EMC. La figure suivante montre les cinq segments tracés par le logiciel Calcmet qui sont utilisées pour connaitre la concentration en EMC d'un échantillon inconnu.

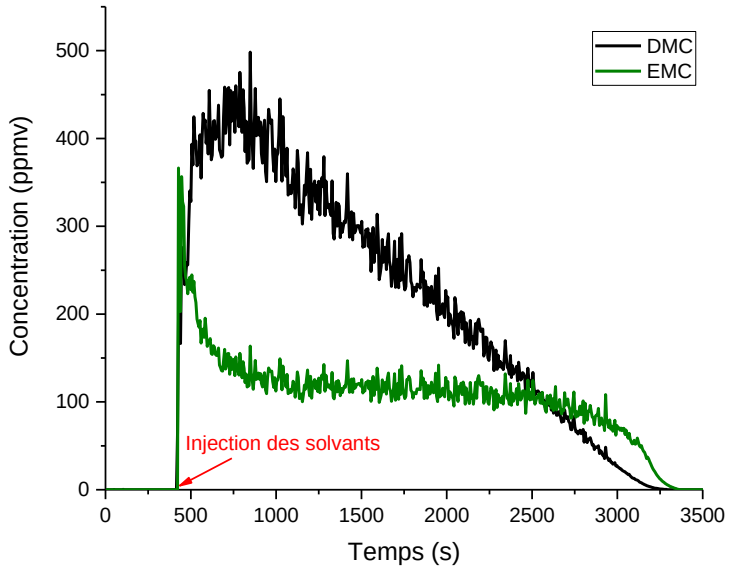
Segments d'étalonnage de l'EMC sur la baie IRTF



Annexe 3 – Validation de l'étalonnage du DMC et de l'EMC

Une vérification permettant de valider les zones de nombres d'ondes choisies pour les molécules de DMC et d'EMC a été réalisée. Dans cette manipulation, la baie IRTF a été connectée à l'enceinte utilisée pour les essais de surcharge et 140 µL de DMC et 86 µL d'EMC ont été injectés dans celle-ci. Les quantités injectées correspondent approximativement au ratio des deux solvants présents dans la cellule d'étude. Cette expérience a été effectuée dans les mêmes conditions atmosphériques que celles des essais de surcharge (air ambiant et pression atmosphérique). Après l'injection simultanée des deux solvants, l'enceinte a été rapidement refermée de façon hermétique. L'atmosphère de l'enceinte d'essai est prélevée par la baie IRTF lors de la manipulation. Les résultats de cette manipulation sont présentés sur la figure suivante, l'arrêt de l'analyse a été effectué lorsque la baie IRTF ne détectait plus ces solvants dans l'enceinte.

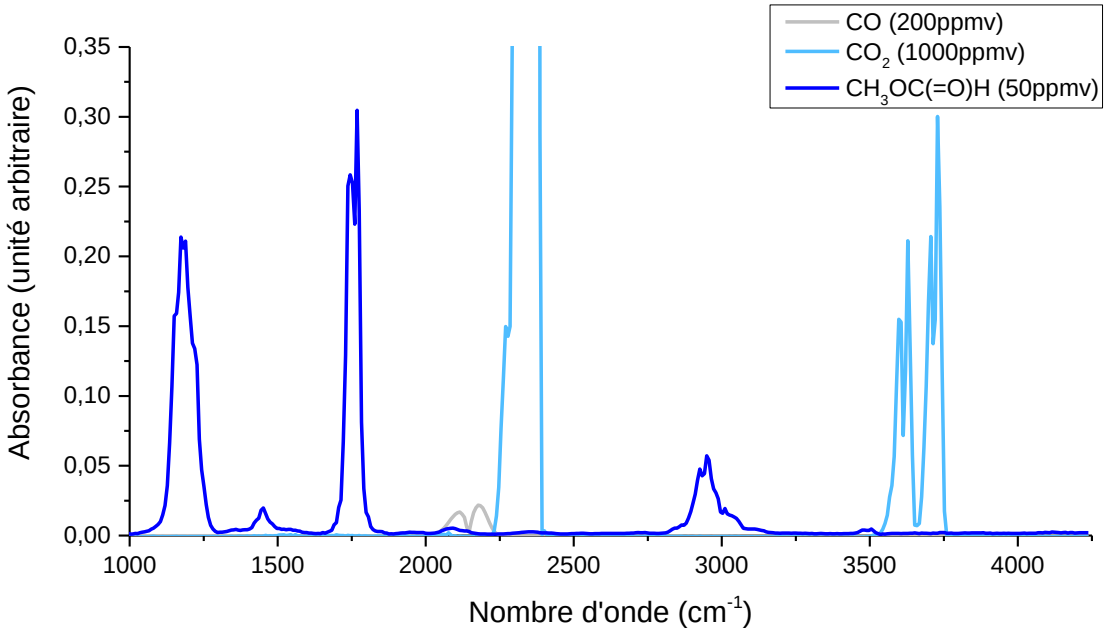
Suivi des courbes IRTF acquises par la baie IR lors de l'injection simultanée de DMC et d'EMC dans l'enceinte d'essai



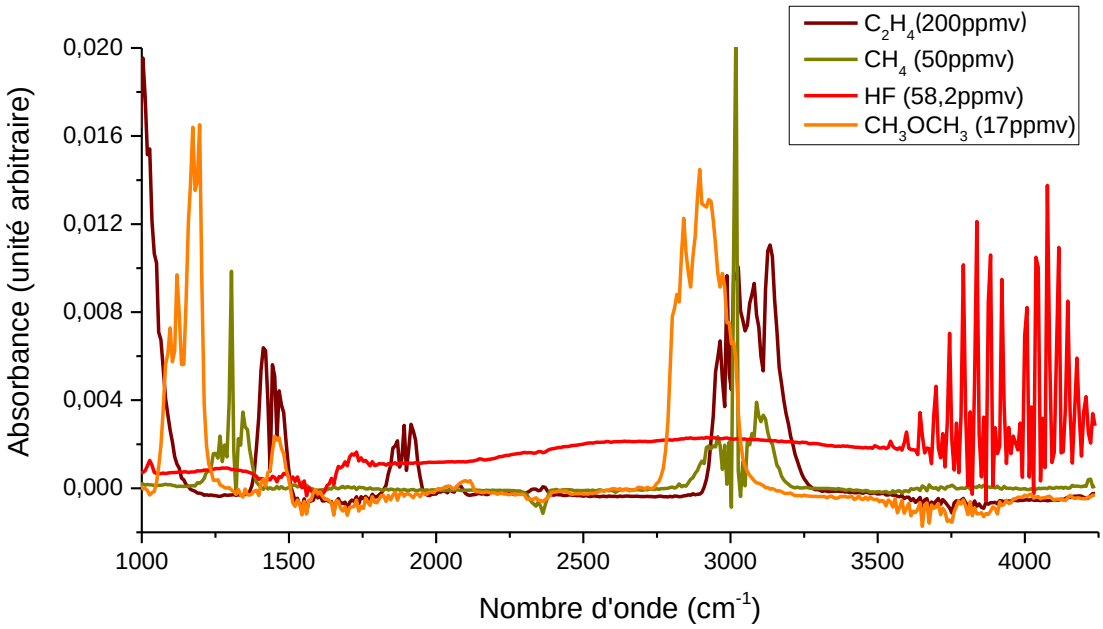
L'intégration des courbes obtenues par la baie IRTF a permis de quantifier le volume de DMC et d'EMC. Ainsi, la baie IRTF a quantifié un volume de DMC injecté (140 µL) à hauteur de 98,4 % et celui d'EMC injecté (86 µL) à hauteur de 100,5 %. Ces résultats permettent de valider les zones de nombres d'ondes choisies pour ces deux molécules.

Annexe 4 – Spectres IR des espèces analysées par la baie IR (hors DMC et EMC)

Spectres IR du monoxyde de carbone CO, du dioxyde de carbone CO_2 et du formiate de méthyle $CH_3C(=O)H$ à différentes concentrations



Spectres IR de l'éthylène C_2H_4, du méthane CH_4, de l'acide fluorhydrique HF et de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 à différentes concentrations



Références

[AFNOR]: Afnor, *NF X 43-304 : Émissions de sources fixes - Mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimée en HF - Méthode manuelle,* (2007).

[Calcmet]: Gasmet, *Calcmet 4040 professional version,* https://www.gasmet.com/products/software/calcmet-professional-version.

[PROSIM]: PROSIM, *Logiciel de calcul thermodynamique et propriétés physique: Simulis Thermodynamics,* http://www.prosim.net/fr/logiciels-simulis-thermodynamics-3.php.

[Socrates, 2001]: G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, Edition Wiley, (2001).

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus lors des essais de surcharge réalisés sur la cellule d'étude.
L'objectif étant de réaliser des analyses quantitatives afin d'établir des liens agressions - émanations, il est d'abord nécessaire de connaître la cellule d'étude et d'en établir un bilan massique. Cet aspect est décrit dans une première partie.
Dans une deuxième partie, le comportement thermo-électrique de la cellule d'étude pendant les tests de surcharge est décrit. L'identification et la quantification des gaz dégagés par la cellule dans les montages statique et continu sont aussi présentées et analysées.
La troisième partie est consacrée à la discussion des résultats et leur confrontation à la littérature.
Notons que les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication au Journal of Power Sources.

Table des matières

1. Caractéristiques de la cellule d'étude.....72

1.1. Description.....72

1.2. Identification des constituants de la cellule.....72

1.3. Bilan massique de la cellule d'étude.....79

2. Résultats et interprétations des essais globaux.....80

2.1. Comportement thermo-électrique de la cellule d'étude 81

2.2. Identification et quantification des gaz dégagés par la cellule d'étude 90

3. Discussion 118

3.1. Comparaison avec d'autres tests de surcharge avec analyse de gaz 118

3.2. Comparaison avec des tests de chauffage externe.....125

3.3. Comparaison avec l'essai au comportement atypique.....132

4. Conclusion 134

Annexe 1 – Analyse DRX des électrodes.....137

Annexe 2 – Quantification par µ-GC lors de l'essai n°3.....138

Annexe 3 – Quantification du CO et du CO_2 par spectroscopie infrarouge.....141

Annexe 4 – Résultats obtenus avec la baie IRTF lors de l'essai n°7.....142

Annexe 5 – Comparaison de la concentration du CO estimée par la baie IRTF et par l'analyse IR en laboratoire.....143

Annexe 6 – Identification du pic PF_3 avec le spectre de masse de l'échantillon 144

Références 145

1. Caractéristiques de la cellule d'étude

1.1. Description

La cellule commerciale Li-ion, dont la photographie est représentée sur la Figure III-1, est de type cylindrique 26650, c'est-à-dire que son diamètre est de 26 mm et sa hauteur est de 65 mm. Les données du constructeur indiquent une capacité électrique nominale de 2,5 Ah et une tension nominale de 3,3 V pour une masse de 75,4 g (sans l'emballage plastique externe).

Figure III-1 : Photographie de la cellule d'étude sans son emballage plastique et avec clinquants.

La cellule est dépourvue des dispositifs de sécurité tels que le CID (Current Interrupt Device) et le PTC (Positive Temperature Coefficient), dispositifs définis dans le paragraphe 3.2 de l'introduction. En revanche, elle possède une soupape d'évent du côté de sa borne négative. Les cellules ont été équipées de clinquants afin de faciliter la préhension des pinces appliquant la surcharge électrique avec le générateur.

1.2. Identification des constituants de la cellule

Afin de connaître la nature et la masse de chaque élément de la cellule, il a été nécessaire de pratiquer différentes analyses, au laboratoire du CEA Le Ripault et en collaboration avec le CEA de Grenoble (LITEN), car ces informations ne sont pas fournies par le constructeur. Le tableau III-1 résume les techniques analytiques utilisées pour quantifier chaque constituant de la cellule ainsi que le lieu d'analyse.

Tableau III-1 : Techniques d'analyse pratiquées sur les éléments de la cellule d'étude pour les quantifier, et lieu de l'analyse.

Elément	Technique d'analyse	Lieu de l'analyse
Anode	DRX	CEA Grenoble (LITEN)
Cathode	DRX	CEA Grenoble (LITEN)
Séparateur	DSC, ATG et IRTF	CEA Le Ripault
Solvants non volatils	GC/IRTF	CEA Grenoble (LITEN)
Solvants volatils	IRTF	CEA Le Ripault

Afin d'identifier et de quantifier chaque constituant de la cellule, une cellule neuve a été complètement déchargée à un rythme de 1C puis démontée soigneusement sous boîte à gants maintenue en atmosphère contrôlée (H_2O et $O_2 < 1$ ppmv). Les différents éléments : l'anode, la cathode, l'emballage et le séparateur ont été rincés à l'acétonitrile et disposés dans un dessiccateur jusqu'à séchage complet. Ils ont ensuite été pesés et mesurés (longueur, largeur et épaisseur).

1.2.1. Nature des électrodes

L'identification des électrodes a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), en comparant les diffractogrammes obtenus à une bibliothèque spectrale de référence. Les résultats sont présentés en annexe 1. Comme attendu selon les données du constructeur, la cellule d'étude possède une cathode LFP dont le matériau actif est le $LiFePO_4$ et une anode constituée de graphite.

1.2.2. Nature du séparateur

Les figures III-2 et III-3 montrent les thermogrammes obtenus respectivement par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et par analyse thermogravimétrique (ATG) d'un échantillon de séparateur. Ces analyses ont été

effectuées en creuset percé, sous atmosphère inerte de diazote N_2 avec une vitesse de chauffage de 10°C.min^{-1}.

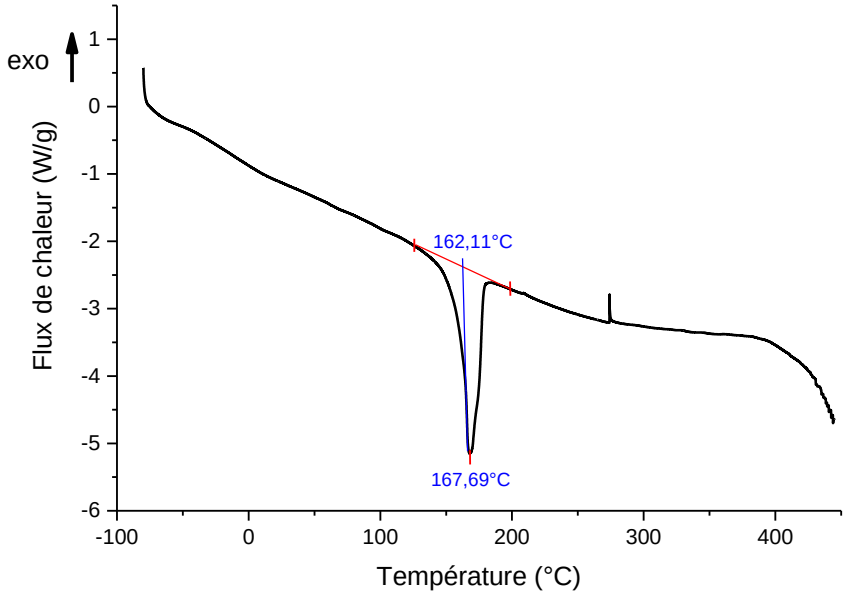


Figure III-2 : Thermogramme de calorimétrie à balayage différentielle DSC d'un échantillon de séparateur sous gaz inerte.

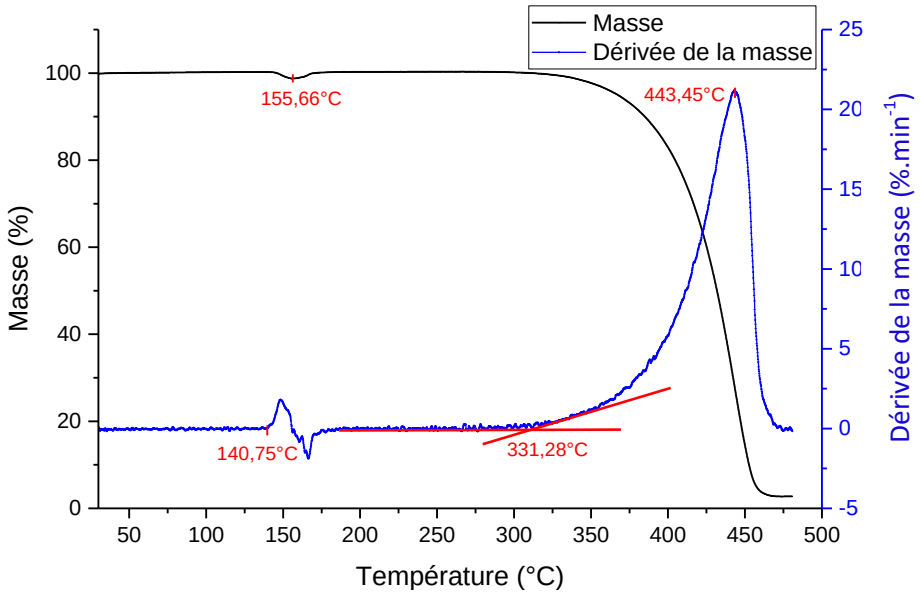


Figure III-3 : Thermogramme d'analyse thermogravimétrique ATG (1er axe des ordonnées - en noir - perte massique en % ; 2nd axe des ordonnées – en bleu – dérivée de la perte de masse en %.min^{-1}) d'un échantillon de séparateur sous gaz inerte.

La figure III-2 montre un pic endothermique débutant à 162,1°C dont le maximum se situe à 167,7°C. Ce phénomène peut correspondre à la température de fusion du

séparateur. Parmi les matériaux de séparateur classiquement utilisés (présentés dans le paragraphe 2.3.3. de l'introduction), cette température de fusion peut correspondre à celle du polypropylène se situant d'après Duval et al. (2004) *[Duval, 2004]* entre 160°C et 170°C. La figure III-3 montre que la décomposition du séparateur provoquant une perte de masse commence à 331,3°C pour atteindre sa vitesse maximale (dérivée du poids maximale) à 443,5°C. Cette plage de température correspond également à la plage de température de décomposition du polypropylène se situant entre 320°C et 400°C selon *[Maier, 1998]*.

La variation de masse de l'échantillon sur la figure III-3 (courbe noire), entre 140°C et 160°C, est attribuée à un artefact car une perte de masse est définitive en analyse ATG. Nous pensons que cette variation de masse est due au mouvement du séparateur lors de sa fusion qui a eu pour effet de faire varier la masse mesurée par la balance de précision utilisée dans l'analyse ATG.

Afin de confirmer la nature chimique du séparateur, une analyse FTIR a été réalisée. La figure III-4 présente le spectre infrarouge obtenu en transmission.

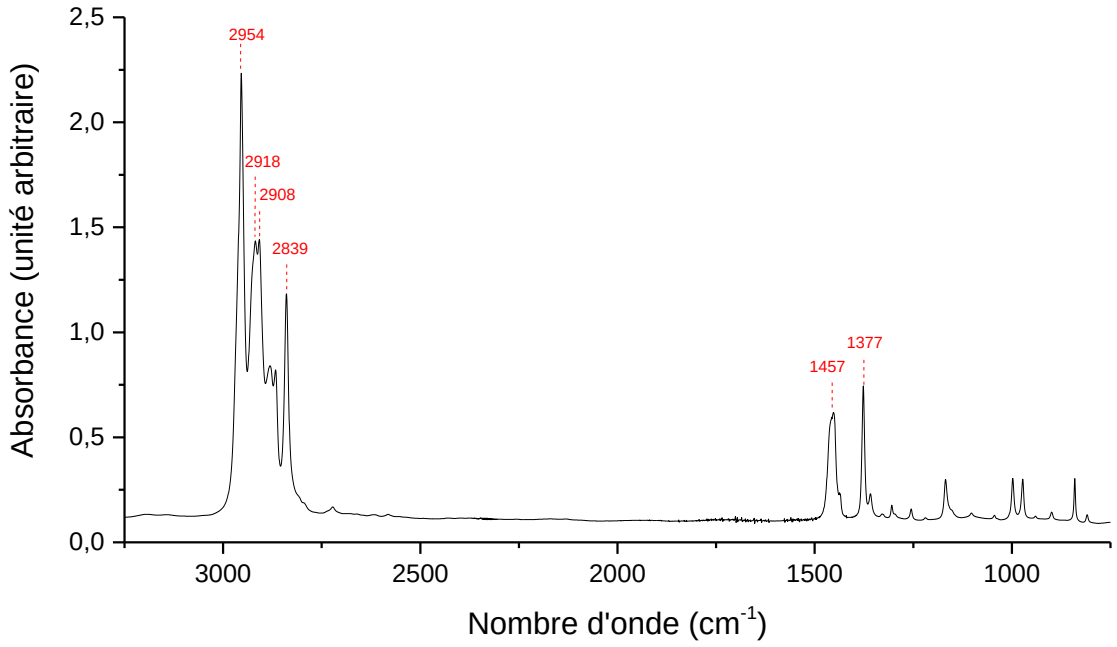


Figure III-4 : Spectre IR (en transmission) du séparateur de la cellule d'étude.

La comparaison du spectre IR avec des spectres de référence présents dans la bibliothèque de données Sadtler *[Sadtler]* a permis d'identifier les bandes d'absorption caractéristiques du polypropylène (dont les nombres d'onde sont indiqués en rouge sur la figure III-4), comme le montre le tableau III-2.

Tableau III-2 : Principales bandes d'absorption, dans le domaine infrarouge, des polypropylènes *[Andreassen, 1999]*.

Fréquence de vibration (cm^{-1})	Attribution des vibrations
1370	Déformation symétrique de CH_3, balancement de CH_2 et déformation de CH et élongation du squelette CC
1460	Déformation asymétrique de CH_3 et déformation de CH_2
2840	Elongation symétrique de CH_2
2907	Elongation de CH
2921	Elongation asymétrique de CH_2
2953	Elongation asymétrique de CH_3

Ces analyses ont donc permis d'identifier la nature du séparateur comme étant du polypropylène. Son épaisseur a été mesurée avec un micromètre, elle est de 20 µm.

1.2.3. Nature des solvants

Afin d'identifier les solvants (volatils et non volatils) contenus dans la cellule d'étude, un morceau du séparateur imbibé d'électrolyte a été prélevé au démontage puis immédiatement plongé dans l'acétonitrile.

Les composés solubles extraits par l'acétonitrile ont été analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. La quantification des solvants non volatils a pu être effectuée. Cette méthode n'a pas permis la quantification des solvants volatils car la durée du prélèvement du séparateur et de son transfert vers l'acétonitrile a provoqué leur évaporation partielle.

Le résultat de l'analyse a permis de montrer que l'électrolyte est quaternaire : il est

composé d'un mélange de 4 solvants comprenant une combinaison de diméthyle carbonate DMC, d'éthyle méthyle carbonate EMC, d'éthylène carbonate EC et de propylène carbonate PC. La proportion massique relative des solvants cycliques est la suivante 78,2 % d'EC et 21,8 % de PC.

Afin de quantifier les solvants volatils, une nouvelle cellule a été désassemblée dans un sac en polyéthylène de marque GLOVE BAG, fermé hermétiquement et introduit dans une boîte à gants sèche et anhydre. Un schéma montrant le principe de ce désassemblage et une photographie illustrant cette manipulation sont présentés sur la figure III-5.

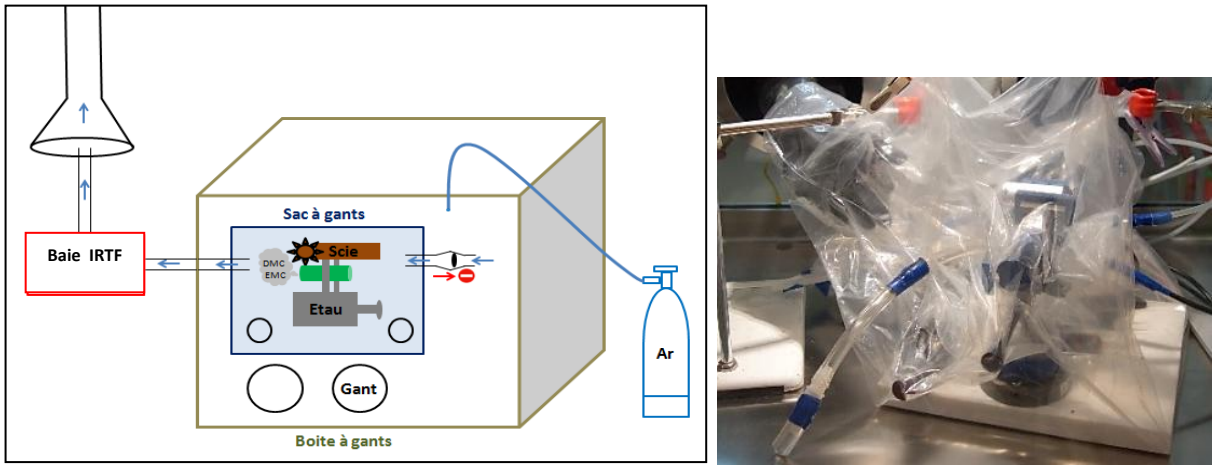


Figure III-5 : Schéma (à gauche) et photographie (à droite) du montage permettant de quantifier les solvants volatils.

Le sac a été relié à la baie IRTF (décrite dans le chapitre II) et l'analyse a été effectuée jusqu'à ce que tous les solvants volatils se soient évaporés. L'intégration des spectres IR en fonction du temps a permis d'accéder à la masse de ces solvants dans la cellule. La figure III-6 montre le suivi de la concentration des solvants volatils en fonction du temps lors du désassemblage de la cellule d'étude.

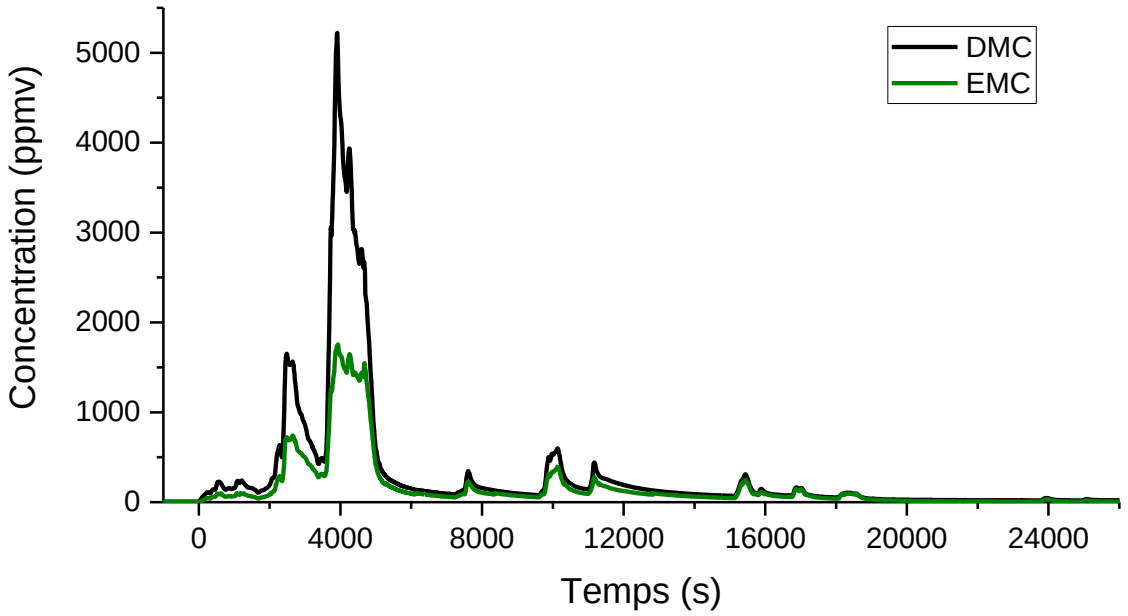


Figure III-6 : Concentration (en ppmv) en fonction du temps (s) permettant le suivi de l'émanation des solvants volatils par la baie IRTF lors de l'ouverture et du désassemblage de la cellule d'étude (en vert : carbonate d'éthyle méthyle EMC, en noir : carbonate de diméthyle DMC).

La figure III-6 montre que l''ouverture de l'emballage de la cellule avec la scie, suivie de l'extraction de ses composants internes, s'est effectuée sur l'intervalle 0 - 3000 s. Vers 3500 s, le bobinot (électrodes + séparateur) a commencé à être déroulé pour vérifier qu'il ne contenait plus de solvants volatils. Un pic de concentration des solvants volatils a alors été observé, indiquant que le bobinot non déroulé emprisonnait encore une grande quantité de solvant volatils. Les pics postérieurs correspondent tous au maniement du bobinot. A environ 15 000 s, le déroulement total du bobinot a été effectué : les deux électrodes et le séparateur ont été séparés et totalement déroulés pour permettre une grande surface de contact avec l'atmosphère de la boîte à gants. Le tableau III-3 présente les proportions massiques des solvants volatils quantifiés lors du démontage de la cellule neuve lorsque le bobinot n'est pas encore déroulé (période de temps : 0 – 3500 s) et lorsqu'il commence à l'être (période de temps : 3500 – 26000 s).

Tableau III-3 : Proportions massiques de DMC et d'EMC quantifiées par la baie IRTF lors du démontage de la cellule neuve dans la boîte à gants.

	Proportion massique de DMC (%)	Proportion massique d'EMC (%)
Bobinot non déroulé (0 – 3500 s)	19,4	18,2
Bobinot déroulé (3500 – 26000 s)	80,6	81,8

On constate que l'ouverture de la cellule, sans dérouler le bobinot, ne permet pas à la totalité des solvants volatils de s'évaporer car une grande quantité (environ 80 %) de ces solvants est encore comprise dans le bobinot.

1.3. Bilan massique de la cellule d'étude

Le tableau III-4 présente la composition de la cellule et son bilan massique. Le sel est supposé être le sel $LiPF_6$ (sel classiquement utilisé dans les batteries commerciales Li-ion) en concentration typique de 1M dans le mélange de solvants *[Nazri, 2003]*.

Tableau III-4: Bilan massique de la cellule d'étude par éléments, en masse (g) et en proportion massique (%).*Autres = mandrin central + éléments en plastique. #$LiPF_6$: déduit par calcul en considérant une concentration de 1M.

Eléments	Masse (g)	Proportion massique (%)
Emballage métallique	8,98	11,9
*Autres	2,20	2,9
Cathode & collecteur Al	27,16	36,0
Anode & collecteur Cu	20,80	27,6
Séparateur	2,21	2,9
DMC	5,40	7,2
EMC	3,38	4,5
EC	2,74	3,6
PC	0,77	1
#$LiPF_6$	1,77	2,4
Cellule complète (avant désassemblage)	75,41	100

La composition molaire du mélange de solvants (DMC : EMC : EC : PC) est, respectivement, de (1,93 : 1,04 : 1 : 0,24).

Cette étude nous a permis de confirmer que la cellule d'étude choisie correspondait bien aux critères de composition chimique recherchée : une cathode LFP avec des solvants de type carbonate classiquement utilisés dans les cellules Li-ion. En outre, grâce à l'établissement du bilan massique initial, des études quantitatives peuvent être envisagées pour interpréter les résultats des essais globaux de surcharge.

2. Résultats et interprétations des essais globaux

Au cours de cette étude, neuf essais de surcharge 2C ont été réalisés sur les cellules d'étude en suivant les protocoles décrits dans le chapitre précédent. Lors de ces expériences, certains essais ont eu un comportement thermo-électrique reproductible dit « typique » et d'autres ont eu un comportement thermo-électrique observé seulement une fois, ils sont dits « atypiques ». Le tableau III-5 résume, pour chaque essai, le comportement observé ainsi que le type de montage d'analyse de gaz réalisé.

Tableau III-5 : Tests de surcharge réalisés et description du comportement (typique ou atypique).

Essai n°	Type de montage d'analyse de gaz	Comportement
1	Statique	Typique
2	Statique	Typique
3	Statique	Typique
4	Continu (étape de développement du montage)	Atypique
5	Continu (étape de développement du montage)	Typique
6	Continu (étape de développement du montage)	Typique
7	Continu	Typique
8	Continu	Typique
9	Continu	Atypique

Comme le montre le tableau III-5, sur les neuf essais, sept essais ont eu un comportement typique (essais n°1, 2, 3, 5, 6, 7 et 8) et deux essais (n°4 et 9) ont eu un comportement atypique.

Dans les essais avec comportement typique, les déconfinements et l'emballement thermique ont été observés sans combustion et sans projection de matière solide et les comportements électriques et thermiques externes de la cellule ont été reproductibles. Parmi les sept essais à comportement typique, les essais n°1 à n°3 ont permis l'analyse des gaz à la fin du test de surcharge (au bout de 2 heures), les essais n°5 et n°6 ont permis de développer le montage continu et les essais n°7 et n°8 ont permis d'effectuer des analyses en continu (pendant et après le test de surcharge).

A partir de l'essai n°7, un système de dilution par de l'air ambiant a été mis en place afin d'obtenir des spectres IR non saturés en absorbance, notamment pour les solvants volatils.

2.1. Comportement thermo-électrique de la cellule d'étude

2.1.1. Essais avec comportement typique

Un exemple de profil thermo-électrique type, correspondant à l'essai n° 8 qui figure parmi les essais avec comportement typique, est présenté sur les figures III-7 et III-8.

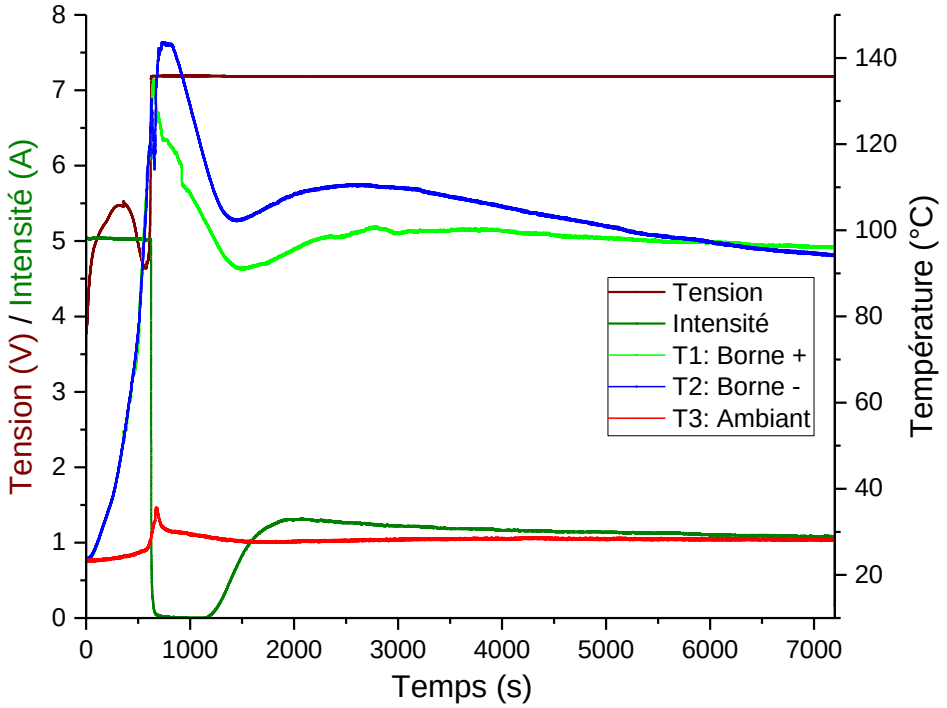


Figure III-7 : Profil type (essai n°8) des essais avec comportement typique observé lors d'une surcharge de type 2C. La tension (en V) et le courant (en A) – axe des ordonnées de gauche – et la température – axe des ordonnées de droite - sont représentés en fonction du temps.

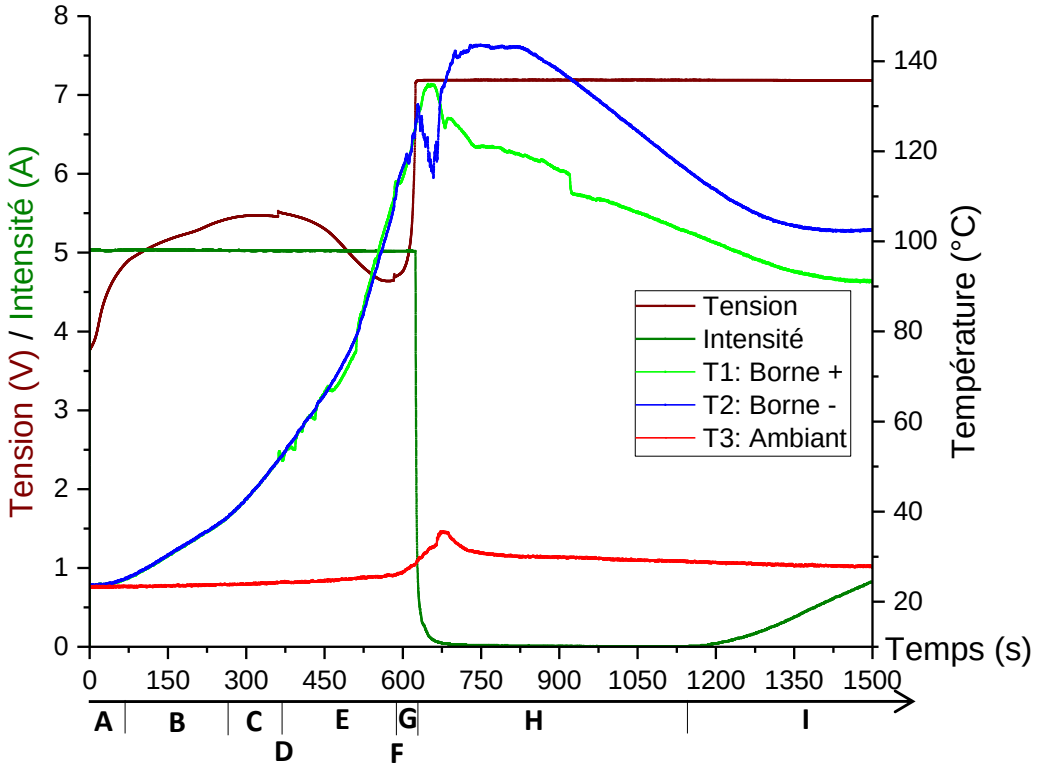


Figure III-8 : Zoom d'intérêt de la figure III-7 (0 – 1500 s). Les différentes étapes (de A à I) sont décrites ci-dessous.

Lors du test de surcharge, une série d'évènements a conduit à l'emballement thermique et au déconfinement de la cellule d'étude. Le test peut être décomposé en plusieurs étapes correspondant à des plages de temps caractéristiques (étapes A à I, voir la figure III-8). Les figures III-9 à III-11 montrent des photographies de la cellule à différentes étapes du test de surcharge : à t = 362 s après le 1er déconfinement, à t = 584 s après le 2nd déconfinement et à la fin du test.

Etape A : de 0 à 60 s

Pendant la 1ère minute de l'application de la surcharge, la tension aux bornes de la cellule augmente de 3,4 à 4,8 V ce qui équivaut à un rythme de 1,4 $V \cdot min^{-1}$. Le courant s'établit à sa valeur maximale imposée de 5 A, il est constant (mode ampérostatique). La température externe de la cellule est égale à la température ambiante de la pièce (25°C).

Etape B : de 60 à 260 s

La tension de la cellule augmente de 4,8 à 5,45 V, à un rythme de 0,14 $V \cdot min^{-1}$. Le courant de 5 A est constant. La température de surface de la cellule augmente à une vitesse d'environ 4,1°$C \cdot min^{-1}$. L'effet Joule est dominant lorsque l'on charge à des courants élevés *[Tobishima, 1999] [Saito, 2001]* car la chaleur libérée est proportionnelle au carré de l'intensité, il est donc supposé être responsable de cette montée en température.

Etape C : de 260 à 362 s

La tension continue d'augmenter puis atteint un plateau à une valeur de 5,5 V au bout de 280 s, le courant est de 5 A. La température externe de la cellule augmente à un rythme de 7,5°$C \cdot min^{-1}$. La présence simultanée d'un plateau en tension et de la montée en température peut indiquer une réaction exothermique d'initiation de la décomposition et de la reformation du film de la SEI (Solid Electrolyte Interphase)

[Yang, 2005] [Chen, 2011].

Etape D : 362 s

Au bout de 362 s (120 % SOC), on observe un léger saut de tension à une valeur de 5,53 V et l'analyseur de COV, connecté à l'enceinte d'essai, signale l'apparition d'une faible concentration en composés organiques volatils. Cet évènement signifie que la pression interne de la cellule a atteint le point de rupture de l'emballage, créant son déconfinement. A la caméra, on observe que l'enveloppe du côté de la borne positive, opposée à l'évent présumé, se soulève légèrement et laisse échapper du liquide (Figure III-9). Dans tous les essais, le premier déconfinement s'est toujours effectué du côté positif.

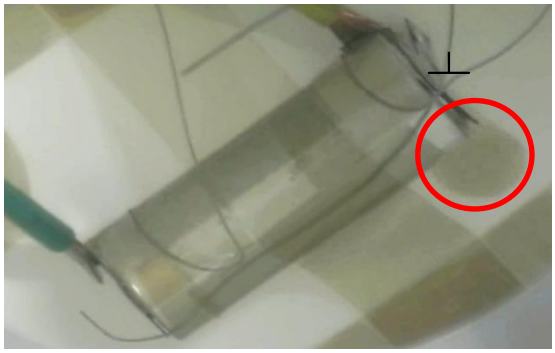


Figure III-9 : Photographie de la cellule après déconfinement à la borne positive (t=362s).

Etape E : de 362 à 584 s

A partir du déconfinement, la tension de la cellule diminue graduellement à une vitesse de 0,33 V·min^{-1} jusqu'à atteindre une valeur de 4,6 V ; le courant de 5 A est constant. Selon Finegan et al. (2016) *[Finegan, 2016]*, la diminution de tension, qui se produit après le premier déconfinement, peut s'expliquer par la chute de la résistance due à l'éjection des gaz formés entre les couches actives du bobinot. A des températures supérieures à 80°C, la SEI devient instable, ce qui peut entraîner la désintercalation chimique du lithium *[Lee, 2004]*. La température de surface de la cellule augmente de 51 à 110°C, à un rythme plus soutenu, i.e. à une vitesse de 15,8°C.min^{-1}.

Le comportement observé pendant les étapes A à E, c'est-à-dire une augmentation de la tension suivie d'un plateau puis une chute de la tension, est très similaire à celui décrit dans différentes études issues de la littérature *[Ohsaki, 2005] [Belov, 2008] [Ye, 2016] [Finegan, 2016]* portant sur des tests de surcharge.

Etape F : 584 s

Un second phénomène de déconfinement apparaît, marqué par le cisaillement total de l'emballage comme le montre la figure III-10.

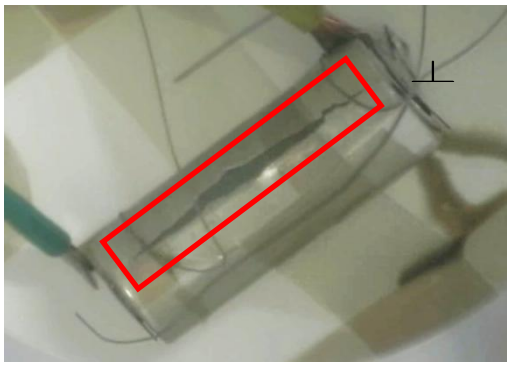


Figure III-10 : Photographie de la cellule montrant le cisaillement total de la batterie (t=584s).

Etape G : de 584 à 625 s

Après ce second déconfinement, de la fumée blanchâtre se dégage continuellement depuis l'ouverture longitudinale de la cellule. La tension augmente alors soudainement et le courant devient nul. L'arrêt de la circulation du courant peut s'expliquer par l'amorçage de la fusion du séparateur entrainant la fermeture de ses pores et bloquant le passage des ions lithium entre les deux électrodes. La température de surface de la cellule augmente à un rythme de 22,4°C·min^{-1}. La température ambiante de l'enceinte d'essai, mesurée par le thermocouple disposé au-dessus de la cellule, augmente de 25,9 à 28,4°C car l'émanation gazeuse réchauffe son atmosphère. On confirme que pour les cellules de types LFP, l'emballement thermique se produit à un état de charge plus

faible par rapport à ses homologues testées dans la littérature *[Belov, 2008] [Belov(2), 2008] [Yuan, 2015] [Ye, 2016]*. Cela montre que les cellules LFP, réputées pour être les plus stables thermiquement, ont la plus faible tolérance à la surcharge par rapport aux cellules avec d'autres natures de cathode comme cela a déjà été rapporté par Doughty *[Doughty, 2012]*.

Etape H : de 625 à 1150 s

Au bout de 625 s (soit pour un SOC de 135 %), le courant ne circule plus au travers de la cellule et la tension atteint la tension maximale délivrée par le générateur (passage en mode potentiostatique). Cela indique que le séparateur en polypropylène bloque les ions lithium car il n'est plus poreux, ce comportement est caractéristique de la fusion du séparateur. Les analyses DSC et ATG sous azote du séparateur (figures III-2 et III-3), présentées précédemment dans ce chapitre, ont montré que ce comportement intervient aux alentours de 155°C. Au moment de la chute du courant, la température de surface est de 125°C, ce qui représente un écart théorique de 30°C entre la température de fusion du séparateur et la température de surface de la cellule. Le séparateur a donc bien joué son rôle sécuritaire d'interrupteur de courant lorsque la température augmente fortement au sein de la cellule.

La température de surface est maximale après la chute de courant (une température de 144°C est atteinte à la borne négative), elle diminue lentement après avoir atteint ce maximum. Ceci montre que le passage du courant est bien la source principale de l'accroissement interne de la température de la cellule du fait de la résistance interne du système.

Le tableau III-6 rassemble les valeurs des températures de surface de la cellule enregistrées au moment de la chute du courant lors des 9 essais de surcharge. Dans ce tableau, la valeur retenue entre les deux températures mesurées aux bornes de la cellule est la température maximale.

Tableau III-6 : Températures maximales de surface de la cellule au moment de la chute de courant lors des 9 essais de surcharge pratiqués.

Essais n°	Température maximale de surface lors de la chute de courant (°C)
1	100
2	125
3	125
4	100
5	115
6	115
7	130
8	125
9	125
Moyenne	117,8 ± 10,6

Etape I : de 1150 à 7200 s

On observe la reprise d'un faible courant qui stabilise la baisse de la température de la cellule et la maintient aux alentours de 100°C. Cette reprise de courant n'est pas observée dans la littérature portant sur des tests de surcharge avec suivi du courant *[Belov(2), 2008] [Ye, 2016] [Larsson(2), 2014]*.

La figure III-11 montre une photographie de la cellule à la fin de l'essai abusif de surcharge (après 7200 s).

Figure III-11 : Photographie de la cellule prise après essai.

2.1.2. Essais avec comportement atypique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, deux essais (n° 4 et n° 9) n'ont pas suivi le comportement thermo-électrique type, décrit au paragraphe précédent. Sur les figures III-12 et III-13, le profil thermo-électrique d'un de ces essais (essai n° 9) est présenté.

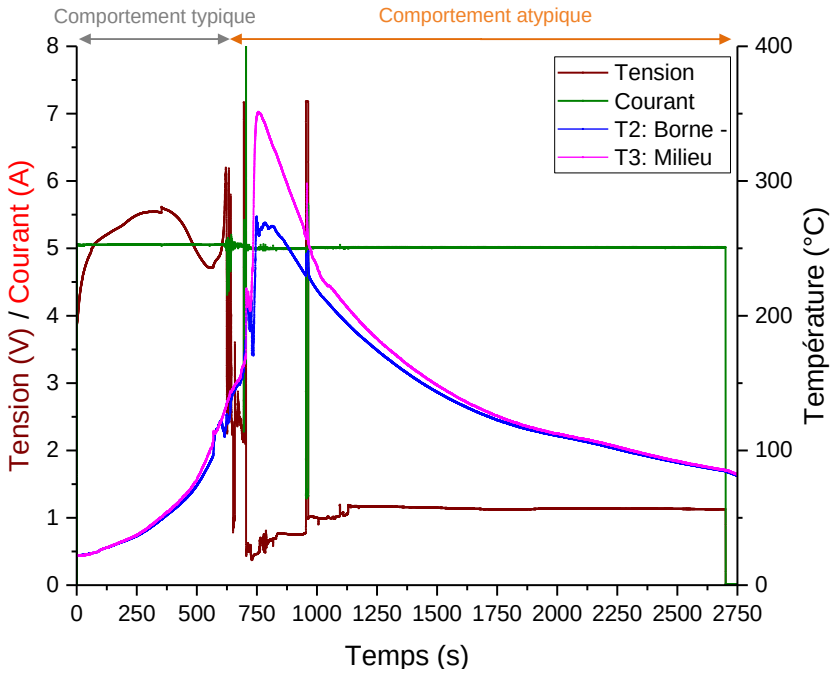


Figure III-12 : Profils de tension (en V), de courant (A) et de température de surface (borne négative et au milieu de l'emballage) de la cellule mesurés lors d'une surcharge de type 2C (essai n°9). Cet essai est atypique.

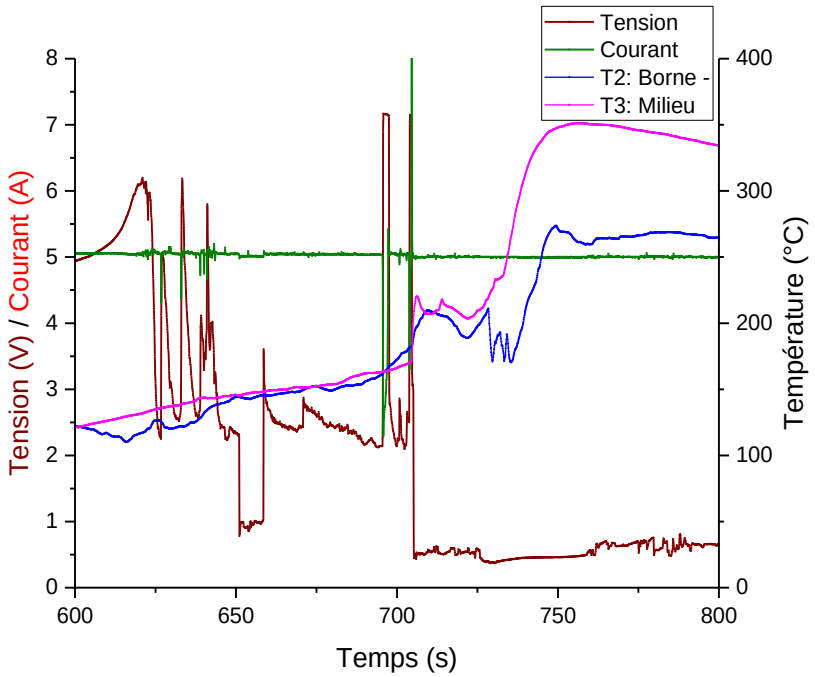


Figure III-13 : Zoom d'intérêt de la figure III-12 (600 – 800 s).

Ces deux figures permettent de constater que :

- la similarité des comportements typiques et atypiques a lieu jusqu'à un temps de 630 s : i) un premier déconfinement est observé au bout de 355 s ; il est marqué par le léger soulèvement de la borne positive et par un saut de tension à 5,61 V ; ii) un deuxième déconfinement a lieu au bout de 565 s : il est possible de l'observer grâce au cisaillement total de la cellule.

- A partir de 630 s, le courant et la tension décroissent rapidement. Comparativement aux essais typiques, le courant reprend quasi immédiatement sa valeur initiale de 5 A au lieu de devenir nul et la tension n'atteint pas la tension délivrée par le générateur. Le séparateur ne joue donc, ici, pas son rôle sécuritaire d'interrupteur de courant, qui circule encore au sein de la cellule et contribue à chauffer cette dernière.

- Entre 630 et 705 s, des sauts de courant et de tension sont observés : ces oscillations correspondent à un état transitoire pouvant s'expliquer par la formation et la destruction de dendrites. En effet, des dendrites peuvent croître à la surface de l'électrode négative lors de la surcharge si les ions lithium s'y réduisent au lieu de s'insérer dans sa structure *[Ecker, 2017]*. Il existe une densité de courant critique au-delà de laquelle ces dendrites peuvent être détruites *[Jana, 2015]*. Si les dendrites croissent, elles peuvent percer le séparateur et toucher l'électrode opposée. Le circuit se ferme alors et un court-circuit se produit avec le passage des électrons par celles-ci. Si ces phénomènes sont locaux et très rapides (durée inférieure à 0,1 s), alors l'enregistreur ne peut pas détecter précisément ces phénomènes.

- Au bout de 690 s, une combustion rapide dans l'enceinte d'essai est observée visuellement à la caméra.

- A partir de 705 s, la température de surface augmente rapidement, la tension se stabilise aux alentours de 1 V et l'intensité atteint 5 A.

Les températures maximales de la surface de la cellule sont atteintes au bout de 750 s avec, notamment, une température de 351,2°C atteinte au milieu de l'emballage.

Après une durée de 750 s, la température de la surface diminue lentement jusqu'à la température ambiante.

- Au bout de 2700 s, la température a diminué jusqu'à 80°C. L'essai a été stoppé en coupant l'alimentation du générateur car la cellule ne semblait plus réactive.

Les deux essais ayant donné lieu à un court-circuit interne, qualifiés d'« atypiques », ont été exclus de l'étude approfondie concernant les émanations gazeuses du fait de la destruction des gaz d'intérêt par combustion. L'étude de ces essais présente néanmoins un intérêt puisque c'est le comportement le plus dangereux observé lors des essais de surcharge réalisés.

2.2. Identification et quantification des gaz dégagés par la cellule d'étude

2.2.1. Montage statique

a) Analyse par micro-chromatographe gazeux (µ-GC)

L'identification et la quantification de la majorité des espèces ont été effectuées à partir des chromatogrammes obtenus après injection de la bouteille A dans les trois colonnes d'analyses du micro-chromatographe gazeux VARIAN CP-4900 décrit au chapitre II.

Les composés analysés par GC-MS ont été identifiés par :

- Injection d'espèces gazeuses de référence (CO_2, H_2, CH_4, CH_3OH, C_2H_5OH) ;
- Comparaison avec les spectres de masse de la base NIST (CO, C_2H_4, C_2H_5F, CH_3OCH_3, $CH_3OC(=O)H$, CH_3F, C_2H_6, C_3H_6) ;
- Comparaison avec les spectres de masse de la base NIST et utilisation de l'outil d'identification automatique de la base NIST (PF_3).

Un exemple de ces chromatogrammes (ceux obtenus lors de l'essai n°3) est présenté sur les figures III-14 à III-16.

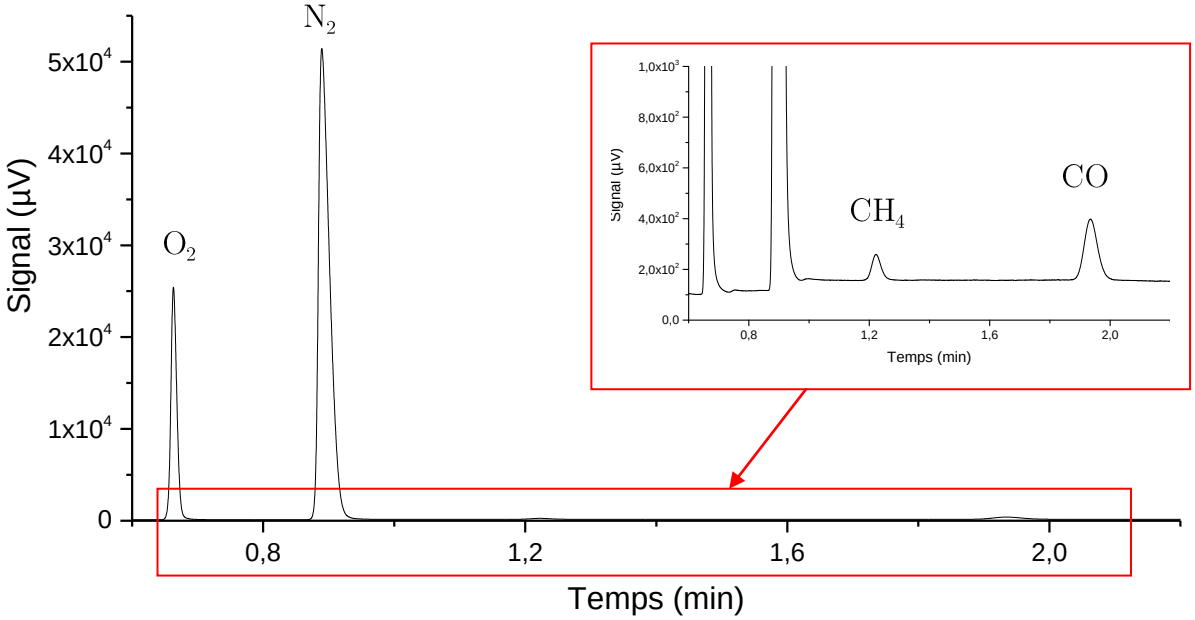


Figure III-14 : Chromatogramme de l'essai n°3 obtenu à partir de la colonne MS5A balayée sous hélium.

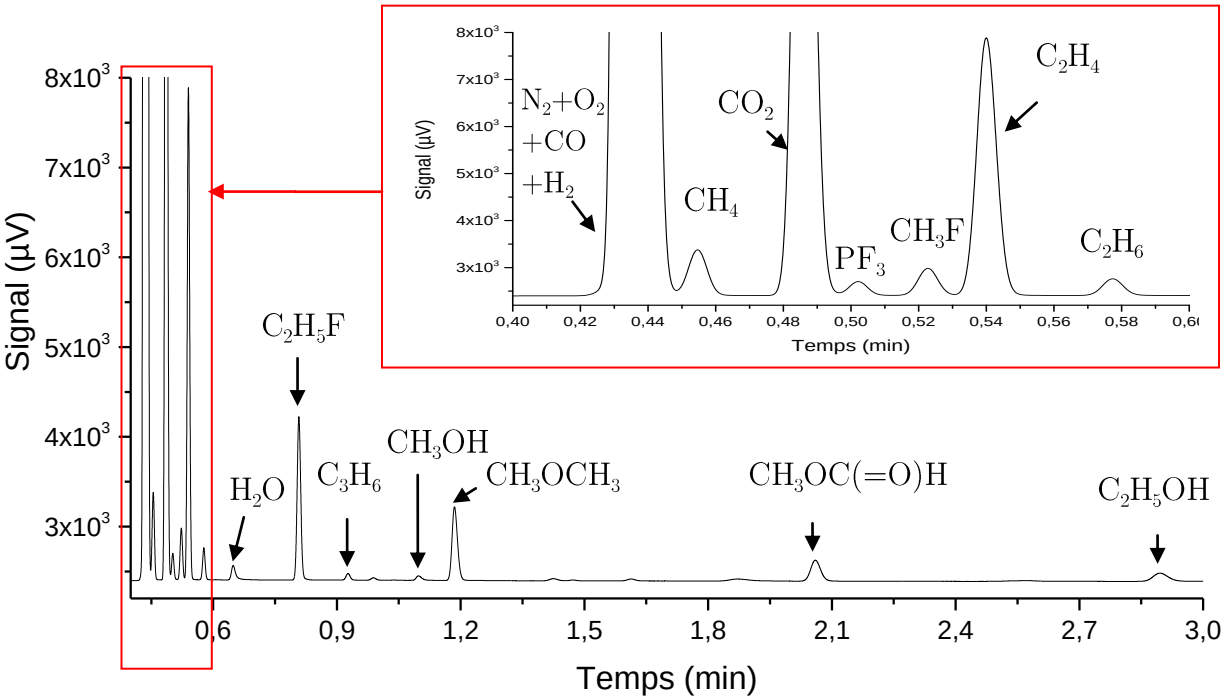


Figure III–15 : Chromatogramme de l'essai n°3 obtenu à partir de la colonne PLOTQ balayée sous hélium.

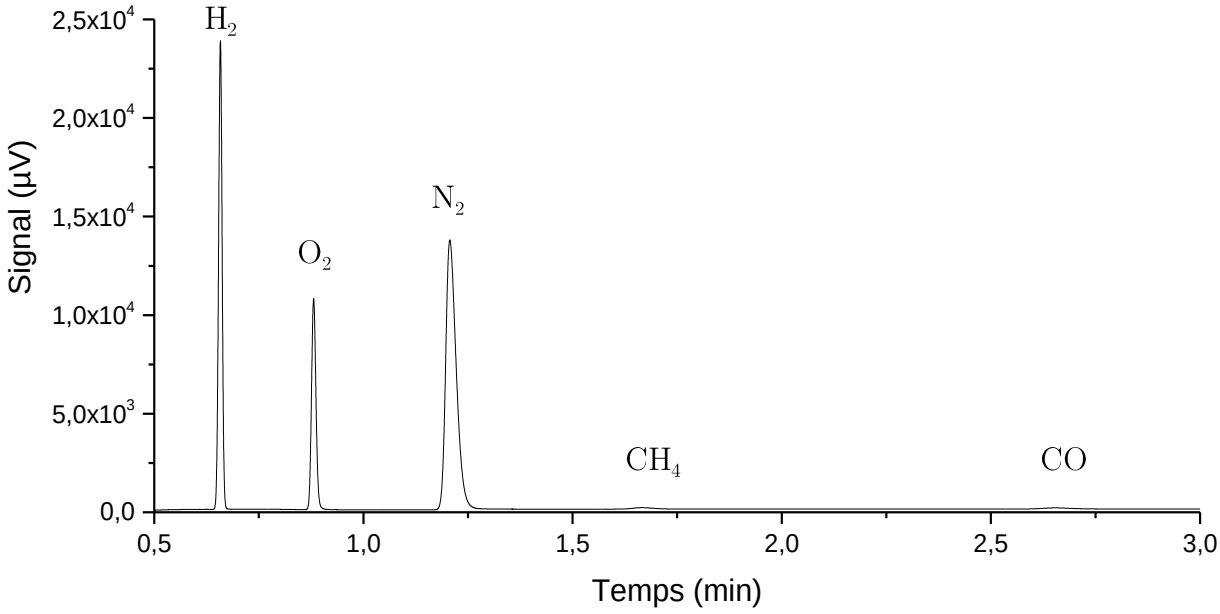


Figure III–16 : Chromatogramme de l'essai n°3 obtenu à partir de la colonne MS5A balayée sous argon.

Grâce à ces chromatogrammes et aux étalonnages réalisés avec le diazote N_2, le méthane CH_4 et le dihydrogène H_2, il est possible de quantifier les espèces identifiées en calculant les aires de chaque pic par intégration. Par ailleurs, les quantifications du CO_2 et du CO ont été effectuées à partir de l'étalonnage réalisé avec le méthane. Nous avons préféré ne pas retenir ces valeurs car nous avons quantifié ces molécules grâce à l'analyseur IRTF, étalonné directement à partir de gaz étalon de CO et CO_2 (voir paragraphe suivant). Les résultats sont présentés dans le tableau III-7. Il est important de remarquer que la somme des fractions volumiques est égale à 92,23 %. Cela est dû au fait que le CO, le CO_2 et les vapeurs de solvant, prélevés par les bouteilles, n'ont pas été quantifiés par le µ-GC. Néanmoins, à partir des proportions volumiques, il est possible de calculer le volume de chacune des espèces identifiées en considérant que ces espèces sont réparties de manière homogène et identique dans l'enceinte d'essai et dans les bouteilles de prélèvement. Le volume total du montage, correspondant au volume de l'enceinte d'essai et au volume des bouteilles de prélèvement, vaut 4,26 L. Le détail des calculs est présenté en annexe 2.

Tableau III–7 : Fraction volumique estimée dans la bouteille (%) et volume de chaque espèce émise (mL) calculé dans les conditions normalisées des espèces gazeuses identifiées et quantifiées (hors CO et CO_2) sur les 3 colonnes d'analyse du µ-GC lors de l'essai n°3.

Espèce gazeuse	Colonne (gaz vecteur)	Fraction volumique estimée dans la bouteille (%)	Volume de chaque espèce émise, en mL, à P_{atm} et 20°C
O_2	MS5A (He)	17,65	
N_2	MS5A (He)	66,7	
CH_4	MS5A (He)	0,25	10,8
PF_3	PLOTQ (He)	0,08	3,5
CH_3F	PLOTQ (He)	0,15	6,5
C_2H_4	PLOTQ (He)	1,67	72,2
C_2H_6	PLOTQ (He)	0,10	4,3
H_2O	PLOTQ (He)	0,11	
C_2H_5F	PLOTQ (He)	0,75	32,4
C_3H_6	PLOTQ (He)	0,05	2,2
CH_3OH	PLOTQ (He)	0,05	2,2
CH_3OCH_3	PLOTQ (He)	0,50	21,6
$CH_3OC(=O)H$	PLOTQ (He)	0,32	13,8
C_2H_5OH	PLOTQ (He)	0,17	7,4
H_2	MS5A (Ar)	3,68	159,1
Total		92,23	336,0

b) Résultats obtenus par spectroscopie infrarouge

Afin de quantifier le monoxyde et le dioxyde de carbone (CO et CO_2), la bouteille de prélèvement B a été analysée par spectroscopie infrarouge. Le spectre IR issu de l'essai n°3 est présenté sur la figure III-17. Les intégrations du CO_2 et du CO ont été effectuées grâce au logiciel de traitement de l'analyseur IR (logiciel OPUS *[OPUS]*) sur l'aire des bandes d'absorption, dans des zones définies manuellement. Pour le CO_2, cette zone s'étend de 625 à 705 cm^{-1} (vibrations de déformation d'angle dans le plan) et pour le CO de 2060 à 2220 cm^{-1} (vibrations d'élongations). Les zones choisies sont celles où les contributions principales du spectre du CO et du CO_2 ont été observées.

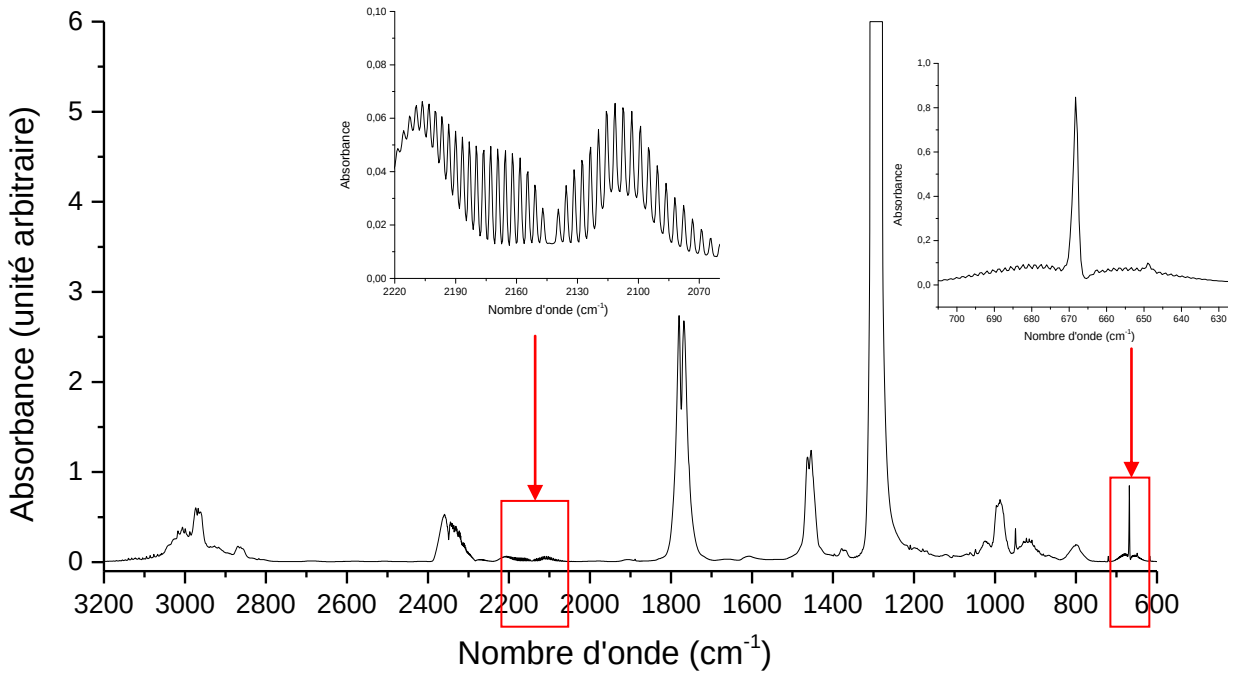


Figure III–17 : Spectre IR de l'essai n°3.

Les quantifications du CO et du CO_2 ont été effectuées par comparaison du spectre IR de l'essai avec des spectres de référence établis pour différentes concentrations de CO et de CO_2. Le détail des calculs permettant de les quantifier est présenté dans l'annexe 3. Par cette procédure, des proportions volumiques en CO de 0,75 % et en CO_2 de 7,3 % ont été obtenues.

c) Résultats obtenus avec l'électrode spécifique et la spectrophotométrie d'absorption

La quantification de l'acide fluorhydrique HF a été effectuée à partir des solutions de soude des deux barborteurs disposés en série (E1 et E2).

- *Electrode spécifique*

La figure III–18 présente, pour l'acide fluorhydrique HF, la courbe d'étalonnage obtenue pour les ions fluorure (F^-) avec l'électrode spécifique (essai n°1).

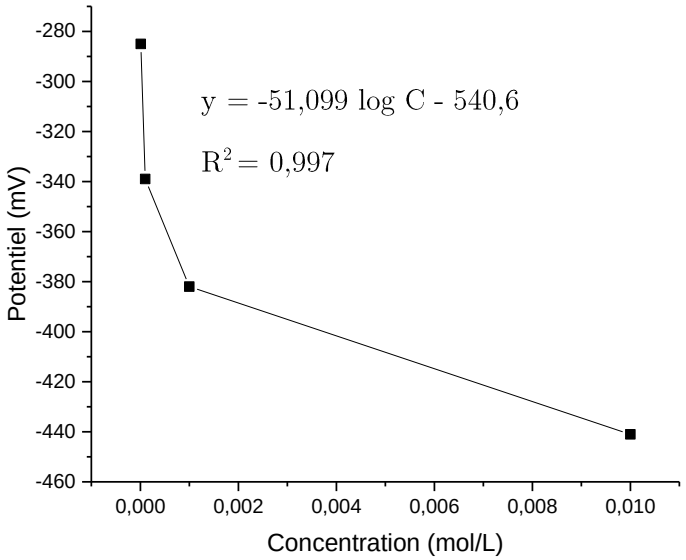


Figure III–18: Courbe d'étalonnage obtenue avec l'électrode spécifique pour les ions fluorures lors de l'essai n°1.

L'équation de régression obtenue à partir de la courbe présentée sur la figure III-18 est de type nersntienne :

$$E = E^0 + \frac{(RT)}{(nF)} \log C \times \ln 10 = -540{,}6 - 51{,}099 \log C \quad \text{(eq. III-1)}$$

Avec E : le potentiel en mV

C : la concentration en mol.L^{-1} (en considérant que l'activité est égale à la concentration)

Pour être dans la gamme d'étalonnage de l'électrode spécifique (entre 10^{-2} et 10^{-5} mol.L^{-1}), il a été nécessaire de diluer 20 fois la solution E1 : premier barboteur exposé à l'arrivée de l'air de l'enceinte. La seconde solution E2 n'a pas été diluée. La lecture du potentiel de l'électrode a été réalisée lorsque celui-ci était stable. Les résultats sont présentés dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : Résultats de la quantification de HF par l'électrode spécifique (essai n°1).

Solution	Potentiel, V (en mV)	Concentration, C en mol.L^{-1} (calculée par l'équation III-1)	Concentration finale, en mol.L^{-1}, en tenant compte de la dilution
E1	- 369	$4{,}38.10^{-4}$	$9{,}21.10^{-3}$
E2	- 365	$3{,}66.10^{-4}$	$3{,}66.10^{-4}$

En tenant compte du volume des barboteurs de soude (100 mL), il est possible de calculer la masse totale d'ions fluorures $m(F^-)$:

$$m(F^-) = n(F^-) \times M(HF) \qquad \text{(eq. III-2)}$$

Avec : $n(F^-)$: quantité de matière d'ions fluorures en mol

$M(HF)$: masse molaire de l'acide fluorhydrique, $M(HF) = 20{,}01\ g.mol^{-1}$

Ainsi, la masse finale d'acide fluorhydrique HF est de $(1{,}90 \pm 0{,}21).10^{-2}$ g (en prenant en compte les incertitudes de mesures de l'appareillage et de la courbe d'étalonnage).

❖ *Spectrophotométrie d'absorption*

La lecture de la concentration de la solution est donnée automatiquement par le spectrophotomètre à partir de l'étalonnage effectué avec différentes solutions standards d'ions fluorures. Afin de correspondre à la gamme d'étalonnage du spectrophotomètre (entre 1 et 20 $mg.L^{-1}$), il a été nécessaire de diluer le barboteur E1 d'un facteur 20. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Résultats de la quantification des ions fluorures par spectrophotométrie d'absorption (essai n°1).

Solution	Concentration en $mg.L^{-1}$ (spectrophotomètre)	Concentration finale, en $mg.L^{-1}$, en tenant compte de la dilution
E1	10,5	210
E2	9,7	9,7

La masse finale de HF, calculée à partir de l'équation III-2, est de : $(2{,}30 \pm 0{,}20).10^{-2}$ g (en prenant en compte les incertitudes de mesures de l'appareillage).

❖ *Quantification de l'acide fluorhydrique*

La moyenne des résultats précédents conduit à une masse d'acide fluorhydrique de $(2{,}10 \pm 0{,}27).10^{-2}$ g. A partir de la loi des gaz parfaits, il est possible de calculer le volume équivalent d'acide fluorhydrique, dans les conditions normalisées de température et de pression (à pression atmosphérique et 20°C). Les résultats pour l'ensemble des essais sont présentés dans le tableau III-10.

Tableau III-10 : Résultats de la quantification de l'acide fluorhydrique dans les 3 essais effectués avec le montage statique.

Essai	Masse, en g, de HF	Volume, en m^3, de HF (à P_{atm} et 20°C)
1	$(2{,}10 \pm 0{,}27).10^{-2}$	$2{,}52.10^{-5}$
2	$(1{,}50 \pm 0{,}34).10^{-2}$	$1{,}77.10^{-5}$
3	$(3{,}80 \pm 0{,}20).10^{-2}$	$4{,}56.10^{-5}$

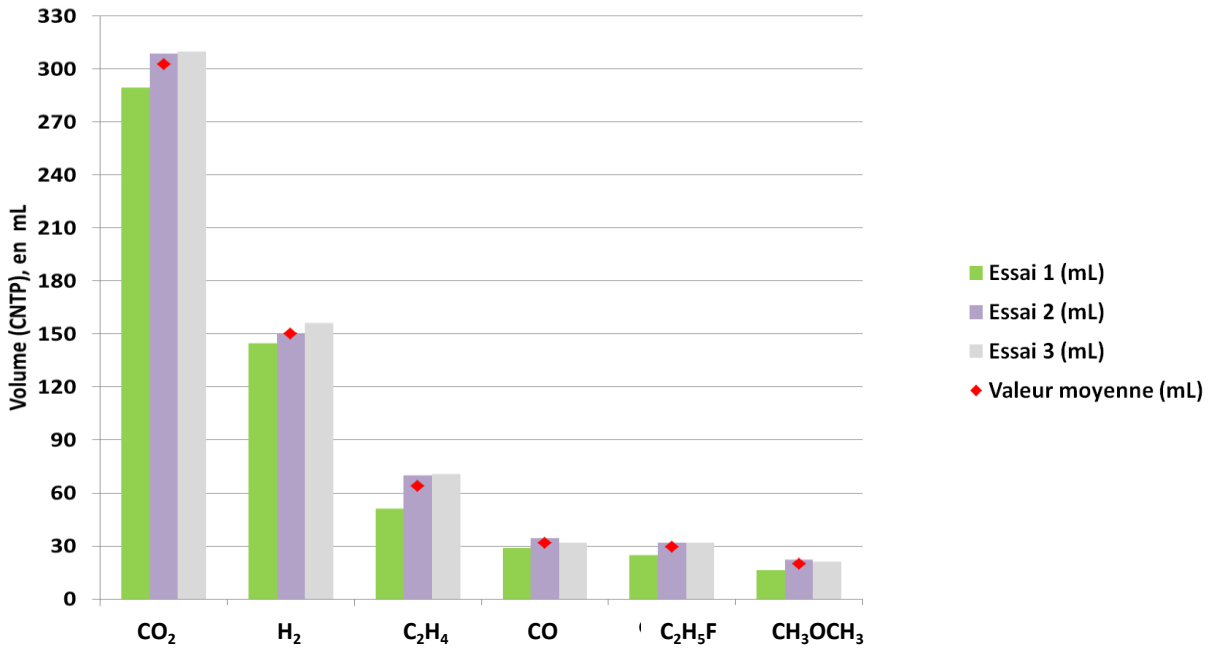
d) Bilan

Le tableau III–11 et la figure III-19 présentent les résultats de la quantification des différentes espèces émanant de la cellule, prélevées deux heures après le début de l'essai de surcharge, au cours des trois essais de type statique qui ont eu un comportement thermo-électrique typique. Les émissions de gaz ont été quantifiées dans les conditions normalisées de température et de pression (à pression atmosphérique et 20°C). Le rapport dioxygène/diazote (O_2/N_2) mesuré en bouteille de prélèvement en fin d'essai statique est identique à celui de l'air ambiant dans les trois essais. On en déduit que la cellule n'a produit ni dioxygène ni diazote en quantité décelable.

Tableau III–11 : Résultats des analyses de gaz émanant de la cellule d'étude dans les essais statiques.

Espèce gazeuse	Volume essai 1 (mL)	Volume essai 2 (mL)	Volume essai 3 (mL)	Moyenne (mL)	Proportion dans l'émanation totale (%)	Ecart type (mL) [%]
CO_2	289,5	308,7	309,8	302,7	46,9	9,3 [3,1]
H_2	144,7	150,0	156,2	150,3	23,3	4,7 [3,1]
C_2H_4	51,3	69,9	70,9	64,0	9,9	9,0 [14,1]
CO	28,9	34,3	31,8	31,7	4,9	2,2 [6,9]
C_2H_5F	24,8	31,7	31,8	29,5	4,6	3,3 [11,1]
CH_3OCH_3	16,5	22,3	21,2	20,0	3,1	2,5 [12,5]
$CH_3OC(=O)H$	10,8	13,3	13,6	12,5	1,9	1,3 [10,1]
CH_4	7,4	11,1	10,6	9,7	1,5	1,6 [16,8]
C_2H_5OH	5,0	8,1	7,2	6,8	1,1	1,3 [19,7]
CH_3F	4,5	6,4	6,4	5,8	0,9	0,9 [15,1]
C_2H_6	3,3	4,7	4,2	4,1	0,6	0,6 [14,3]
PF_3	1,7	3,0	3,4	2,7	0,4	0,7 [27,8]
C_3H_6	1,7	2,1	2,1	2,0	0,3	0,2 [11,4]
CH_3OH	1,7	1,7	2,1	1,8	0,3	0,2 [11,3]
Autres	1,7	0,9	4,2	2,3	0,4	1,4 [64,2]
HF	25,2	17,7	45,6	29,5		11,8 [40,0]
Total (Hors HF)	593,4	668,3	675,6	645,8	100,0	37,1 [5,8]

a) Espèces gazeuses majoritaires



b) Espèces gazeuses minoritaires

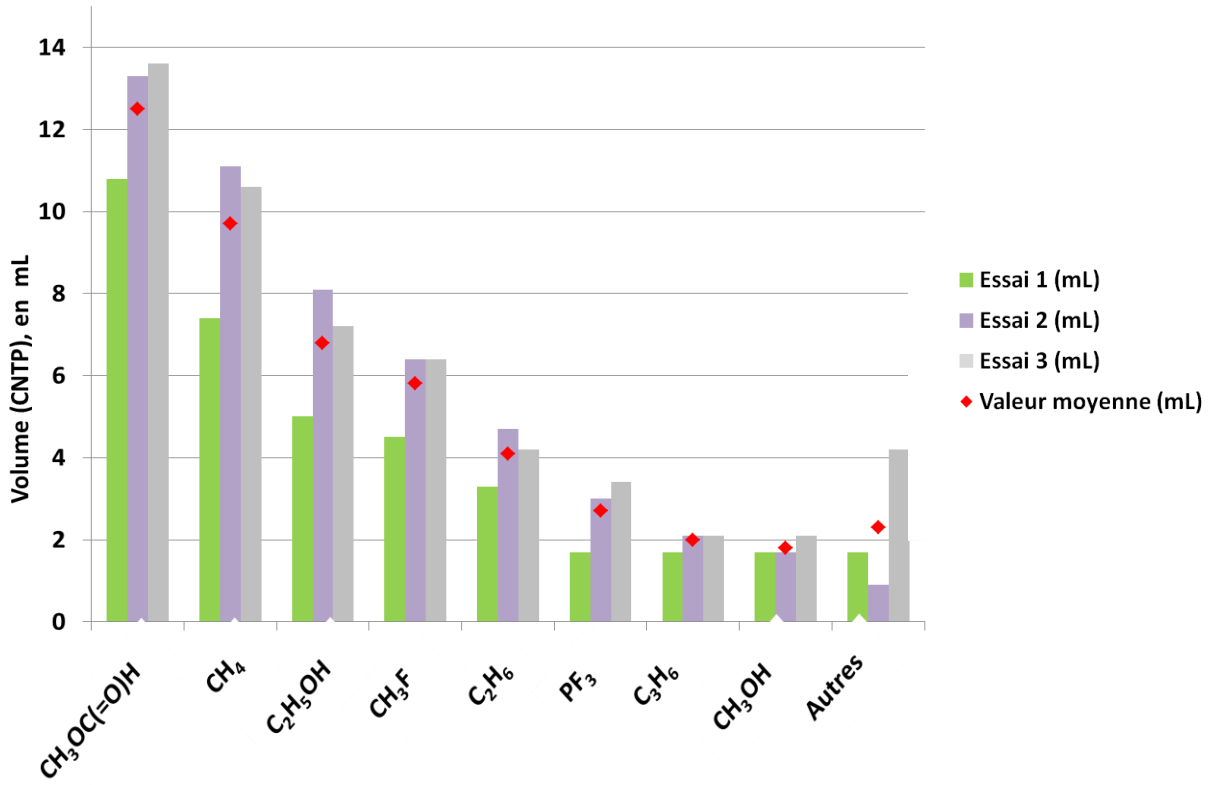


Figure III-19 : Résultats des analyses de gaz émanant de la cellule d'étude dans les essais statiques, a) espèces gazeuses majoritaires, b) espèces gazeuses minoritaires.

Comme le montrent le tableau III-11 et la figure III-19, les gaz identifiés et quantifiés

sont au nombre de 15, ils représentent 99,7 % du volume total des espèces gazeuses, hors solvants, émises par la cellule. Les gaz non identifiés ne représentent que 0,3 % de ce volume total. On note que lors de ces trois essais, les quantités et les proportions de chaque gaz recueilli sont sensiblement similaires d'un essai à un autre car les valeurs d'écart type sont faibles. Ces essais sont donc répétables. Cette remarque n'est pas applicable à l'acide fluorhydrique HF qui est le seul gaz à avoir été déterminé par barbotage. L'incertitude de cette quantification sera discutée dans la suite de l'étude. Le volume total dégagé par la cellule et mesuré en fin d'essai, hors solvants et hors HF, est de 645,8 ± 37,1mL. Le dioxyde de carbone CO_2 est le principal gaz dégagé par la cellule, il représente environ 45 % de l'émanation gazeuse de la cellule. Il est suivi par le dihydrogène H_2 et l'éthylène C_2H_4 qui représentent, respectivement, environ 22 % et 10 % de l'émanation de la cellule. Ce protocole a permis de quantifier les gaz non condensables issus du déconfinement de la cellule d'étude. Pour compléter la quantification de l'émanation avec la quantification des vapeurs des solvants volatils, le montage continu a été utilisé.

Remarque : Il est important de noter que l'espèce identifiée comme du trifluorure de phosphore (PF_3 à t = 0,50 min sur la Figure III–15) n'a, à notre connaissance, jamais été observée dans la littérature. Nous émettons donc des doutes sur sa réelle existence dans les gaz produits malgré la bonne concordance avec la base NIST (probabilité de 74 %) comme le montre la figure de l'annexe 6 de ce chapitre. En effet, il n'est pas à exclure que cette espèce découle d'une transformation d'une autre espèce plus réactive, comme le PF_5 par exemple, à l'issue du protocole d'analyse.

2.2.2. Montage continu

a) Suivi des courbes IRTF en fonction du temps

L'identification et la quantification des gaz dégagés par la cellule en fonction du temps ont été effectuées grâce aux essais n°7 et n°8, qui ont eu un comportement thermo-électrique typique. Le délai d'acheminement des espèces, depuis l'enceinte d'essai vers la baie d'analyse IRTF, a été estimé à partir des valeurs du débit et du volume des tuyaux reliant la chambre de mesure à la baie. Il a ensuite été soustrait aux courbes obtenues avec la baie IRTF afin de connaître précisément les instants de détection des différentes espèces gazeuses dans l'enceinte d'essai, ce qui permet d'obtenir des indications sur leurs cinétiques de formation. La figure III-20 présente les évolutions des concentrations (en ppmv) du carbonate de diméthyle DMC, du carbonate d'éthyle méthyle EMC, du dioxyde de carbone CO_2 et de l'éthylène C_2H_4 en fonction du temps (en s). La figure III-21 présente celles du monoxyde de carbone CO, d'éther de diméthyle CH_3OCH_3, du formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, de l'acide fluorhydrique HF et du méthane CH_4 en fonction du temps (en s) mesurées lors de l'essai n°8. Les résultats correspondant à l'essai n°7 sont présentés en annexe 4. La similarité des résultats entre les deux essais confirme la répétabilité des expériences.

Remarque : Dans l'essai n° 8, un prélèvement ponctuel a été réalisé entre 1170 et 1206 s dans une bouteille, initialement sous vide, utilisée pour l'analyse des gaz dans le montage statique. Il a donc induit une baisse momentanée des concentrations des espèces émises par la cellule dans l'enceinte d'essai. De ce fait, les concentrations de la baie IRTF se situant entre 1170 et 1206 s n'ont pas été prises en compte pour tracer les courbes des figures III-20, III-21, III-22 et III-23.

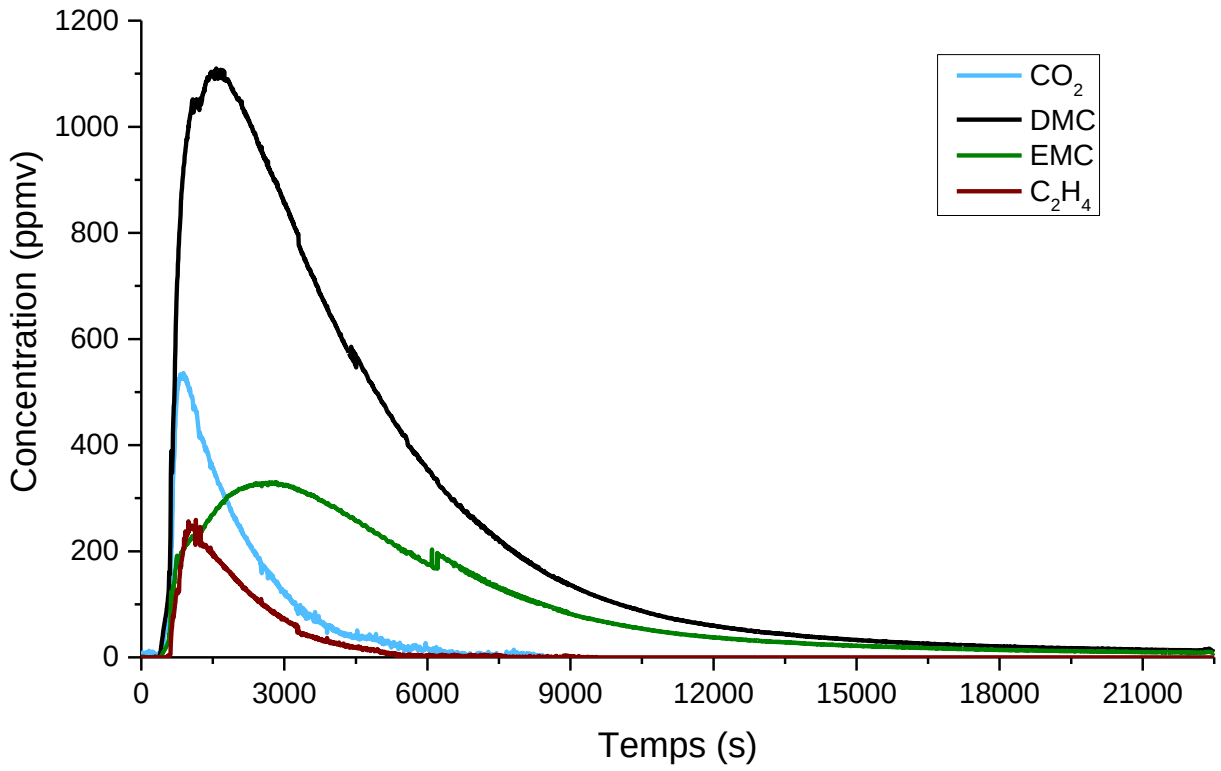


Figure III-20 : Evolution des concentrations (en ppmv) du dioxyde de carbone CO_2, du carbonate de diméthyle DMC, du carbonate d'éthyle méthyle EMC et de l'éthylène C_2H_4 en fonction du temps (en s). Cet enregistrement a été effectué au cours de l'essai n°8.

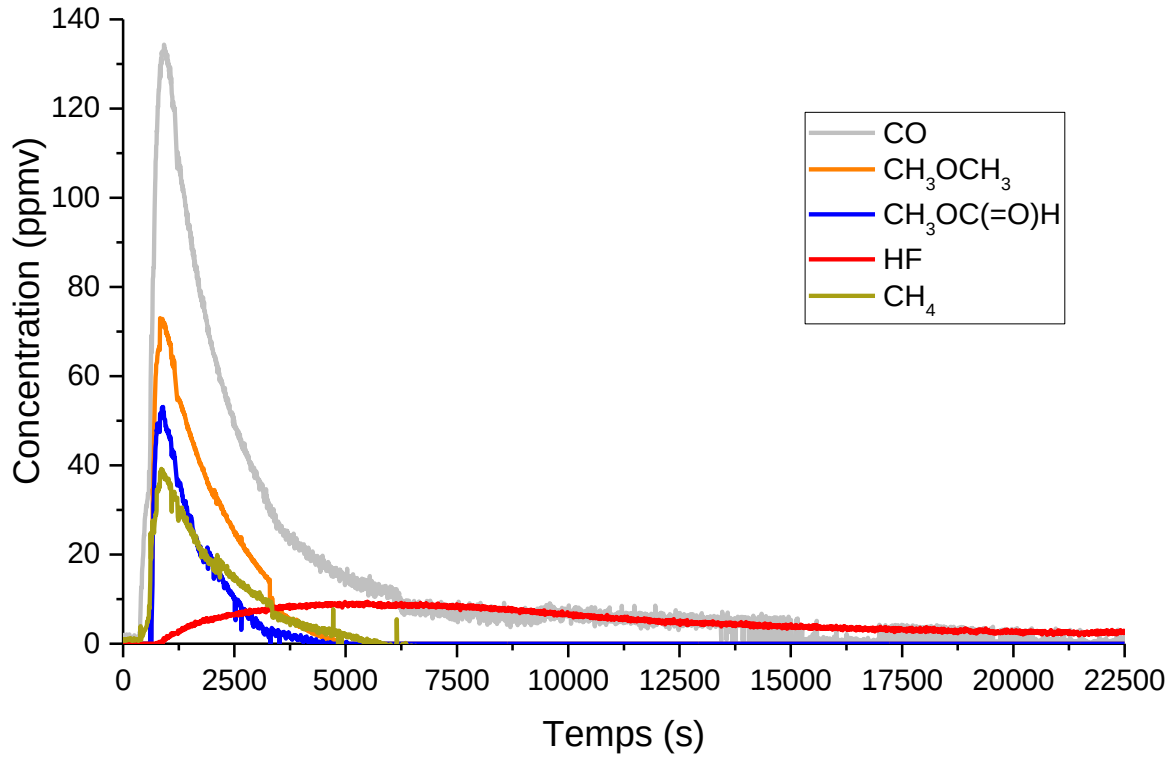


Figure III-21 : Evolution des concentrations (en ppmv) du monoxyde de carbone CO, d'éther de diméthyle CH_3OCH_3, du formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, de l'acide fluorhydrique HF et du méthane CH_4 en fonction du temps (en s). Cet enregistrement a été effectué au cours de l'essai n°8.

Si l'on corrèle les figures III-20 et III-21 au comportement thermo-électrique de la cellule, on remarque que, tant que la cellule reste intègre, il n'y a pas de production de gaz ou de vapeurs dans l'enceinte d'essai. En revanche, il y a une production de gaz et de vapeurs dès l'ouverture de la cellule. Cette émission gazeuse peut se décomposer en plusieurs étapes. Pour les identifier, il est nécessaire de zoomer sur la période de déconfinement, c'est-à-dire sur l'intervalle 0 – 2500 s (figures III-22 et III-23). La superposition des courbes de mesure de température de la surface de la cellule (mesurée à la borne négative) et des courbes de concentrations permet de corréler l'émanation gazeuse au comportement thermique de la cellule.

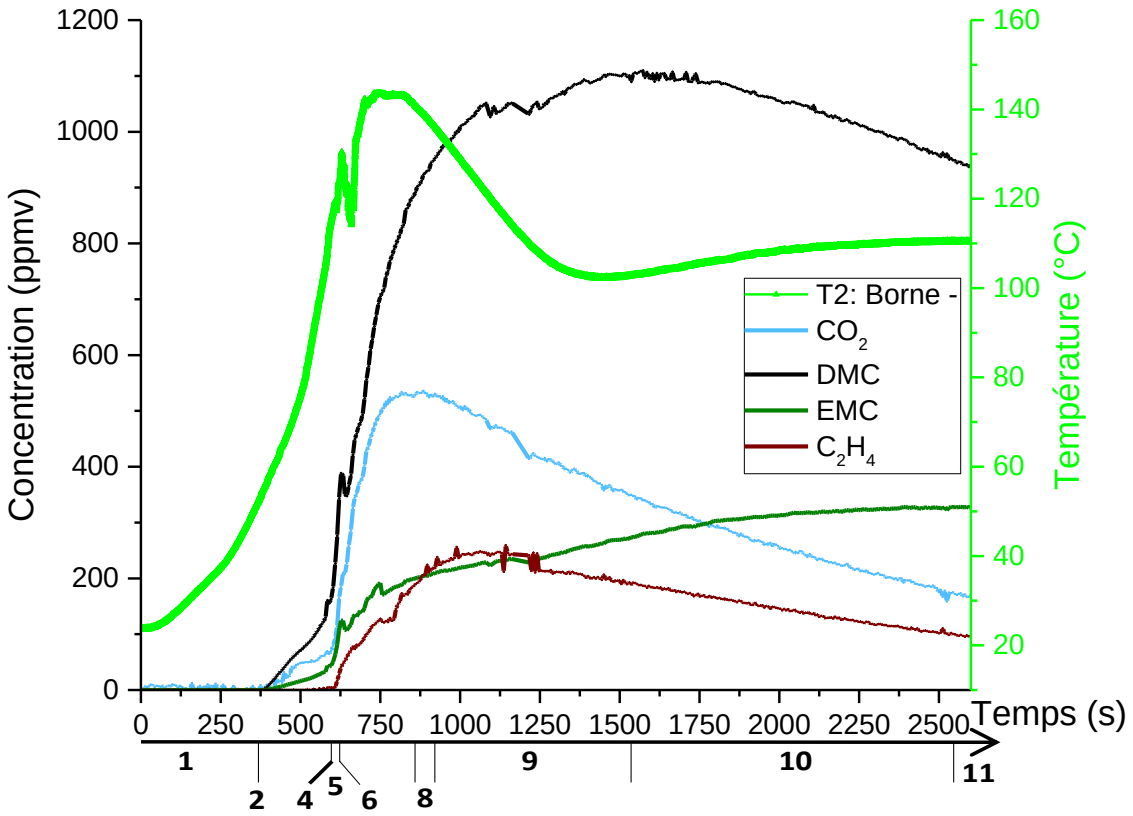


Figure III-22 : Evolution des concentrations (en ppmv - ordonnée de gauche) du dioxyde de carbone CO_2, du carbonate de diméthyle DMC, du carbonate d'éthyle méthyle EMC, de l'éthylène C_2H_4 et de la température (en°C - ordonnée de droite) en fonction du temps (en s) sur l'intervalle 0 – 2500 s. Cet enregistrement a été effectué au cours de l'essai n°8.

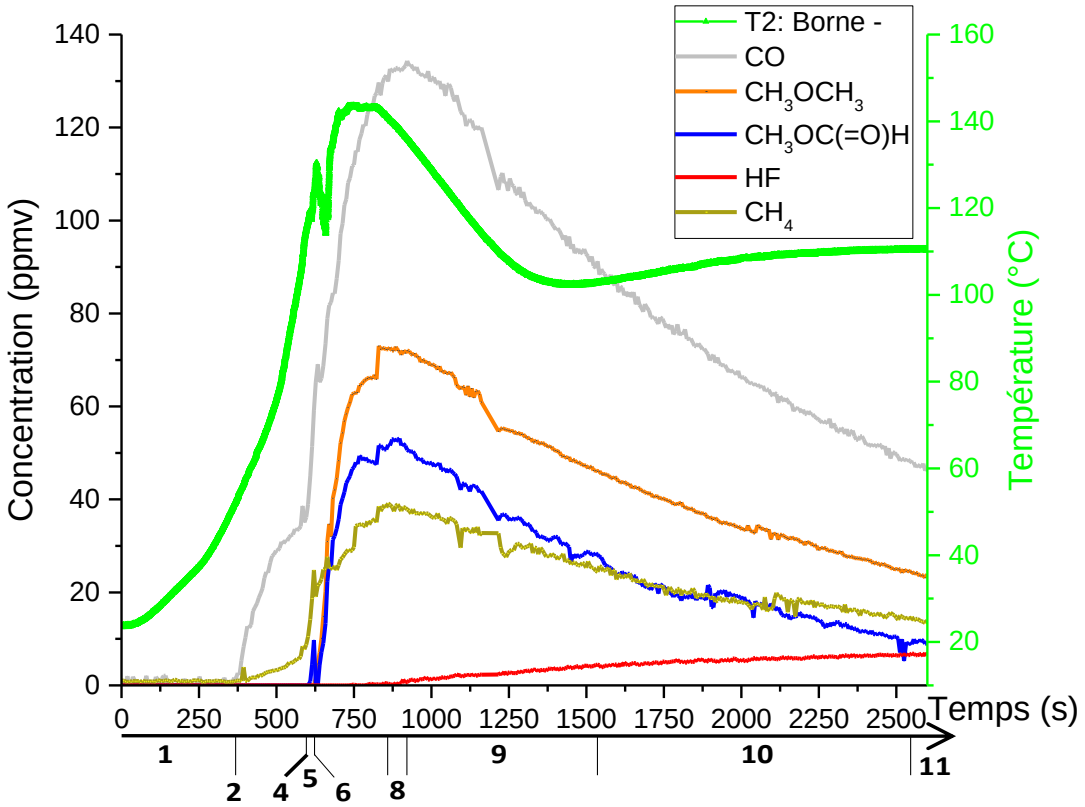


Figure III-23 : Evolution des concentrations (en ppmv - ordonnée de gauche) du monoxyde de carbone CO, d'éther de diméthyle CH_3OCH_3, du formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, de l'acide fluorhydrique HF et du méthane CH_4 et de la température (en°C - ordonnée de droite) en fonction du temps (en s) sur l'intervalle 0 – 2500 s. Cet enregistrement a été effectué au cours de l'essai n°8.

Comme le montrent les figures III-22 et III-23, 11 étapes peuvent être identifiées.

Etape 1

Entre 0 et 362 s, la cellule ne relâche pas d'espèce gazeuse.

Etape 2

A 362 s ($T_{surface}$ = 53°C), détection d'une faible émanation gazeuse.

Etape 3

Entre 362 et 584 s (soit 53°C < $T_{surface}$ < 110°C), les premières molécules sont détectées dans l'ordre de détection suivant : CO, DMC, EMC, CH_4, CO_2. Dans cet intervalle de temps, l'ordre de grandeur des concentrations des espèces créées par la cellule et déterminé par intégration des courbes est le suivant : DMC > CO_2 > CO > EMC >>

CH_4. Dans cet intervalle de temps pendant lequel du courant circule encore au sein de la cellule (cf. Figure III-8), l'émanation de gaz représente environ 0,7 % du volume total d'espèces gazeuses émises suite à l'essai de surcharge (volume total intégré jusqu'à 22500 s). Si l'on omet les solvants volatils de cette quantification, cette émanation représente environ 2,7 % du volume total ce qui représente 17,4 mL sur les 675,3 mL quantifiés dans les essais statiques.

Etape 4

A 584 s ($T_{surface}$ = 110°C), une large ouverture longitudinale de la cellule est observée (Figure III-10).

Etape 5

Entre 584 et 600 s (soit 110°C < $T_{surface}$ < 116°C), la production de gaz augmente. L'ouverture totale de la cellule implique que sa pression interne devient égale à la pression atmosphérique. Les concentrations de DMC, EMC, CO_2, CO et CH_4 augmentent.

Etape 6

A 600 s ($T_{surface}$ =116°C), de nouvelles espèces chimiques apparaissent : C_2H_4, CH_3OCH_3 et $CH_3OC(=O)H$.

Etape 7

Entre 600 et 840 s (116°C < $T_{surface}$ < 144°C), la température de la surface de la cellule atteint son maximum (144°C) mais il n'y a plus de courant dans la cellule (cf. Figure III-8). Les concentrations de l'ensemble des espèces augmentent. La comparaison entre les concentrations volumiques des espèces gazeuses est la suivante à 840 s : DMC > > CO_2 > C_2H_4, EMC > CO > CH_3OCH_3 > $CH_3OC(=O)H$ > CH_4.

Etape 8

Entre 840 et 900 s (144°C > $T_{surface}$ > 138°C), la température diminue : la cellule commence à se refroidir. Le pic de concentration maximale des espèces suivantes est observé au bout de 900 s : CH_3OCH_3, $CH_3OC(=O)H$, CH_4, CO, CO_2. La formation d'une nouvelle espèce est observée : le HF.

Etape 9

Entre 900 et 1500 s (138°C > $T_{surface}$ > 103°C), seules les concentrations de DMC, d'EMC et de HF continuent d'augmenter. La température de la surface diminue jusqu'à 1500 s. A cet instant, le DMC atteint sa concentration maximale.

Etape 10

Entre 1500 et 2500 s (103°C < $T_{surface}$ < 111°C), la température de surface augmente à nouveau et c'est à cet instant que la concentration de l'EMC atteint un pic avant de décroître. L'acide fluorhydrique HF est la seule espèce dont la concentration augmente encore.

Etape 11

Après 2500 s (111°C > $T_{surface}$ > 96°C), la température commence à diminuer lentement passant de 111°C à 96°C à 7200 s. L'acide fluorhydrique HF est la seule espèce dont la concentration augmente après 2500 s et dont la formation se poursuit jusqu'à 22500 s après le début de l'essai.

b) Bilan

Les résultats présentés dans le paragraphe précédent montrent qu'il est possible de distinguer trois grandes phases dans la génération de gaz.

- Le premier dégazage (étapes 1 à 3), minoritaire en quantité, correspond probablement au remplissage du volume mort interne de la cellule, dissolution sous pression comprise,

avant d'atteindre la pression de rupture de la cellule. Ce premier dégazage s'effectue de manière totalement anaérobie mais sous pression croissante puisque confiné dans la cellule. La température de la surface de la cellule peu élevée (inférieure à 110°C) et la présence de courant (5A) semblent indiquer que la création des gaz est d'origine électrochimique. Ainsi, les gaz seraient formés par des réactions d'oxydoréduction aux interfaces électrodes-électrolyte car les électrolytes composés de solvants de type carbonate ne sont plus stables en dessous de 1,2 V vs. Li^+/Li (réduction à l'électrode négative) et au-delà de 4,5 - 5 V vs. Li^+/Li (oxydation à l'électrode positive) *[Kanamura, 1999] [Aurbach, 2007]*.

- Le second dégazage (étapes 4 à 8), le plus volumineux, se produit lorsque plus aucun courant ne circule au sein de la cellule et qu'elle est ouverte à la pression atmosphérique. Dans ce cas, il semble que le gaz se forme au cœur de la cellule, probablement sur un point chaud, puis est entrainé à l'extérieur par l'évaporation du solvant chaud. Cette éjection de gaz et de vapeurs empêchant la rentrée de l'air atmosphérique au cœur de la cellule pourrait conduire au maintien de conditions quasi-anaérobie pour la formation des gaz. La température externe élevée de la cellule et l'absence de courant conduisent à penser que cette émanation peut être d'origine électrochimique mais également thermique. De plus, l'évolution des gaz semble suivre l'évolution de la température externe de la cellule.

- Le troisième dégazage (étapes 8 à 11), intervient alors que les concentrations des gaz et des vapeurs produits lors des deux premiers dégazages diminuent. Cette décroissance correspond à un arrêt de production de gaz interne à la cellule puisque l'analyse s'effectue en continu par un balayage d'air. C'est certainement cet arrêt de production de gaz et le ralentissement des vapeurs qui permet au HF de se former à partir de la réaction du sel de lithium avec l'humidité de l'air externe qui commence à pénétrer dans la cellule. Une autre source de formation du HF pourrait aussi provenir de la

réaction de l'humidité ambiante avec les petites fractions de liquide chargé de fines particules solides éjectées hors de la cellule par les deux précédents déconfinements.

c) Validation des résultats

❖ *Comparaison sur le même intervalle de temps*

Afin de valider les résultats obtenus par le montage continu, des prélèvements ont été effectués après le second dégazage sur les intervalles de temps : t = 1104 – 1140 s pour l'essai n°7 et t = 1170 – 1208 s pour l'essai n°8. Ces prélèvements ont ensuite été analysés en laboratoire par µGC et IRTF (moyens d'analyse mis en œuvre dans le montage statique). Le tableau III-12 présente, pour chaque gaz identifié, le moyen d'analyse et les résultats, en termes de proportions volumiques, exprimés en %, dans la bouteille, pour les essais n°7 et n°8.

Tableau III-12 : Résultats des prélèvements effectués lors des essais n°7 et n°8 avec les moyens d'analyse du montage statique pour comparaison avec les espèces suivies par la baie IRTF (sauf H_2).

Espèce gazeuse	Moyen d'analyse du montage statique	Proportion dans la bouteille lors de l'essai n°7 (%)	Proportion dans la bouteille lors de l'essai n°8 (%)
CH_4	µGC	0,08	0,07
C_2H_4	µGC	0,54	0,51
CH_3OCH_3	µGC	0,16	0,17
$CH_3OC(=O)H$	µGC	0,13	0,13
CO	IRTF	0,3	0,3
CO_2	IRTF	0,9	0,8
H_2	µGC	1,22	0,85

La quantification du dihydrogène H_2 obtenue dans les essais statiques ne peut pas être comparée avec les essais continus car il n'est pas possible d'identifier le dihydrogène par IRTF. Néanmoins, nous pouvons remarquer que les proportions de dihydrogène, dans l'intervalle de temps des deux prélèvements, sont comparables à celles observées en fin

d'essai lors des analyses effectuées avec le montage statique. On peut donc supposer que la production du dihydrogène est terminée après le second dégazage majoritaire.

Pour comparer les résultats obtenus avec les moyens de l'essai statique aux résultats obtenus par la baie IRTF, l'intégration des spectres IRTF a d'abord été effectuée sur le même intervalle de temps : celui du début et de la fin du prélèvement pour l'analyse en laboratoire, soit, par exemple, pour l'essai n°8 entre 1170 et 1206 s. Le facteur de dilution a également été pris en compte pour corriger les concentrations mesurées par la baie IRTF. Un exemple du calcul effectué pour le monoxyde de carbone CO est présenté dans l'annexe 5. La comparaison des résultats obtenus par la baie IRTF avec ceux obtenus à partir des analyses en laboratoire avec les moyens de l'essai statique, pour les prélèvements ponctuels de gaz réalisés lors des essais n°7 et n°8, est présentée dans le tableau III-13.

Tableau III-13 : Comparaison des résultats obtenus par la baie IRTF avec ceux des analyses en laboratoire avec les moyens du montage statique pour les essais n°7 et n°8.

Espèce gazeuse	**Essai n°7**	**Essai n°8**
	Proportion estimée par la baie IRTF / µGC et IRTF des essais statiques (%)	Proportion estimées par la baie IRTF / µGC et IRTF des essais statiques (%)
CH_4	0,08 / 0,08	0,08 / 0,07
C_2H_4	0,48 / 0,54	0,59 / 0,51
CH_3OCH_3	0,15 / 0,16	0,15 / 0,17
$CH_3OC(=O)H$	0,11 / 0,13	0,11 / 0,13
CO	0,32 / 0,30	0,30 / 0,30
CO_2	1,18 / 0,90	1,12 / 0,80

Le tableau III-13 montre que les mesures réalisées en continu sont en bon accord avec les prélèvements ponctuels, analysés en laboratoire. Cela permet donc de valider la méthode développée pour l'intégration des spectres IRTF.

❖ *Comparaison sur l'ensemble de l'essai continu*

L'intégration des profils de concentrations volumiques des différentes espèces en fonction du temps a ensuite été effectuée jusqu'à 7200 s (et jusqu'à 22500 s pour le HF) et les proportions obtenues en continu et en statique ont été comparées. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le tableau III-14.

Tableau III-14 : Comparaison du dégazage mesuré par la baie IRTF entre les essais statiques et les essais continus.

Espèce gazeuse	Essai continu n°7	Essai continu n°8	Moyenne des essais continus n°7 et n°8	Essais statiques	Essais statiques par rapport aux essais continus
	Volume (mL)	Volume (mL)	Volume ± écart type (mL)	Volume ± écart type (mL)	Ecart relatif (%)
C_2H_4	*62,9*	*57,9*	60,4 ± 2,5	64,0 ± 9,0	*5,9*
CO	*39,6*	*34,3*	36,9 ± 2,7	31,7 ± 2,2	*-14,2*
CH_3OCH_3	*15,5*	*13,9*	14,7 ± 0,8	20 ± 2,5	*36,0*
CH_4	*9,1*	*8,3*	8,7 ± 0,4	9,7 ± 1,6	*11,4*
$CH_3OC(=O)H$	*8,9*	*7,6*	8,3 ± 0,7	12,5 ± 1,3	*50,9*
HF à 7200s (à 22500s)	*11,8* *(29,2)*	*6,0* *(15,0)*	8,9 ± 2,9 (22,1) ± 7,1	29,5 ± 11,8	*231,1* *(33,5)*
CO_2	*145,0*	*116,0*	130,5 ± 14,5	302,7 ± 9,3	*131,9*

Le tableau III-14 montre que les volumes émis des espèces suivantes : monoxyde de carbone CO, éthylène C_2H_4, éther de diméthyle CH_3OCH_3, méthane CH_4 et formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, calculés à partir de l'intégration des spectres IRTF en fonction du temps, sont similaires à ceux obtenus lors des essais statiques. En revanche, les ordres de grandeurs des résultats divergent de manière significative pour le HF et le CO_2.

S'agissant du HF, l'écart peut s'expliquer par le protocole menant à sa quantification,

qui est très différent d'un montage à l'autre. Pour le montage statique, il est piégé par barbotage. Ainsi, un grand volume d'air circule dans l'enceinte en un faible temps ce qui renouvelle totalement son atmosphère (60 L en 20 min dans un réacteur de 3,66 L). En revanche, le montage continu ne laisse entrer qu'un faible flux d'air dans le haut de l'enceinte d'essai (0,326 $L.min^{-1}$ soit 39 L en 2 h dans un réacteur de 10,4 L). Ce flux est aspiré par la baie IRTF via une connexion située en haut de l'enceinte ce qui renouvelle moins son volume et encore moins le volume local à proximité directe de la cellule (en bas de l'enceinte d'essai) comprenant le liquide éjecté de celle-ci. Si le mécanisme de formation du HF est lié au contact du sel $LiPF_6$ de l'électrolyte avec l'eau de l'air ambiant (entre 0,68 % et 1,72 % volumique d'humidité absolue dans les différents essais), il est alors possible d'expliquer l'écart de quantification entre les deux essais.

S'agissant du dioxyde de carbone CO_2, il est naturellement présent dans l'atmosphère. Afin de quantifier le CO_2 provenant uniquement de la cellule, il a été nécessaire de soustraire la contribution du CO_2 de l'air provenant de la dilution. Cette dilution induit une incertitude de mesure plus grande, ce qui rend la mesure moins précise que pour les autres espèces non présentes naturellement dans l'air. La courbe IRTF de ce dernier composé est donc moins précise quantitativement qu'une mesure ponctuelle directement effectuée dans l'enceinte d'essai mais elle permet néanmoins d'informer des évolutions de sa concentration volumique en fonction du temps, et donc aussi de sa présence ou non lors du dégazage de la cellule.

2.2.3. Bilan massique

a) Perte de masse des cellules

Les cellules commerciales utilisées ont été systématiquement pesées, avant et après chaque essai (une fois la température de la cellule redescendue à la température ambiante) et lorsque plus aucun solvant volatil n'est émis. Pour chaque essai avec comportement thermo-électrique typique, les résultats sont présentés dans le tableau III-15.

Tableau III-15 : Perte de masse mesurée pour chaque essai dont le comportement thermo-électrique est typique.

Essai	Masse perdue (g)
1	5,4
2	6,7
3	6,7
5	6,6
6	6,6
7	6,8
8	6,4
Moyenne	6,5 ± 0,4

Le tableau III-15, montre que les cellules ont perdu en moyenne 6,5 ± 0,4 g, ce qui représente environ 9 % de leurs masses initiales.

b) Bilan massique des essais statiques

Grâce aux analyses effectuées avec le montage statique, il a été possible de calculer, à partir de la loi des gaz parfaits, la masse totale de chaque espèce identifiée. Les résultats sont présentés dans le tableau III-16.

Tableau III-16 : Masse de chaque composé gazeux émis.

Espèce gazeuse	Moyenne des volumes ± écart type (mL) issue du tableau III-11	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Masse correspondante ± écart type (mg)
CO_2	302,7 ± 9,3	44,01	553,7 ± 17,0
H_2	150,3 ± 4,7	2,02	12,6 ± 0,4
C_2H_4	64,0 ± 9,0	28,05	74,6 ± 10,5
CO	31,7 ± 2,2	28,01	36,9 ± 2,6
C_2H_5F	29,5 ± 3,3	48,06	58,9 ± 6,6
CH_3OCH_3	20,0 ± 2,5	46,07	38,3 ± 4,8
$CH_3OC(=O)H$	12,5 ± 1,3	60,05	31,3 ± 3,3
CH_4	9,7 ± 1,6	16,04	6,5 ± 1,1
C_2H_5OH	6,8 ± 1,3	46,07	13,0 ± 1,7
CH_3F	5,8 ± 0,9	34,03	8,2 ± 1,3
C_2H_6	4,1 ± 0,6	30,07	5,1 ± 0,7
PF_3	2,7 ± 0,7	87,97	9,8 ± 2,5
C_3H_6	2,0 ± 0,2	42,08	3,5 ± 0,4
CH_3OH	1,8 ± 0,2	32,04	2,4 ± 0,2
Autres	2,3 ± 1,4		
*HF statique jusqu'à 7200 s (*HF continu jusqu'à 22500 s)	29,5 ± 11,8 (22,1)	20,01	24,5 ± 9,8 (17,1)
Total (hors HF et Autres)	643,5 ± 36,6		854,8 ± 48,6

**N.B. Les valeurs de HF sont considérées comme minimales car la production de HF se poursuit après 22500 s.*

Les gaz émis par la cellule (hors HF et solvants) représentent 0,85 g, soit environ 13 % de la perte massique totale. Cette valeur est issue des trois essais de surcharge statique.

c) Bilan massique des essais continus

Grâce aux analyses effectuées avec le montage continu (essais n°7 et n°8), il est possible d'estimer la masse perdue en solvants volatils (sous forme de vapeurs) et en acide fluorhydrique HF. Pour ce faire, les courbes IRTF de concentration volumique du carbonate de diméthyle DMC, du carbonate d'éthyle méthyle EMC et de l'acide fluorhydrique HF ont été intégrées. Les résultats sont présentés dans le tableau III-17.

Tableau III-17 : Bilan massique des essais continus (essais n°7 et n°8).

Masse perdue par la cellule (g)	Essai n°7	Essai n°8
Vapeurs de DMC	**2,52**	**2,55**
Vapeurs d'EMC	**1,22**	**1,22**
HF	**0,02**	**0,01**
Somme perte de masse (DMC + EMC + HF)	**3,76**	**3,78**

Le Tableau III-17 montre que, lors des essais n°7 et n°8, environ 3,75 g de solvants volatils (DMC et EMC), ont été émis par la cellule sous la forme de vapeurs. Initialement, la cellule d'étude contenait 8,78 g de ces solvants volatils (cf. Tableau III-4). Tous les solvants volatils initialement présents dans la cellule ne se sont donc pas échappés de celle-ci par le processus « naturel » de vaporisation. Le reste des solvants volatils de la cellule non quantifiés par la baie IRTF (5,03 g soit 57 % de la masse initiale de solvants volatils dans la cellule) s'est donc soit décomposé sous forme de gaz ou n'a pas été décomposé mais est resté piégé au sein de la cellule. En effet, lorsque l'on a démonté la cellule neuve dans le but de quantifier les solvants volatils initialement présents dans la cellule (voir paragraphe 1.2.3. de ce chapitre), on a observé que tant que le bobinot n'était pas totalement déroulé, il restait des quantités importantes de DMC et d'EMC prisonniers de celui-ci et ne pouvant donc pas s'évacuer sous forme de vapeurs (cf. Tableau III-3) dans le laps de temps dédié à l'essai. La photographie de la cellule après essai (cf. Figure III-11) montre que l'emballage s'est seulement craquelé mais n'a pas perdu sa forme cylindrique ce qui a maintenu l'enroulement du bobinot au

sein de la cellule. On peut donc émettre l'hypothèse qu'une proportion des solvants volatils non décomposés en gaz est restée prisonnière au sein de la cellule à l'issue des essais de surcharge.

d) Bilan massique global

Le tableau III-18 présente le bilan massique global (moyenné à partir des tableaux III-15, III-16 et III-17) de l'émanation de la cellule d'étude.

Tableau III-18 : Bilan massique global moyenné de l'émanation de la cellule d'étude sachant que la perte de masse de la cellule après les essais n°7 et n°8 est de -6,6g (issu du Tableau III-15).

	Masse (g)	Proportion par rapport à la perte de masse de la cellule (6,6 g) (%)
Solvants et HF (évaluation par les essais continus : cf. Tableau III-17)	3,77	57
Gaz (hors HF et solvants) (évaluation par les essais statiques : cf. Tableau III-16)	0,85	13
Masse résiduelle non attribuée (g)	1,98	30

Le tableau III-18 montre que la proportion de la perte de masse due aux espèces en phase gazeuse dans la perte de masse globale de la cellule est de 70 %. A la fin de l'émanation gazeuse, le bidon d'essai est ouvert pour récupérer la cellule. Un liquide marron avec des dépôts solides est observé au fond de celui-ci. La totalité de la masse résiduelle, soit 1,98 g, est attribuée à cette matière éjectée de la cellule. Elle est supposée être constituée de solvants non volatils et de sel $LiPF_6$ issus de l'électrolyte ainsi que de fines particules de solides.

2.2.4. Composition globale

La quasi-totalité des émanations de la cellule commerciale, mesurée lors d'un test abusif de surcharge normée, a été identifiée et quantifiée. Le tableau III-19 présente la composition globale en volume (en mL, dans les conditions normalisées) et la figure III-24 présente la composition volumique des gaz dégagés par la cellule.

Tableau III-19 : Volume de chaque composé gazeux émis dans les essais de surcharge avec comportement typique. * : Quantification sur 22500 s après le début de l'essai avec le montage continu sur 2 essais typiques (essais n°7 et n°8). * : Quantification sur 7200 s après le début de l'essai avec le montage statique sur 3 essais typiques (essais n°1, n°2 et n°3).

Espèce gazeuse	Volume de gaz dégagé par la cellule (mL à P_{atm} et 20°C)
*DMC	688,0 ± 3,4
*CO_2	302,7 ± 9,3
*EMC	287,0 ± 0,6
*H_2	150,3 ± 4,7
*C_2H_4	64,0 ± 9,0
*CO	31,7 ± 2,2
*C_2H_5F	29,5 ± 3,3
*CH_3OCH_3	20,0 ± 2,5
*$CH_3OC(=O)H$	12,5 ± 1,3
*CH_4	9,7 ± 1,6
*C_2H_5OH	6,8 ± 1,3
*CH_3F	5,8 ± 0,9
*C_2H_6	4,1 ± 0,6
*PF_3	2,7 ± 0,7
*C_3H_6	2,0 ± 0,2
*CH_3OH	1,8 ± 0,2
*Autres	2,3 ± 1,4
*HF (minimal)	22,1 ± 7,1
Somme	**1643,0 ± 50,3**

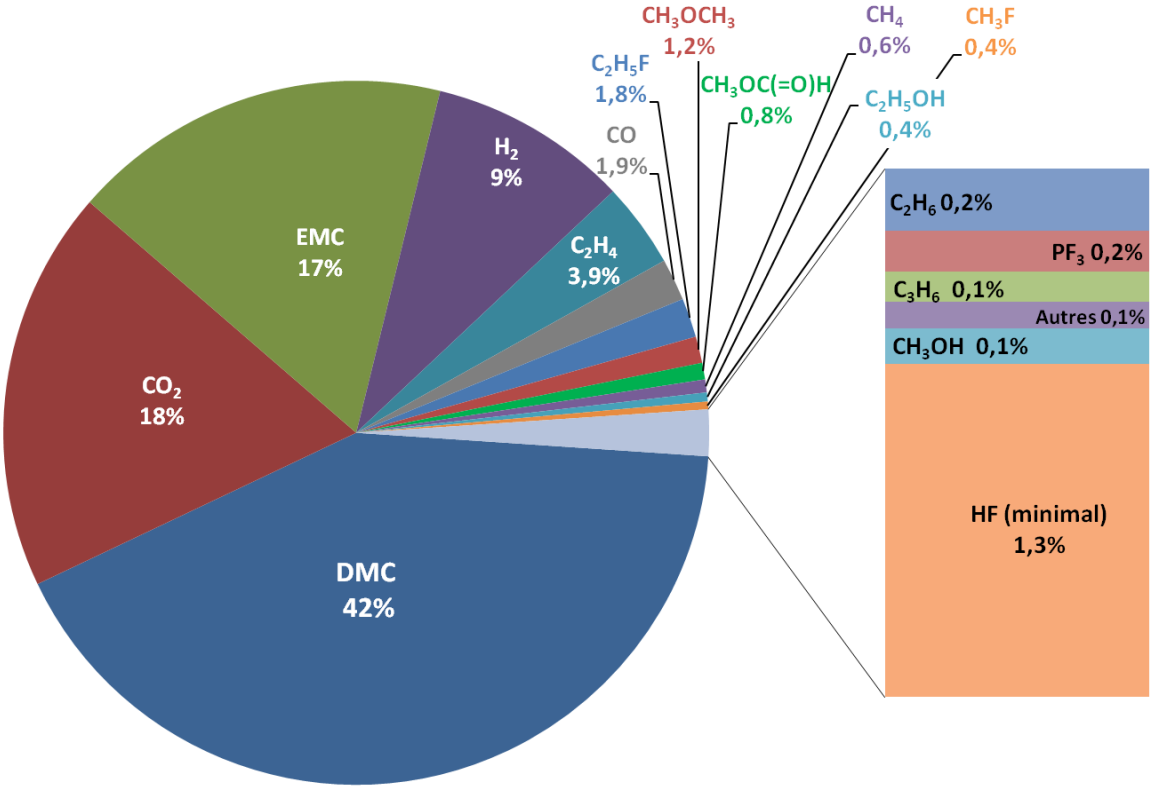


Figure III-24 : Proportion volumique de chaque composé gazeux émis dans les essais de surcharge avec comportement typique.

Comme indiqué dans le tableau III-19, le volume total des espèces gazeuses émises est de 1643,0 ± 50,3 mL. Les principales espèces gazeuses, majoritaires en proportions, sont : le carbonate de diméthyle DMC, le dioxyde de carbone CO_2, le carbonate d'éthyle méthyle EMC, le dihydrogène H_2, l'éthylène C_2H_4 et le monoxyde de carbone CO. Les solvants volatils représentent 59 % de l'émanation gazeuse et constituent donc la majeure partie des espèces émises.

Les espèces fluorées gazeuses émises sont le fluoroéthane C_2H_5F, l'acide fluorhydrique HF, le fluorométhane CH_3F et le trifluorure de phosphore PF_3. Elles représentent 3,7 % de l'émanation gazeuse de la cellule et sont donc minoritaires dans celle-ci.

3. Discussion

3.1. Comparaison avec d'autres tests de surcharge avec analyse de gaz

3.1.1. Conditions opératoires

L'examen de la littérature, présentée dans le chapitre I (tableau I-1), montre qu'il n'y a que quatre études portant sur des tests de surcharge avec analyse de gaz, mais sur des cellules dont la composition interne peut être différente de la nôtre. Il s'agit des études de Kumai et al. (1999) *[Kumai, 1999]*, de Kong et al. (2005) *[Kong, 2005]*, de Ohsaki et al. (2005) *[Ohsaki, 2005]* et de Yuan et al. (2015) *[Yuan, 2015]*. Le tableau III-20 présente la comparaison des compositions internes des cellules étudiées par ces auteurs, respectivement les cellules A, B, C et D avec celle de notre étude (cellule T), ainsi que les spécificités des tests de surcharge effectués.

Tableau III-20 : Conditions et résultats expérimentaux des tests de surcharge avec analyse de gaz disponibles dans la littérature.

	Cellule **A**	Cellules **B**	Cellule **C**	Cellule **D**	Cellule **T**
	Kumai et al. (1999)	Kong et al. (2005)	Ohsaki et al. (2005)	Yuan et al. (2015)	Notre étude
Nature de la cathode	LCO	LCO, LMO, LFP	LCO	NMC	LFP
Solvants (Proportions molaires)	PC:EMC: DEC:DMC (5:2:1:1)	EC:DEC (1,8:1)	EC:EMC	EC:DEC:DMC (1,8:1:1,4)	DMC:EMC: EC:PC 1,93:1,04: 1:0,24.
Masse de la cellule (g)					75,4
Capacité (Ah)	1,0	LCO: 1,1 LMO: 0,7 LFP: 1	0,65	2,0	2,5
Rythme de surcharge	880 cycles à 0,2C	0,2C	1C	1C	2C

	Cellule **A**	Cellules **B**	Cellule **C**	Cellule **D**	Cellule **T**
	Kumai et al. (1999)	Kong et al. (2005)	Ohsaki et al. (2005)	Yuan et al. (2015)	Notre étude
Observation d'un déconfinement	Non	Non	Non	Oui	Oui
Prélèvement des échantillons gazeux	1 point après 880 cycles à +5 % de la capacité normale	1 point à 5,0 V	5 points à différentes étapes de la surcharge	3 points à différentes étapes de la surcharge avant déconfinement	Continu + 1 point intermédiaire Statique : 1 point à la fin de l'essai
SOC maximal (%)	105			200	135
Température maximale externe (°C)	25		120	100 (238 interne)	145
Volume gazeux quantifié (mL à P_{atm} et 20°C)	10,6		24		1643,0

Comme le montre le tableau III-20, les principales différences observées concernent le matériau actif de la cathode ainsi que la nature chimique des solvants d'électrolyte et leurs proportions relatives. Dans tous les cas, l'électrolyte est constitué de sel de lithium, $LiPF_6$, dissous dans un mélange de solvants de type carbonate.

Les études réalisées par Kumai et al. (1999), Kong et al. (2005), Ohsaki et al. (2005) et Yuan et al. (2015) ne donnent pas d'information sur la masse de la cellule abusée.

Les cellules D (Yuan et al.) et T (ce travail) sont celles ayant la plus grande capacité, respectivement 2 et 2,5 Ah.

Le rythme de surcharge exercé sur la cellule T (ce travail) est le plus élevé (2C). Les analyses en phase gazeuse, réalisées dans les études d'Ohsaki et al. (2005) (cellule C) et de Yuan et al. (2015) (cellule D), ont été effectuées grâce à différents points de prélèvement au cours de la surcharge, avant déconfinement. Dans notre étude (cellule T), la surcharge a été poussée après le déconfinement total de la cellule et les prélèvements de gaz ont été effectués au cours de la surcharge (montage continu) et

après la surcharge (montage statique). Le suivi de l'état de charge pendant le test abusif a été effectué dans le cas des études A *[Kumai, 1999]* et D *[Yuan, 2015]*. Dans l'étude D, on remarque que l'état de charge atteint par les cellules avant le déconfinement est supérieur à celui de l'étude T (ce travail). Cela peut s'expliquer par le fait que la batterie abusée contient des cellules de type NCM (Nickel Cobalt Manganèse), connues pour avoir une plus grande capacité à supporter la surcharge.

La température externe enregistrée lors des essais C *[Ohsaki, 2005]* et D *[Yuan, 2015]* n'excède pas 120°C, ce qui est comparable avec l'étude T (ce travail). Notons que dans l'étude D *[Yuan, 2015]*, des thermocouples ont été placés au coeur des cellules afin de connaître leur température interne. Cette étude a montré que la différence entre les températures internes (au coeur de la cellule prismatique) et externes lors de la surcharge peut être considérable. En effet, la température externe de la cellule est de 100°C alors que sa température interne est de 238°C. Cette observation est en accord avec l'étude de surcharge de Leising et al. (2001) *[Leising, 2001]* sur des cellules boutons avec une cathode $LiCoO_2$ où une différence de 93°C avait été observée entre l'intérieur (199°C) et l'extérieur (106°C) de la cellule lors d'un phénomène d'emballement thermique. En appliquant le même écart de température aux cellules T (ce travail, dont la température de surface externe mesurée est de 145°C), on peut supposer que la température interne pourrait dépasser 250°C.

Le volume gazeux, hors solvants, a été quantifié dans les études A *[Kumai, 1999]* et C *[Ohsaki, 2005]*. Dans les deux cas, ce volume est très inférieur à celui de l'étude T (ce travail). Pour l'étude A *[Kumai, 1999]*, cela s'explique par le fait que la surcharge appliquée n'est pas très agressive car elle n'excède pas les 105 % SOC. De plus, la surface de la cellule est maintenue par une régulation forcée à température ambiante et constante lors de ces cycles de surcharge. Cet essai de faible surcharge n'a pas donné lieu à une augmentation de la température. Ainsi, le volume gazeux obtenu dans l'étude A *[Kumai, 1999]* est comparable au volume quantifié lors du premier dégazage

de l'étude T (ce travail), (supposé d'origine électrochimique) : 17,43 mL jusqu'à l'étape 3 sur les figures III-20 et III-21, ce qui conforte cette hypothèse.

L'emballement thermique dans l'étude C *[Ohsaki, 2005]* n'a pas conduit à un déconfinement. De plus, cet emballement thermique a été moins violent que dans le cas de l'étude T (ce travail). En effet, la température maximale de la surface est plus faible et diminue ensuite rapidement vers la température à l'ambiante. Il se peut aussi que la cellule étudiée dispose d'une masse inférieure à celle de la cellule T permettant un meilleur échange thermique avec l'extérieur capable de limiter l'incursion en température.

3.1.2. Identification et quantification des gaz

Les bilans des émissions gazeuses pour les différents tests de surcharge (A, B, C, D et T) sont résumés dans le tableau III-21.

Tableau III-21: Comparaison des émanations gazeuses dans différents tests de surcharge. ☑: identifié mais non quantifié, *: Valeur de l'étude C à la dernière étape de prélèvement de la surcharge.

Cellule	**A** Kumai et al. (1999)	**B** Kong et al. (2005)	**C** surchargée* Ohsaki et al. (2005)	**D** 190 % SOC Yuan et al. (2015)	**T** surchargée total Ce travail	**T** surchargée (gaz communs normalisés)
Gaz	Proportions gaz (%)		Proportions gaz (%)	Proportions gaz (%)	Proportions gaz (%)	Proportions gaz (%)
DMC					41,9	omis
CO_2	81,4	☑	48,9	58,4	18,4	53,8
EMC					17,5	omis
H_2			11,9		9,1	26,6
C_2H_4		☑	4	4	3,9	11,4
CO			14,7	31,7	1,9	5,6

Cellule / Espèce gazeuse	**A** Kumai et al. (1999)	**B** Kong et al. (2005)	**C** surchargée* Ohsaki et al. (2005)	**D** 190 % SOC Yuan et al. (2015)	**T** surchargée total Ce travail	**T** surchargée (gaz communs normalisés)
C_2H_5F		☑			1,8	omis
CH_3OCH_3					1,2	omis
$CH_3OC(=O)H$					0,8	omis
CH_4	12,9	☑	14,7	0,5	0,6	1,8
C_2H_5OH					0,4	omis
CH_3F					0,4	omis
C_2H_6	2,8		5,7	0,8	0,2	0,6
PF_3					0,2	omis
C_3H_6					0,1	omis
CH_3OH					0,1	omis
Autres				4,6	0,1	0,3
C_3H_8	2,9				0	0,0
HF					1,3	omis
Total	100		100	100	100	100

Le tableau III-21 montre que l'ensemble des gaz identifiés et quantifiés par les différents auteurs ont également été identifiés et quantifiés dans notre étude. Ce n'est pas le cas du propane C_3H_8 qui n'a été identifié que dans l'étude A *[Kumai, 1999]*, probablement du fait de la différence de nature d'électrolyte. En revanche, certains gaz que nous avons identifiés et quantifiés ne l'ont pas été ou dans des proportions différentes dans les autres études. Il s'agit des espèces suivantes : acide fluorhydrique HF, éther de diméthyle CH_3OCH_3, formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, fluorométhane CH_3F, éthanol C_2H_5OH, méthanol CH_3OH, trifluorure de phosphore PF_3 et propène C_3H_6.

Globalement, on peut noter que, malgré la différence de nature des électrodes et de

composition de l'électrolyte, les mêmes espèces chimiques gazeuses ont été identifiées. La figure III-25 permet de comparer les proportions des gaz émanant des cellules Li-ion dans les quatre études ayant établi leur quantification.

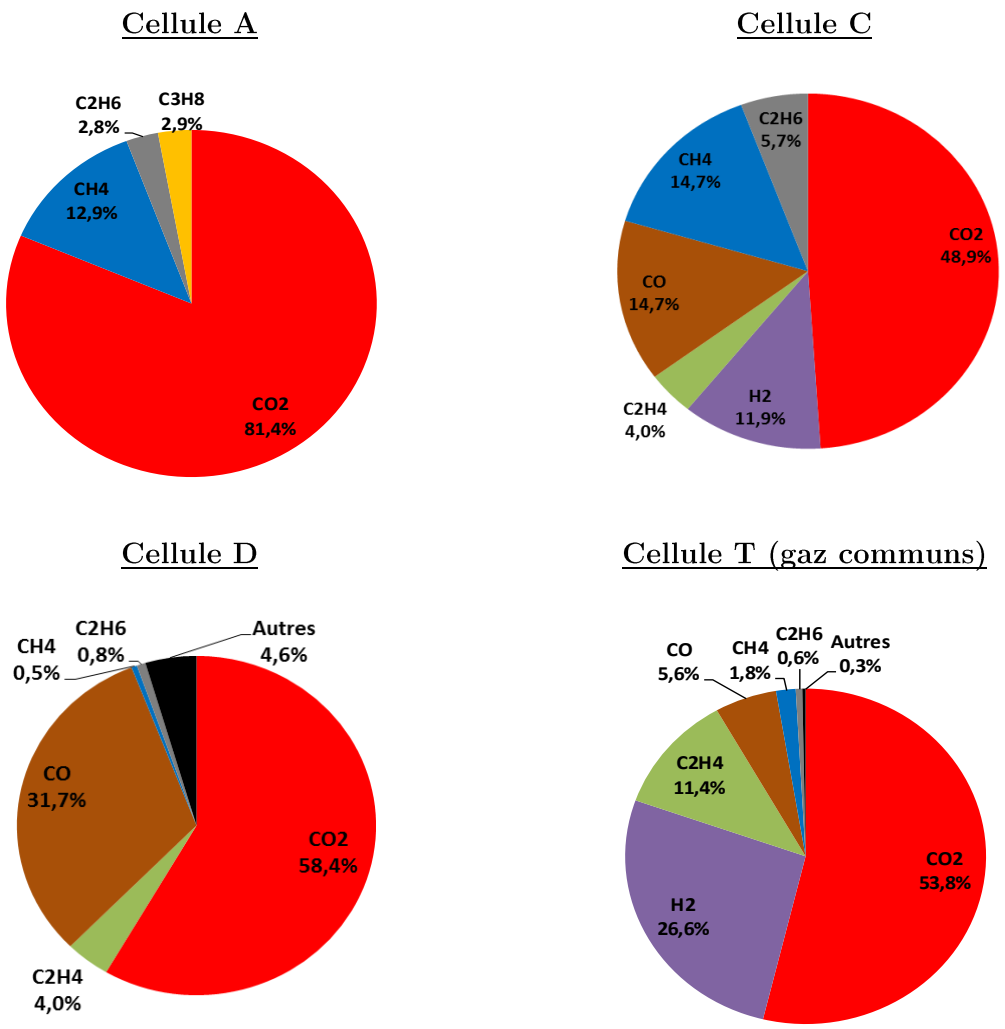


Figure III-25 : Comparaison des proportions volumiques limitées aux gaz communs émis entre les différents tests de surcharge (Cellule A : *[Kumai, 1999]*, Cellule C : *[Ohsaki, 2005]*, Cellule D : *[Yuan, 2015]* et Cellule T : ce travail).

La figure III-25 montre que les proportions des espèces chimiques gazeuses diffèrent d'un essai à l'autre. Néanmoins, on observe que le dioxyde de carbone CO_2 est le gaz majoritairement émis par les différentes cellules. La cellule A *[Kumai, 1999]* est la plus émettrice de CO_2 (environ 76 %).

Le dihydrogène H_2 n'a pas été quantifié dans toutes les études, seulement dans les études C *[Ohsaki, 2005]* et T, dans lesquelles sa proportion est importante, respectivement 12 et 27 %.

L'éthylène C_2H_4 a été quantifié de façon similaire dans les études C *[Ohsaki, 2005]* et D *[Yuan, 2015]* (4 %). Cette valeur est presque triplée dans l'étude T (environ 12 %).

Le monoxyde de carbone CO a été identifié et quantifié en proportion significative dans l'étude D *[Yuan, 2015]* (presque 32 %), mais en proportion moindre dans les études C *[Ohsaki, 2005]* et T (ce travail), respectivement 15 et 6%.

S'agissant du fluoroéthane C_2H_5F, il n'a été identifié que dans les études B *[Kong, 2005]* et T, c'est-à-dire celles portant sur des cellules LFP.

Le méthane CH_4 a été quantifié en proportion significative dans les études A *[Kumai, 1999]* et C *[Ohsaki, 2005]* (environ 15 %). Les études D *[Yuan, 2015]* et T ont quantifié le méthane en proportion bien moindre (respectivement 0,5 et 1,7 %).

L'éthane C_2H_6 a été identifié dans les études A, C, D et T dans des proportions différentes. Sa proportion est évaluée à 2,6 % dans l'étude A, 5,7 % dans l'étude C *[Ohsaki, 2005]*, 0,8 % dans l'étude D *[Yuan, 2015]* et 0,7 % dans l'étude T. Les études D et T ont établi des quantifications proches alors que celle réalisée par l'étude C est bien supérieure. Cela peut être dû au fait que l'électrolyte de la cellule C est majoritairement composé de carbonate d'éthyle méthyle EMC dont la décomposition est supposée pouvoir former préférentiellement de l'éthane à partir de son groupe éthyle.

La comparaison effectuée dans cette partie est bien évidemment limitée. En effet, l'abus est du même type mais les cellules étudiées possèdent des compositions chimiques distinctes les unes des autres. Il est donc très difficile d'élucider les mécanismes réactionnels à l'origine de la formation des gaz. Afin de comprendre le rôle de la composition chimique de la cellule dans la nature et la proportion de l'émanation

gazeuse, nous avons effectué des comparaisons sur des cellules du même type (LFP), même si l'abus est différent. C'est dans cette optique que dans le paragraphe suivant, nos résultats sont comparés avec ceux d'essais abusifs de type chauffage externe pratiqués sur des cellules similaires.

3.2. Comparaison avec des tests de chauffage externe

3.2.1. Conditions opératoires

Lors d'une surcharge entrainant un phénomène d'emballement thermique, le flux thermique de chauffage de la cellule est dirigé d'un ou plusieurs points chauds internes vers l'extérieur de celle-ci. Dans les tests abusifs de type thermique, c'est une sollicitation inverse qui est reproduite : le chauffage est dirigé de la surface extérieure de la cellule vers son cœur, ainsi la cellule entière est soumise au chauffage.

Golubkov et al. (2015) *[Golubkov, 2015]* ont réalisé des tests thermiques sur des cellules de technologie NCA (cellules E) et LFP (cellules F) à différents états de charge. Les cellules ont été pré-chargées ou pré-surchargées à un rythme très lent pour éviter leur déconfinement avant de subir un abus thermique de chauffage externe isolé dans un réacteur étanche rempli de gaz inerte. Un échantillon de l'émanation gazeuse est collecté après le phénomène d'emballement thermique, lorsque la cellule a donc totalement perdu son confinement.

La composition chimique des cellules étudiées est comparable à celle de la cellule T. La nature chimique de l'électrolyte ainsi que la proportion des solvants dans les cellules F (LFP) et T sont comparables. L'électrolyte de la cellule E (NCA) est composé en grande partie du solvant DMC. La figure III-26 présente la comparaison massique des éléments internes des cellules E, F et T.

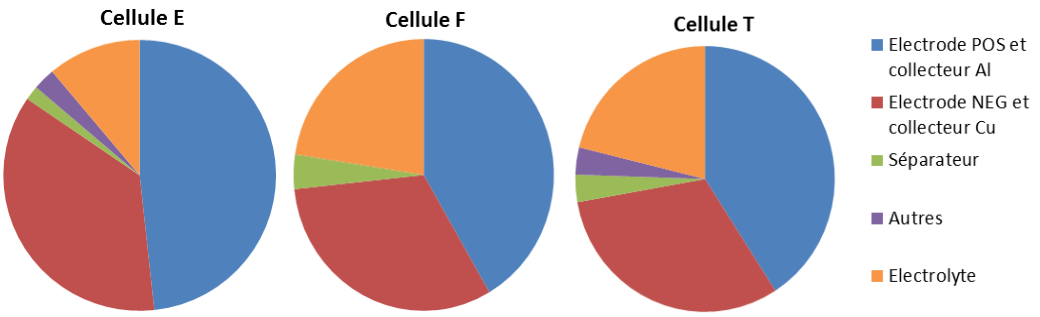


Figure III-26 : Proportion massique des éléments internes entre les cellules E, F et T (hors emballage).

La figure III-26 montre que les proportions massiques des différents éléments des cellules F et T sont très similaires.

Le tableau III-22 présente les conditions expérimentales et les caractéristiques des cellules abusées par des tests de chauffage dans les études de Golubkov et al. (2015) (cellule E avec le plus grand état de charge et sur les cellules F chargées totalement et surchargées). Pour comparaison, les caractéristiques de notre étude sont à nouveau précisées.

Tableau III-22 : Conditions expérimentales et caractéristiques des cellules abusées par des tests de chauffage dans les études de Golubkov et al. (2015). Pour comparaison, les caractéristiques de notre étude sont précisées.

Cellule	**E** : 143% SOC Golubkov (NCA)	**F** : 100% SOC Golubkov (LFP)	**F** : 115% SOC Golubkov (LFP)	**F** : 130% SOC Golubkov (LFP)	**T** : 135% SOC Ce travail (LFP)
Masse de la cellule (g)	45,40	38,87	38,87	38,87	75,4
Masse électrolyte (g)	4,41	6,41	6,41	6,41	14,06
Capacité (Ah)	3,35	1,1	1,1	1,1	2,5
Tmax externe (°C)	1075	440	395	450	145
V gaz (mL à P_{atm} et 20°C)	7284	770	1466	1394	1643,0

Dans les études de Golubkov et al. (2015), la sollicitation de la cellule est combinée. Dans un premier temps, la cellule est surchargée. Dans un second temps, elle est chauffée lentement depuis la température ambiante à une vitesse de 2°C.min^{-1} pour les cellules E (NCA) et de 4°C.min^{-1} pour les cellules F (LFP). Ces essais combinent

donc l'effet de la température et de la charge poussée jusqu'à la surcharge. L'analyse de la composition des gaz est effectuée après l'auto-ouverture de la cellule.

Comme le montre le tableau III-22, dans le cas des études E et F, les masses de la cellule et de l'électrolyte sont presque deux fois inférieures à celle de la cellule T.

La capacité de la cellule F (1,1 Ah), de même technologie LFP que la cellule T, est deux fois plus faible que celle de la cellule T (2,5 Ah) alors que la cellule E, de technologie NCA, possède la plus grande capacité (3,5 Ah).

La température maximale de la surface de la cellule enregistrée est très supérieure pour la cellule E (technologie NCA) par rapport aux cellules F et T (technologie LFP). Typiquement, cette température dépend beaucoup de la chimie de la cathode *[Peng, 2016] [Jiang, 2004]*. La cellule LFP est connue pour être plus stable thermiquement et ne pas contribuer à l'emballement thermique. De ce fait, les cellules F (LFP) ont atteint des températures maximales de surface allant de 395 à 450°C. Notons que le SOC, lorsqu'il est supérieur ou égal à 100 %, ne semble pas avoir d'influence sur cette température. Pour la cellule T, la température maximale externe observée est de 145°C. Les températures de surface des cellules F et T ne sont pas équivalentes aux températures internes de ces cellules. En effet, lors d'une surcharge la température interne est supérieure à la température de surface *[Yuan, 2015] [Leising, 2001]*, alors que dans le cas d'un chauffage externe, la température interne peut être inférieure à la température externe avant emballement. De plus, la surcharge peut entrainer un chauffage intense en différents points du bobinot de la cellule.

Les volumes de gaz estimés pour les cellules E, F et T sont différents. La cellule E (NCA) a produit presque 7,3 L de gaz ce qui est très supérieur à ses homologues de type LFP. La température de 1075°C atteinte lors de ce test est supposée responsable de cette émanation considérable. La cellule F (LFP) étudiée par Golubkov et al. (2015) pèse presque deux fois moins que la cellule T mais le volume de son émanation à 115 %

et 130 % de SOC est quasi-identique à celui de la cellule T.

Ces différences peuvent être expliquées par les raisons suivantes :

- dans leur étude, Golubkov et al. (2015) ont estimé le volume de gaz obtenu (à partir de la loi des gaz parfaits) en considérant la mesure de pression à la température de l'enceinte d'essai. Cette valeur prend donc en compte les gaz et les solvants volatils émanant des cellules d'essai. Cette méthode diffère par excès comparée à la nôtre.
- Le suivi visuel des tests de surcharge sur la cellule T a permis de constater que, lors des essais au comportement typique, l'emballage de la cellule s'est cisaillé mais ne s'est pas totalement ouvert et le bobinot ne s'est pas déroulé (figure III-11). Or, nous avons constaté qu'il piège une partie des solvants volatils se trouvant à l'intérieur du bobinot. L'étude de Golubkov et al. (2015) ne donne pas accès aux photographies des cellules F pendant ou après les tests abusifs, mais on peut néanmoins supposer que la rupture de confinement de ces cellules a été plus violente et a entrainé une plus grande exposition du bobinot à l'atmosphère d'essai. Dans ce cas, une plus grande proportion de solvants volatils a été émise par les cellules F.
- Le chauffage extérieur lent entraîne un chauffage homogène de toute la cellule (hors réaction chimique interne). Lorsque les cellules F entrent en emballement thermique, la température est déjà élevée en leur sein (entre 80°C et 155°C). Tous les solvants volatils peuvent donc s'échapper de la cellule car le liquide est déjà porté à une température permettant sa vaporisation en phase gazeuse. Cela peut expliquer le plus grand volume d'espèces sous formes gazeuses obtenues dans le cas des études F par rapport aux études T à masse équivalente.

3.2.2. Identification et quantification des gaz

Le tableau III-23 indique la proportion des différents gaz identifiés et quantifiés dans les études d'essais abusifs sur les cellules E, F (avec différents SOC) et T.

Golubkov et al. (2015) n'ont pas pu identifier et quantifier les espèces facilement

condensables, comme les solvants volatils, car l'émanation gazeuse passe par un piège à froid (dont l'analyse n'est pas réalisée) avant d'être collectée.

Tableau III-23 : Comparaison des proportions des gaz émis par les cellules E, F et T.

Cellule	**E** : 143% SOC (NCA)	**F** : 100% SOC (LFP)	**F** : 115% SOC (LFP)	**F** : 130% SOC (LFP)	**T** : 135% SOC surchargée total	**T** : surchargée (gaz communs normalisés)
Espèce gazeuse	Proportions (%)	Proportions (%)	Proportions (%)	Proportions (%)	Proportions (%)	Proportions (%)
DMC					41,9	
CO_2	22	48,3	52,2	55,8	18,4	53,8
EMC					17,5	
H_2	26,2	29,4	34	30,1	9,1	26,7
C_2H_4	1,5	7,2	4,7		3,9	11,4
CO	43,4	6,4	6,4	7,7	1,9	5,6
C_2H_5F					1,8	
CH_3OCH_3					1,2	
$CH_3OC(=O)H$					0,8	
CH_4	6,9	5,4	2,6	6,4	0,6	1,7
C_2H_5OH					0,4	
CH_3F					0,4	
C_2H_6		0,5	0,1		0,2	0,7
PF_3					0,2	
C_3H_6					0,1	
CH_3OH					0,1	
Autres					0,1	
HF					1,3	
Total	100	100	100	100	100	100

Le tableau III-23 montre que les natures chimiques des principaux gaz identifiés dans le cas des cellules E et F sont très similaires à ceux des cellules T et des essais A, B, C et D, réalisés en sollicitation de surcharge sur d'autres natures d'électrodes et d'électrolytes. Les résultats de l'étude sur la cellule F montrent que le SOC, lorsqu'il est supérieur ou égal à 100 %, n'a pas d'influence sur la proportion des différents gaz

émis. La figure III-27 permet de comparer les proportions des gaz émanant des cellules Li-ion dans les quatre études. Comme précédemment, cette comparaison ne peut être effectuée en considérant tous les gaz quantifiés dans notre étude, c'est pourquoi nous avons limité la comparaison uniquement aux gaz communs identifiés et quantifiés dans ces études.

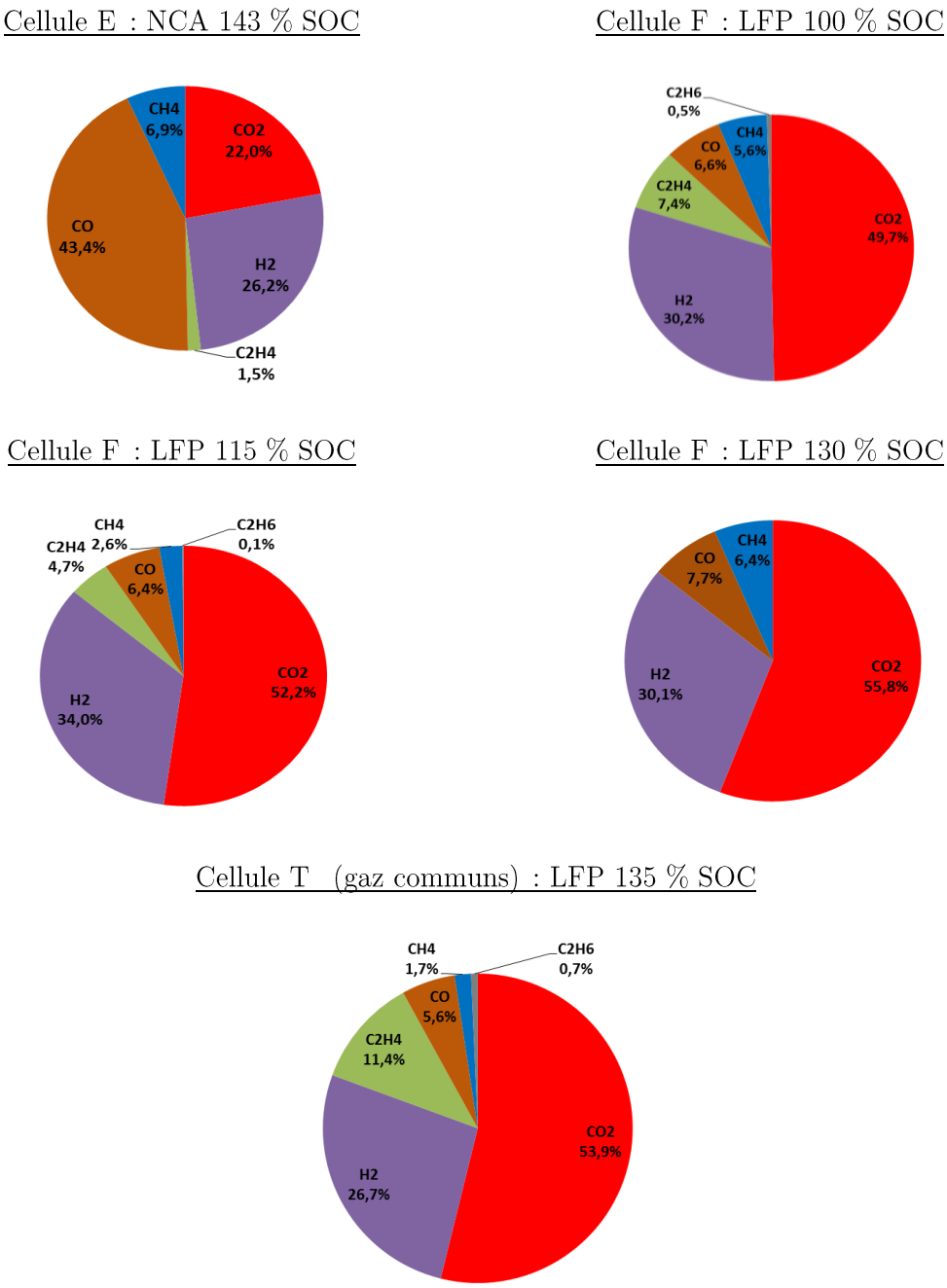


Figure III-27 : Comparaison des proportions volumiques de gaz communs émis entre les différents tests abusifs sur les cellules E, F et T.

La figure III-27 montre que le dioxyde de carbone CO_2 est le gaz majoritairement émis dans le cas des cellules LFP avec des proportions similaires entre les cellules T et F dans lesquelles il est responsable de la moitié de l'émanation gazeuse. En revanche, ce n'est pas le principal gaz émis par la cellule E (NCA), il ne représente que 22 % de l'émanation, derrière le monoxyde de carbone CO (43,4 %) et le dihydrogène H_2 (26,2%).

Le dihydrogène H_2 est le second gaz principalement émis par les cellules E (NCA), F (LFP) et T. Il est présent en proportion identique dans les différents essais (entre 26 et 30 %).

L'éthylène C_2H_4, est décelé en proportion infime pour la cellule E (NCA) qui comporte peu d'EMC dans son électrolyte. Sa quantité est d'environ 5 % pour les cellules F (LFP), soit une quantité deux fois plus faible que celle des cellules T.

Le monoxyde de carbone CO est analysé en proportions similaires dans les cellules F et T, il représente près de la moitié de l'émanation de la cellule E.

Le méthane CH_4 est un gaz présent en faible quantité dans l'abus des 3 cellules E, F et T, avec une proportion plus faible pour la cellule T.

L'éthane C_2H_6 est un gaz minoritaire, identifié seulement dans les cellules F (LFP) et T, dans lesquelles l'EMC est présent en quantité non négligeable dans la composition de l'électrolyte.

Malgré la différence d'agression appliquée artificiellement, les compositions volumiques des gaz émis par les cellules F (LFP) et T sont très proches. Cela peut s'expliquer par des technologies de cathodes identiques et des compositions d'électrolyte très ressemblantes. En revanche, la cellule E (NCA) possède une chimie de cellule différente et une température maximale de surface supérieure à celle des cellules de technologie LFP ; cela peut expliquer la différence observée dans la composition des gaz émis.

Nous pouvons noter que l'atmosphère de la chambre d'abus, sous air pour la cellule T

et sous gaz inerte pour les cellules E et F, ne semble pas influencer la proportion et la nature des gaz. La formation des gaz dans les essais de surcharge pratiqués sur la cellule T semble donc avoir lieu principalement dans des conditions quasi-anaérobies. En effet, après l'ouverture de son emballage, le flux d'émanation de gaz hors de la cellule peut empêcher l'air extérieur de pénétrer dans celle-ci.

Enfin, la température semble bien jouer un rôle prépondérant dans la formation des gaz après la chute de courant alors que l'effet électrochimique paraît être négligeable. La quantité totale des gaz créés et leurs proportions semblent être gouvernées par la dégradation thermique de la cellule et en particulier de l'électrolyte pour les cellules de type LFP.

3.3. Comparaison avec l'essai au comportement atypique

Lors de l'essai de surcharge n°9, un prélèvement de gaz a été effectué au bout de 1620 s d'essai. A cet instant, la cellule semble ne plus être réactive, et son refroidissement a lieu depuis plus de 10 minutes (voir Figure III-12). De plus, les phénomènes de déconfinement ont déjà eu lieu : la cellule ne forme plus de gaz. L'essai a été effectué avec le montage continu, c'est-à-dire avec une atmosphère non confinée : les résultats quantitatifs sont donc donnés seulement à titre indicatif pour cet essai. L'analyse du rapport O_2/N_2 correspond au rapport atmosphérique, le dioxygène n'a donc pas été créé de façon décelable au cours de cet essai. Malgré le renouvellement de l'enceinte d'essai par de l'air ambiant, la concentration des gaz prélevés dans celle-ci est supérieure à celle des prélèvements effectués dans les essais typiques avec le montage statique confiné. Ceci indique que le volume gazeux émis par la cellule a été bien plus important que celui obtenu lors des essais typiques. Le tableau III-24 présente le résultat de cette analyse et la comparaison avec les résultats issus des essais typiques.

Tableau III-24 : Comparaison des proportions de gaz entre les essais typiques n°1, n°2 et n°3 et l'essai atypique n°9 (hors HF et solvants volatils).

Espèce gazeuse	Proportion moyenne des essais statiques (%) (typiques)	Proportion dans l'émanation de l'essai n°9 à t=1620s (%) (atypique)
H_2	23,3	44,2
CO_2	46,8	26,1
C_2H_4	9,9	6,6
CO	4,9	5,7
$CH_3C(=O)H$	≈ 0,15	3,5
CH_4	1,5	3,2
C_3H_6	0,3	3,0
C_2H_5F	4,6	1,6
C_2H_6	0,6	1,1
CH_3OCH_3	3,1	1,0
CH_3OH	0,3	1,0
$CH_3OC(=O)H$	2,0	0,7
CH_3F	0,9	0,7
PF_3	0,4	0,6
CH_3Br	0	0,5
C_2H_5OH	1,0	0,4
Somme	100,0	99,9

Le tableau III-24 montre que lors de cet essai, plus agressif thermiquement, la concentration des espèces suivantes a considérablement augmentée : dihydrogène H_2, méthane CH_4, monoxyde de carbone CO, propène C_3H_6, acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ et éthane C_2H_6.

L'acétaldéhyde ($CH_3C(=O)H$) est formé en grande quantité alors qu'il était observé uniquement sous forme de traces (0,15 %) dans les essais typiques.

Le comportement de combustion vive du mélange gazeux issu de la cellule observé dans cet essai peut s'expliquer par l'augmentation du dihydrogène qui est le principal gaz

dégagé lors de cet essai (hors vapeurs de solvants).

Comme décrit précédemment, la température maximale de la surface de la cellule est très supérieure dans cet essai atypique (maximum de 351°C). Le résultat de ce prélèvement confirme le rôle primordial de la température sur la composition et la proportion de l'émanation gazeuse.

4. Conclusion

Le démontage de deux cellules neuves a permis d'identifier et de quantifier les composants internes de la cellule (cathode LFP avec des solvants de type carbonate classiquement utilisés dans les cellules Li-ion).

Les essais pratiqués avec le montage statique ont permis d'identifier et de quantifier les principaux gaz issus du déconfinement de la cellule. L'émanation s'est avérée répétable sur l'ensemble des essais ayant un comportement thermo-électrique typique. Le suivi du dégagement dans le temps des vapeurs de solvants volatils et de certains gaz cibles grâce au montage continu, a permis de montrer que l'essentiel du dégazage a lieu lorsque le courant de la cellule est nul et que la température est maximale. En outre, nous avons mis en évidence le fait que certaines espèces sont produites une fois les déconfinements de la cellule terminés. Les réactions de dégradation thermique peuvent donc être responsables de la création de ces gaz lors d'un abus de type surcharge entrainant un emballement thermique.

Par l'utilisation de deux types de montages complémentaires, il a été possible de réaliser le bilan massique (par quantification de toutes les espèces identifiées) des essais réalisés sur les cellules d'étude à hauteur de 70 %. Le liquide parsemé de solides encore présent dans l'enceinte en fin d'essai est supposé représenter les 30 % restants.

Grâce à cette étude, nous avons pu montrer que la formation d'acide fluorhydrique HF

apparaît lorsque les concentrations des autres espèces gazeuses produites diminuent. La production de HF se poursuit jusqu'à la fin de l'analyse IRTF, c'est-à-dire au-delà de 6 heures. L'allure de sa courbe de concentration en fonction du temps est différente de celle des autres gaz. Cela indique que son mécanisme de formation est non corrélé avec celui des autres gaz. Le contact de l'humidité de l'air ambiant avec l'électrolyte de la cellule peut être à l'origine de sa formation.

La comparaison de nos résultats avec ceux disponibles dans la littérature (portant seulement sur des tests de surcharge avec analyse de gaz) a permis de remarquer que, globalement, la nature des gaz émis est identique et que le dioxyde de carbone CO_2 est le gaz majoritaire émis par les différentes cellules (hors quantification des solvants volatils). Néanmoins, on observe que les proportions des gaz émis diffèrent considérablement d'un essai à un autre. Il est important de noter que la comparaison avec d'autres essais de surcharge est limitée car l'abus ne mène pas forcément au même comportement thermo-électrique. De plus, les cellules étudiées possèdent des compositions chimiques différentes les unes des autres.

La comparaison des tests abusifs sur des cellules de même composition chimique que notre cellule d'étude (cellule T) a été effectuée en vue de comprendre l'influence de la composition chimique de la cellule sur la nature et la proportion de l'émanation gazeuse. C'est dans cette optique que nous avons comparé notre étude avec une étude ayant pratiqué des essais de surcharge suivi d'un chauffage externe sur des cellules de compositions chimiques similaires sous atmosphère d'essai inerte (cellule F) *[Golubkov, 2015]*. Malgré la différence d'agression, les proportions volumiques des gaz émis par les cellules étudiées (cellules F de type LFP, ayant un état de charge supérieur ou égal à 100 %) et la nôtre (cellule T) sont très proches. Des cellules de compositions chimiques différentes (cellules E, technologie NCA) ont subi les mêmes abus de surcharge et de chauffage externe. Ces essais ont causé un emballement thermique des cellules menant

à des températures maximales de surface supérieures à celle des cellules de technologie LFP (cellules F et T). Le volume et la composition de l'émanation résultant du déconfinement des cellules E sont différents de ceux observés dans le cas des cellules F et T.

L'exploitation des essais atypiques ayant conduit, notamment, à des températures de surface très élevées, nous a montré que la proportion des gaz émanant de la cellule d'étude différait fortement par rapport au comportement typique.

Finalement, les principales conclusions que nous pouvons formuler sont les suivantes :

- La composition chimique de l'électrolyte de la cellule Li-ion abusée et l'effet thermique résultant de l'abus (lorsqu'il y a emballement thermique) déterminent la composition volumique de l'émanation des cellules et agit donc sur la formation des gaz.
- La dégradation thermique peut être un fort contributeur au volume des gaz dégagés dans les tests pratiqués, notamment ceux réalisés sur les cellules F (LFP) et T.
- L'atmosphère d'abus ne semble pas influencer la nature et la composition de l'émanation gazeuse, le mécanisme de formation des gaz serait donc essentiellement anaérobie (hors solvants et HF).

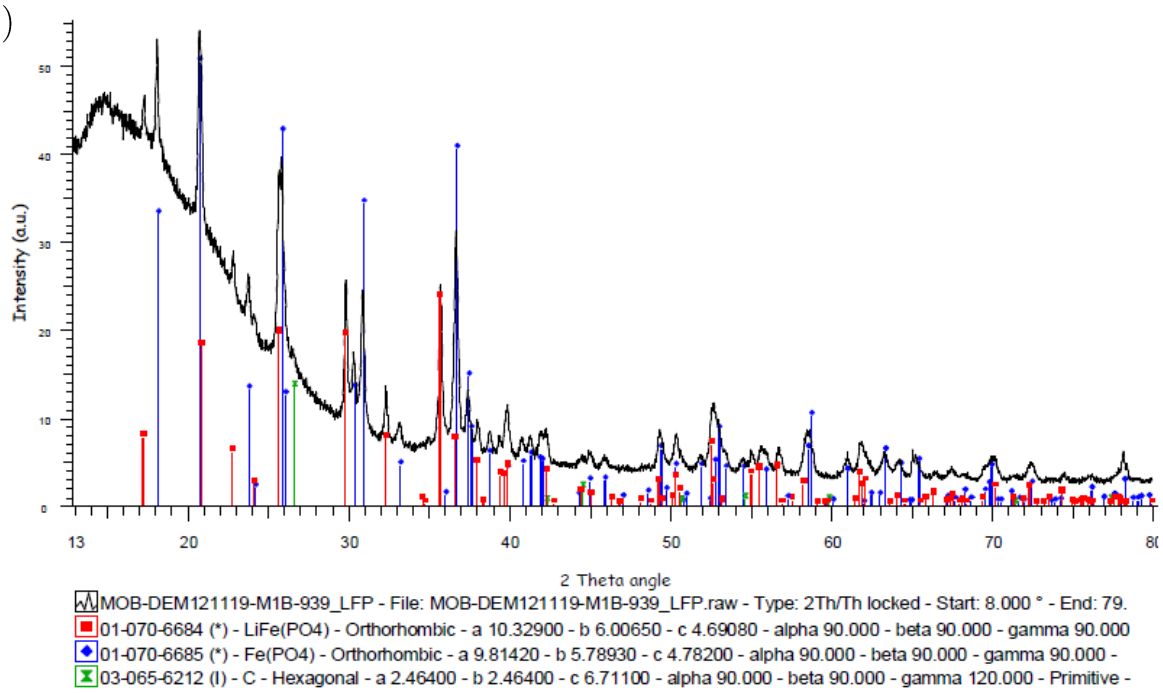
L'émanation gazeuse de la cellule est majoritairement constituée de solvants volatils inflammables. Ces observations nous ont orientés vers la réalisation, d'une étude, dite « par partie », portant sur la dégradation thermique des solvants de l'électrolyte.

Cette étude a pour objectif la compréhension des mécanismes réactionnels et fait l'objet de la seconde partie de ce manuscrit.

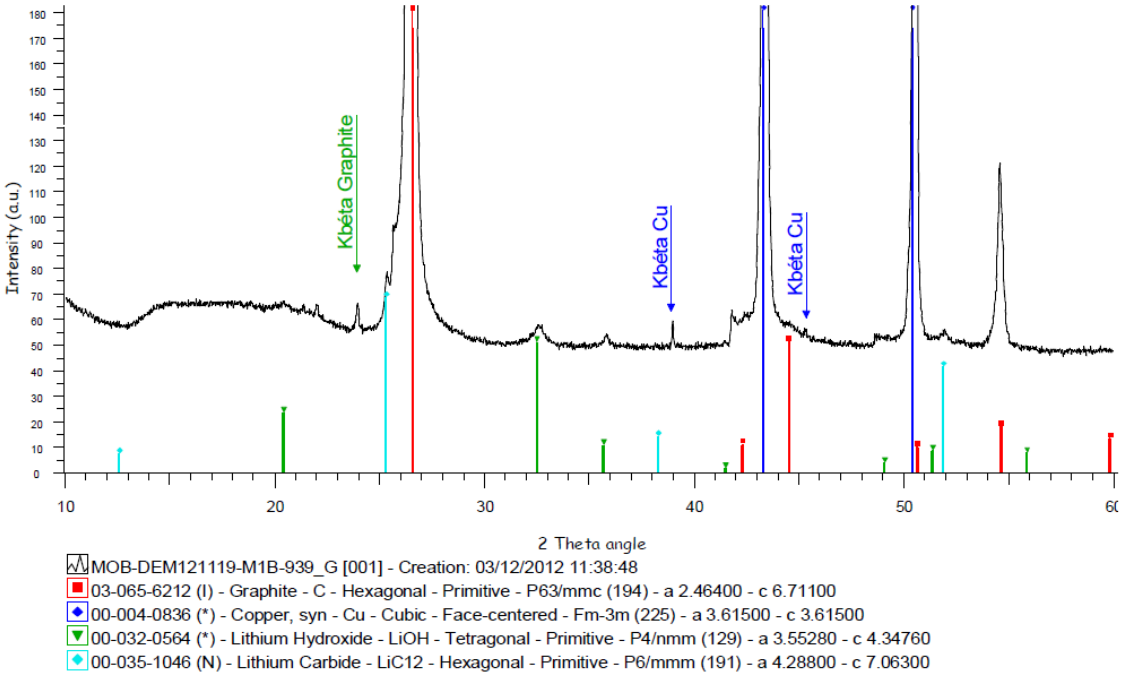
Annexe 1 – Analyse DRX des électrodes

Diffractogrammes des rayons X de : l'électrode positive LFP (a) et de l'électrode négative de graphite (b).

a)



b)



Annexe 2 – Quantification par µ-GC lors de l'essai n°3

Dans cet essai, l'échantillon gazeux à analyser est détendu dans le réseau de tuyaux à 0,373 bar puis dilué par de l'hélium (pour les colonnes avec ce gaz vecteur) jusqu'à la pression de mesure de 1,922 bar. Il est ainsi possible de calculer le facteur de dilution obtenu :

$$\text{Facteur de dilution (He)} = \frac{Pression\ du\ mélange\ (He + échantillon)}{Pression\ de\ l'échantillon\ détendu} = \frac{1{,}922}{0{,}373} = 5{,}15$$

Les courbes d'étalonnage utilisées pour quantifier le méthane et le diazote sur la colonne MS5A, sous gaz vecteur d'hélium, sont des droites d'équation :

Aire CH_4 = 78,33 × [%CH_4]

Aire N_2 = 86,60 × [%N_2]

Espèces gazeuses quantifiées sur la colonne MS5A sous gaz vecteur d'hélium

Espèce gazeuse	Temps de rétention (min)	Aire × Facteur dilution × coefficient de proportionnalité (µV.min)	Proportion (%)
O_2	0,61	1528,4	17,65*
N_2	0,73	5776,2	66,7
CH_4	0,99	19,58	0,25

*Estimation de l'O_2 par rapport au N_2

Le dioxygène a été quantifié par rapport à la courbe d'étalonnage du diazote réalisée pour des concentrations élevées (étalonnage effectué entre 0 et 35 % de N_2).

Le rapport entre les proportions de diazote et de dioxygène dans l'air est respecté dans l'analyse de cet essai avec 20,92 % de dioxygène :

$$\frac{[O_2]}{[O_2]+[N_2]} \times 100 = \frac{17,65}{17,65+66,7} \times 100 = 20,92\ \%$$

La courbe d'étalonnage utilisée pour le méthane sur la colonne PLOTQ, sous gaz vecteur d'hélium, est une droite d'équation :

Aire CH_4 = 135,55 × [%CH_4]

Espèces gazeuses quantifiées sur la colonne PLOTQ sous gaz vecteur d'hélium

Espèce gazeuse	Temps de rétention (min)	Aire × Facteur dilution × coefficient de proportionnalité (µV.min)	Proportion estimée par rapport au CH_4 (%)
CH_4	0,43	33,55	0,25
PF_3	0,50	10,19	0,08
CH_3F	0,52	20,97	0,15
C_2H_4	0,54	227,04	1,67
C_2H_6	0,58	14,23	0,1
H_2O	0,65	15,56	0,11
C_2H_5F	0,81	102,37	0,75
C_3H_6	0,93	6,35	0,05
CH_3OH	1,09	6,23	0,05
CH_3OCH_3	1,18	68,40	0,50
$CH_3OC(=O)H$	2,05	42,84	0,32
C_2H_5OH	2,88	22,39	0,17

Pour analyser le dihydrogène, l'échantillon est détendu dans le réseau de tuyaux à 0,336 bar puis dilué par de l'argon pour les besoins de l'analyse jusqu'à la pression de mesure à 2,073 bar, on peut donc calculer le facteur de dilution à l'argon effectué :

Facteur de dilution (Ar) = $\frac{Pression\ du\ mélange\ (Ar + échantillon\ )}{Pression\ de\ l'échantillon\ détendu} = \frac{2{,}073}{0{,}336} = 6{,}17$

La courbe d'étalonnage utilisée pour le dihydrogène sur la colonne MS5A, sous gaz vecteur d'argon, est une droite d'équation :

Aire H_2 = 357,21 × [%H_2]

Espèce gazeuse quantifiée sur la colonne MS5A sous gaz vecteur d'argon

Espèce gazeuse	Temps de rétention (min)	Aire × Facteur dilution (µV.min)	Proportion (%)
H_2	0,65	1316,20	3,68

Annexe 3 – Quantification du CO et du CO_2 par spectroscopie infrarouge

Le résultat de l'intégration des bandes relatives au CO et au CO_2, présentes sur la figure III-17, i.e. pour l'essai n°3, est fourni directement par le logiciel OPUS. Il est de :

- 1,479 u.a. (unité arbitraire) pour le CO,
- 1,401 u.a. pour le CO_2.

A partir de l'équation de Beer-Lambert (éq. II-2), il est possible de calculer la concentration C en $mol.L^{-1}$.

- Pour le CO, le spectre de référence à 0,5 % a été choisi. En utilisant C=0,5 % et en portant la valeur de l'absorbance A=0,986 dans l'équation (II-2), on en déduit la concentration dans la bouteille de prélèvement :

$$C(\text{essai}) = \frac{1,479}{0,986} \times 0,5 = 0,75\ \%$$

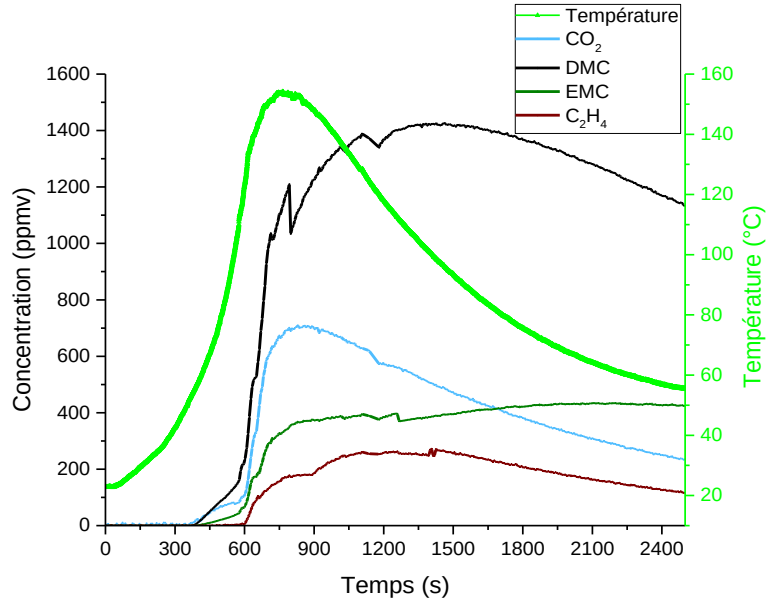
La concentration en CO dans la bouteille de prélèvement est donc de 0,75 %.

- De même, pour le CO_2, le spectre de référence à 10 % a été utilisé. On a donc les paramètres suivants : C=10 % et A=1,919 et la concentration de CO_2 dans la bouteille de prélèvement est donc de 7,3 % dans l'essai n°3.

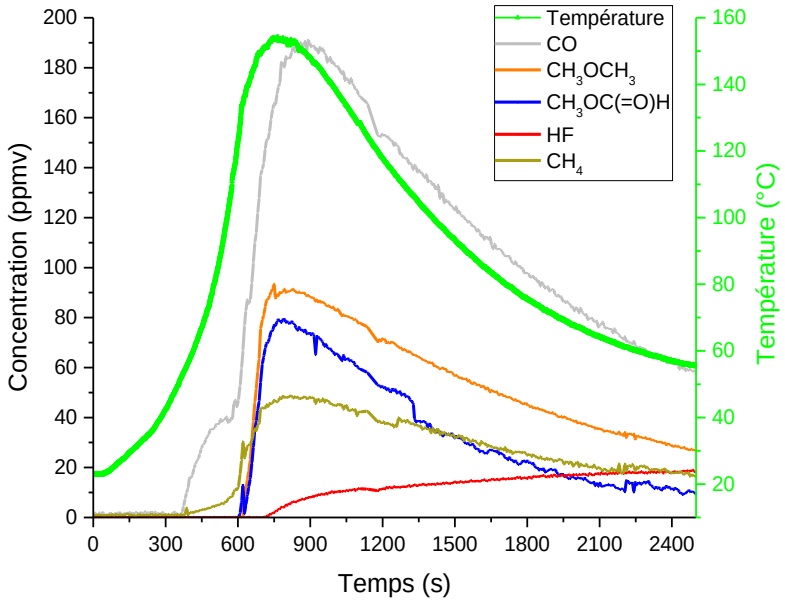
Annexe 4 – Résultats obtenus avec la baie IRTF lors de l'essai n°7

Evolution de la température (en °C - ordonnée de droite) en fonction du temps (en s) sur l'intervalle 0 – 2500 s et des concentrations (en ppmv- ordonnée à gauche) des gaz. a) : monoxyde de carbone CO, éther de diméthyle CH_3OCH_3, formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, acide fluorhydrique HF et méthane CH_4. ; b) : dioxyde de carbone CO_2, carbonate de diméthyle DMC, carbonate d'éthyle méthyle EMC et éthylène C_2H_4.

a)



b)



Annexe 5 – Comparaison de la concentration du CO estimée par la baie IRTF et par l'analyse IR en laboratoire

Dans cette annexe, un exemple de calcul permettant de comparer la concentration du CO obtenue à partir de la baie IRTF avec le résultat de l'analyse en laboratoire pour l'essai n°8 est décrit.

Les concentrations volumiques en CO estimées par la baie IRTF, aux deux instants encadrant le prélèvement, sont les suivantes :

Concentrations volumiques en CO estimées par la baie IRTF lors du prélèvement

Temps	Concentration en CO(ppmv)
1170s	119,98
1206s	103,77
Valeur moyenne	111,87

Le facteur de dilution appliqué entre l'enceinte d'essai et la baie IRTF a été calculé expérimentalement, il est égal à 25,28.

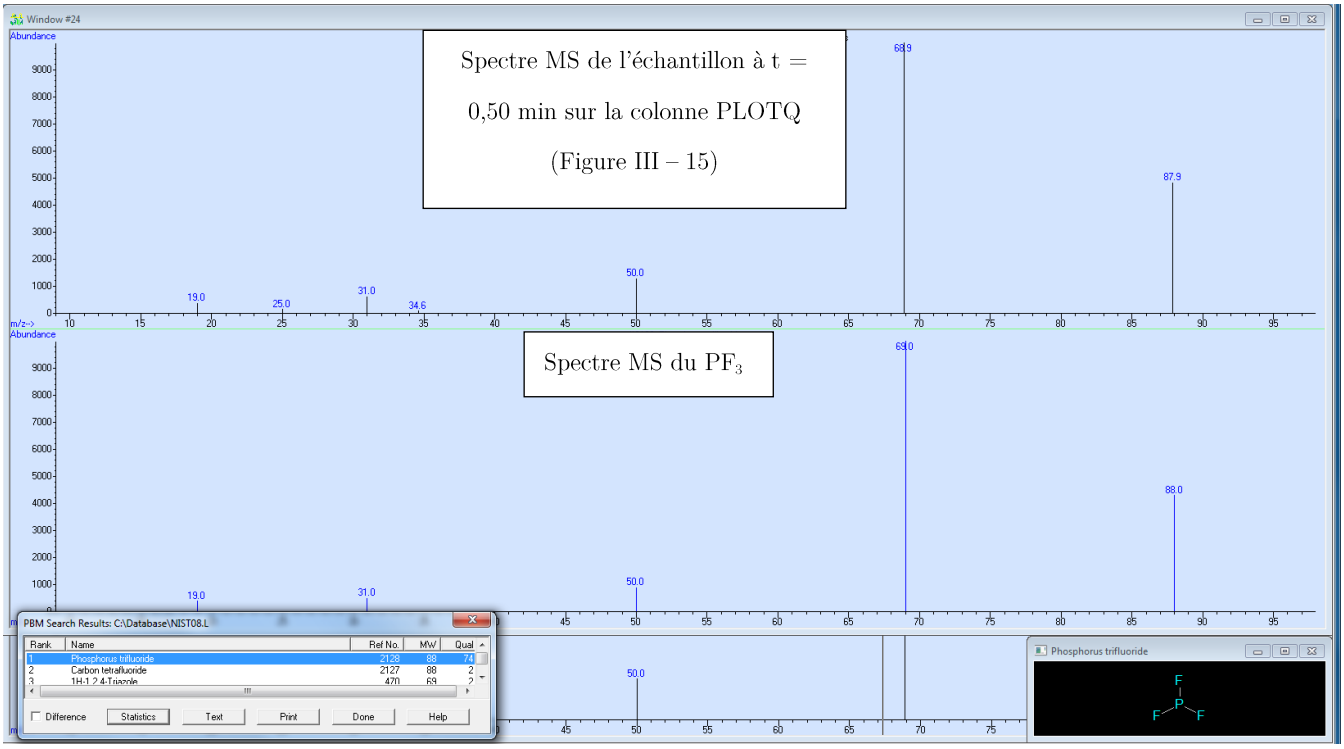
En corrigeant la concentration en CO mesurée par la baie IRTF avec la valeur de dilution calculée, on obtient la concentration volumique théorique dans la bouteille de prélèvement selon la baie IRTF :

C(CO)= 111,87 × 25,28 = 2828,2 ppmv soit 0,28 %

Ce résultat est en accord avec la valeur de 0,3 % estimée par l'analyse IR en laboratoire de la bouteille.

Annexe 6 – Identification du pic PF_3 avec le spectre de masse de l'échantillon

Comparaison du spectre de masse de l'échantillon à t = 0,50 min sur la Figure III–15 et du spectre de masse du PF_3 issu de la base NIST (Interface du logiciel MSD COUPLAGE SRA Data Analysis)



Références

[Andreassen, 1999]: E. Andreassen, *Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene*, Polymer Science and Technology Series, 2, (1999).

[Aurbach, 2007]: D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis , D. Kovachev, *Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 165, (2007), 491–499.

[Belov, 2008]: D. Belov, M.-H. Yang, *Failure mechanism of a Li-ion battery at overcharge conditions*, Solid State Electrochem, 12, (2008), 885-894.

[Belov(2), 2008]: D. Belov, M.-H. Yang, *Investigation of the kinetic mechanism in overcharge process for Li-ion battery*, Solid State Ionics, 179, (2008), 1816-1821.

[Chen, 2011]: Z. Chen, Y. Qin, Y. Ren, W. Lu, C. Orendorff, E.P. Roth, K. Amine, *Multi-scale study of thermal stability of lithiated graphite*, Energy Environmental Science, 4, (2011), 4023-4030.

[Doughty, 2012]: D.H. Doughty, *Vehicle battery safety roadmap guidance*, (2012).

[Duval, 2004]: C. Duval, *Polypropylènes (PP)*, Les techniques de l'ingénieur, (2004).

[Ecker, 2017]: M. Ecker, P. S. Sabet, D. U. Sauer, *Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem analysis*, Applied Energy, 206, (2017), 934–946.

[Finegan, 2016]: D.P. Finegan, M. Scheel, J.B. Robinson, B.Tjaden, M. Di Michiel, G. Hinds, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, *Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale X-ray CT study*, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, (2016), 30912--30919.

[Jana, 2015]: A. Jana, D.R. Ely, R.E. Garcia, *Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries*, Journal of Power Sources, 275, (2015), 912-921.

[Jiang, 2004]: J. Jiang, J.R. Dahn, *ARC studies of the thermal stability of three different cathodes materials: $LiCoO_2$; $Li[Ni_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}]O_2$; and $LiFePO_4$ in $LiPF_6$ and LiBoB EC/DEC electrolytes,* Electrochemistry Communications, 6, (2004), 39-43.

[Kanamura, 1999]: K. Kanamura, *Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources, 81-82, (1999), 123-129.

[Kong, 2005]: W. Kong, H. Li, X. Huang, L. Chen, *Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 142, (2005), 285-291.

[Kumai, 1999]: K. Kumai, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, K. Takei, R. Ishikawa, *Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell*, Journal of Power Sources, 81-82, (1999), 715-719.

[Golubkov, 2015]: A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A.Thalera, V. Hacker, *Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*, RSC Advances, 5, (2015), 57171.

[Larsson(2), 2014]: F. Larsson, B. Mellander, *Abuse testing by external heating, overcharge and short circuit of commercial Lithium-Ion Battery Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 161, 10, (2014), A1611-A1617.

[Lee, 2004]: H.H. Lee, C.C. Wan, Y.Y. Wang, *Thermal stability of the solid electrolyte interface on carbon electrodes of lithium batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 151, (2004), A542-A547.

[Leising, 2001]: R.A. Leising, M.J. Palazzo, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, *A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 97-98, (2001), 681-683.

[Maier, 1998]: C. Maier, T. Calafut, *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook,* William Andrew, 1st Edition, (1998), page 36.

[Nazri, 2003]: M. Nazri, *Liquid Electrolytes: Some Theoretical and Practical Aspect, (*2009).

[Ohsaki, 2005]: T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, *Overcharge reaction of lithium-ion batteries,* Journal of Power Sources, 146, (2005), 97-100.

[OPUS] : Bruker, *Logiciel de spectroscopie OPUS, https://www.bruker.com/fr/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-spectroscopy-software.html.*

[Peng, 2016]: P. Peng, F. Jiang, *Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials: A numerical study*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 103, (2016), 1008–1016.

[Sadtler]: Sadtler Research Laboratories, *Sadtler FTIR Databases Infrared Spectral Libraries.*

[Saito, 2001]: Y. Saito, K. Takano, A. Negishi, *Thermal behaviors of lithium ion cells during overcharge*, Journal of Power Sources, 97-98, (2001), 693-696.

[Tobishima, 1999]: S. Tobishima, J. Yamaki, *A consideration of lithium cell safety*, Journal of Power Sources, 81–82 (1999), 882–886.

[Yang, 2005]: H. Yang, H. Bang, K. Amine, J. Prakash, *Investigations of the exothermic reactions of natural graphite anode for li-ion batteries during thermal runaway*, Journal of the Electrochemical Society, 152, (2005), A73-A79.

[Ye, 2016]: J. Ye, H. Chen, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, S. Lo, *Thermal behavior and failure mechanism of lithium ion cells during overcharge under adiabatic conditions*, Applied Energy, 182, (2016), 464–474.

[Yuan, 2015]: Q. F. Yuan, F. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, Z. Liang, D. Yan, *Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries,* Electrochimica Acta, 178 (2015), 682–688.

2ème partie

Essais par partie pour la compréhension des mécanismes réactionnels

Chapitre IV

Etat de l'art sur la dégradation des composants d'une cellule Li-ion

L'analyse du dégazage effectuée lors des essais abusifs nous a permis d'identifier le rôle important de la température sur le volume des gaz créés. Afin de découpler les phénomènes, nous nous sommes orientés vers une étude thermique sur certains des composants de la cellule. Une étude bibliographique est présentée dans ce chapitre. Son objectif est double :

- recenser les réactions pouvant expliquer la création des gaz au sein de la cellule soumise à des conditions abusives,

- recenser les études portant sur la dégradation thermique des solvants ou des électrolytes.

Table des matières

1. Mécanismes réactionnels 151

1.1. Solvants.....151

1.2. Dégradation de la SEI (Solid Electrolyte Interphase) 164

1.3. Dégradation des électrodes.....165

1.4. Dégradation du liant.....166

1.5. Dégradation du sel de lithium.....166

1.6. Dégradation des gaz.....167

1.7. Bilan.....168

2. Dégradation thermique de l'électrolyte.....170

2.1. Pyrolyse des solvants.....171

2.2. Combustion des solvants.....175

2.3. Décomposition d'électrolytes de type $LiPF_6$ + solvant ou mélange de solvants 180

2.4. Bilan.....187

3. Conclusion.....188

Références.....189

1. Mécanismes réactionnels

Lorsqu'une cellule Li-ion est soumise à une agression conduisant à son déconfinement, des gaz sont créés. La création de ces gaz peut avoir comme origine des réactions thermiques et/ou électrochimiques ayant lieu au niveau des matériaux actifs des électrodes, du lithium intercalé, du liant, de l'interface solide de l'électrolyte (SEI) ou de l'électrolyte lui-même. Dans la partie précédente, nous avons vu l'effet important de la température sur le volume des gaz dégagés ainsi que sur la nature et les proportions des gaz observés.

Comprendre les mécanismes responsables des émanations gazeuses est important pour orienter la conception des cellules dans le but d'éviter le risque de déconfinement ou de diminuer ses conséquences.

Dans cette partie, nous résumons l'essentiel des réactions, de nature thermique ou électrochimique, déjà proposées dans la littérature, à partir des résultats de tests abusifs globaux ou de tests abusifs sur des éléments de cellule Li-ion. S'agissant des solvants, seules les réactions concernant les solvants étudiés dans le présent travail (DMC, EMC, PC et EC) sont décrites.

1.1. Solvants

1.1.1. Carbonate de diméthyle (DMC)

Le carbonate de diméthyle (DMC) est un solvant de structure linéaire (Figure IV-1) utilisé fréquemment dans les électrolytes des batteries Li-ion. Il possède une faible viscosité et une faible constante diélectrique. Il est liquide entre 5°C et 90°C à pression ambiante. Il possède une forte pression de vapeur saturante à température ambiante (25°C) (cf. Tableau 1 dans l'introduction).

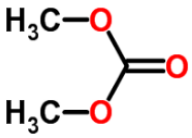


Figure IV-1 : Structure du carbonate de diméthyle DMC.

a) Réactions décrites dans la littérature

❖ La réaction de décarboxylation des solvants de type carbonate due à une augmentation de la température s'écrit selon *[Gnanaraj, 2003]* :

$$\text{R'-O-C(=O)-O-R'} \rightarrow \text{R'-O-R'} + CO_2\ (g) \quad \text{(R.IV.1)}$$

Dans le cas du DMC, cette réaction produit de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 et du dioxyde de carbone CO_2 *[Wijnen, 1961]*, cette réaction peut être catalysée par le $LiPF_6$ *[Gachot, 2011]* :

$$C_3H_6O_3\ (DMC) \rightarrow CH_3OCH_3\ (g) + CO_2\ (g) \quad \text{(R.IV.2)}$$

L'éther de diméthyle CH_3OCH_3 formé peut se décomposer selon la réaction R.IV.3 *[Hinshelwood, 1927]* :

$$CH_3OCH_3\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO\ (g) + H_2\ (g) \quad \text{(R.IV.3)}$$

❖ L'hydrolyse du DMC, avec les traces d'eau pouvant provenir de l'électrolyte ou de l'air ambiant, peut former du méthanol (R.IV.4) *[Wijnen, 1961]*. La dégradation thermique du DMC, en présence de dihydrogène H_2, peut mener à la formation de formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ et de méthanol CH_3OH (R.IV.5) *[Li, 2012]*.

$$C_3H_6O_3\ (DMC) + H_2O \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ CH_3OH \quad \text{(R.IV.4)}$$

$$C_3H_6O_3\ (DMC) + H_2\ (g) \rightarrow CH_3OC(=O)H\ (g) + CH_3OH \quad \text{(R.IV.5)}$$

Le méthanol créé peut aussi se dégrader selon la réaction R.IV.6 *[Choi, 2002]* :

$$CH_3OH \rightarrow 2H_2\ (g) + CO\ (g) \quad \text{(R.IV.6)}$$

Le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ peut se dégrader thermiquement pour donner du méthane CH_4 *[Francisco, 2003]*, du dioxyde de carbone CO_2, du méthanol CH_3OH, du monoxyde de carbone CO ou du dihydrogène H_2 *[Steacie, 1930]* :

$$CH_3OC(=O)H\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + CO_2\ (g) \quad (R.IV.7)$$

$$CH_3OC(=O)H\ (g) \rightarrow CH_3OH + CO\ (g) \quad (R.IV.8)$$

$$CH_3OC(=O)H \rightarrow 2\ CH_2O\ (g) \rightarrow 2\ CO\ (g) + 2\ H_2\ (g) \quad (R.IV.9)$$

- En conditions de surcharge, le DMC peut produire du monoxyde de carbone et du méthane *[Kumai, 1999]* :

$$C_3H_6O_3\ (DMC) + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow 2\ CH_3OLi + CO\ (g) \quad (R.IV.10)$$

$$C_3H_6O_3\ (DMC) + 2\ e^- + 2\ Li^+ + H_2\ (g) \rightarrow Li_2CO_3 + 2\ CH_4\ (g) \quad (R.IV.11)$$

$$C_3H_6O_3\ (DMC) + e^- + Li^+ + ½\ H_2\ (g) \rightarrow CH_3OCO_2Li + CH_4\ (g) \quad (R.IV.12)$$

- L'éthane peut être produit à partir des réactions entre le DMC et les atomes de lithium intercalés dans la matrice graphitique lorsque la SEI est dégradée, cette réaction génère le solide Li_2CO_3 *[Spotnitz, 2003]* :

$$2\ Li^+ + 2\ e^- + C_3H_6O_3\ (DMC) \rightarrow Li_2CO_3 + C_2H_6\ (g) \quad (R.IV.13)$$

- Il a été montré par Ohsaki et al. (2005) *[Ohsaki, 2005]* que le CO_2 produit est majoritaire du côté de la cathode sur une cellule surchargée de type LCO. C'est pourquoi l'oxydation de l'électrolyte avec le dioxygène O_2 autoproduit peut être la réaction dominante de production de dioxyde de carbone pour les cellules ayant des cathodes pouvant relâcher du dioxygène *[Spotnitz, 2003]* :

$$3\ O_2\ (g) + C_3H_6O_3\ (DMC) \rightarrow 3\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O \quad (R.IV.14)$$

- Récemment, un mécanisme de pyrolyse et de combustion du DMC a été proposé dans

la littérature par Sun et al. (2016) *[Sun, 2016]*. Il s'agit d'un mécanisme réactionnel constitué de réactions élémentaires, impliquant des espèces stables et des radicaux. Les réactions élémentaires sont des réactions dont l'ordre correspondant à leur molécularité (i.e. au nombre d'espèces réactives). Les réactions élémentaires décrivent une étape physico-chimique ayant effectivement lieu dans la phase gazeuse. La réaction globale de pyrolyse ou de combustion du DMC se décompose en 23 réactions élémentaires listées ci-dessous (R1 à R23) :

R1: DMC ⇆ $CH_3OCH_3 + CO_2$
R2: DMC ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)O + \cdot CH_3$
R3: DMC ⇆ $CH_3OC(=O)H + CH_2O$
R4: DMC ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)OCH + H_2$
R5: DMC ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + \cdot H$
R6: DMC ⇆ $\cdot CH_3OCO + \cdot CH_3O$
R7: DMC + $\cdot H$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + H_2$
R8: DMC + $\cdot O$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + \cdot OH$
R9: DMC + $\cdot OH$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + H_2O$
R10: DMC + $\cdot CH_3$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + CH_4$
R11: DMC + $\cdot HO_2$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + H_2O_2$
R12: DMC + $\cdot CH_3O_2$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + \cdot CH_3O_2H$
R13: DMC + $\cdot CH_3O$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + CH_3OH$
R14: DMC + $\cdot C_2H_3$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + C_2H_4$
R15: DMC + $\cdot C_2H_5$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + C_2H_6$
R16: DMC + $\cdot HCO$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + CH_2O$
R17: DMC+ O_2 ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + \cdot HO_2$
R18: DMC + $\cdot CH_3OCO$ ⇆ $\cdot CH_3OC(=O)CH_2 + CH_3OC(=O)H$
R19: $\cdot CH_3OC(=O)CH_2$ ⇆ $\cdot CH_3OCO + CH_2O$
R20: $\cdot CH_3OC(=O)O$ ⇆ $\cdot CH_3O + CO_2$
R21: $\cdot CH_3OCO$ ⇆ $\cdot CH_3 + CO_2$
R22: $\cdot CH_3OCO$ ⇆ $\cdot CH_3O + CO$
R23: $CH_3OC(=O)CH_2 + CH_3$ → $CH_3OC(=O)O + C_2H_5$

Théoriquement, un schéma réactionnel doit être le plus exhaustif possible, permettant de décrire l'ensemble des voies réactionnelles (réactions) pouvant avoir lieu dans un large domaine de conditions opératoires. Chaque réaction apporte ainsi deux

informations : l'information chimique (réaction) et paramétrique (constante de vitesse).

La schématisation du mécanisme de combustion/pyrolyse du DMC décrit par Sun et al. (2016) *[Sun, 2016]* est représentée sur la figure IV-2.

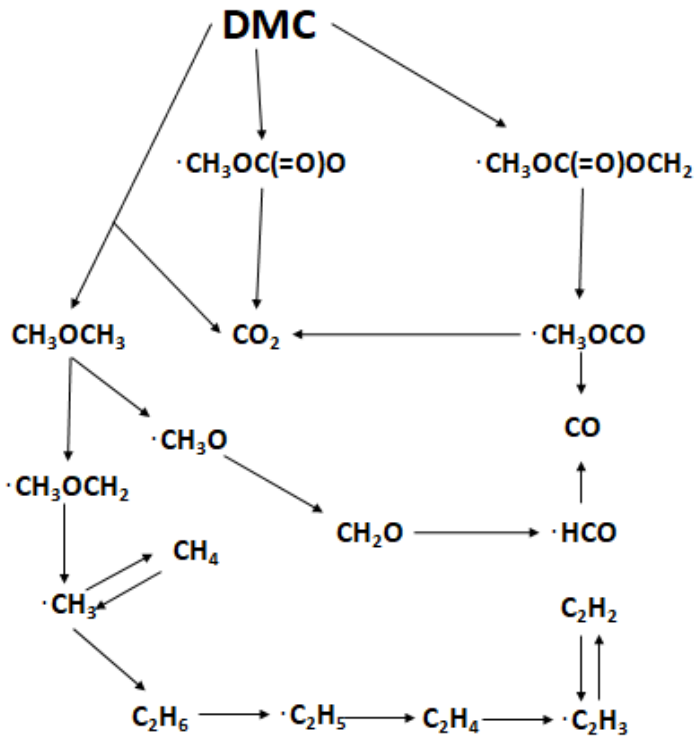


Figure IV-2 : Schéma du mécanisme de pyrolyse du DMC à haute température proposé dans l'étude *[Sun, 2016]*.

b) Bilan : schéma récapitulatif

Nous avons établi un schéma récapitulatif des voies réactionnelles possibles de pyrolyse du DMC à partir des réactions globales de dégradation thermique énoncées dans le paragraphe précédent et du mécanisme de Sun *[Sun, 2016]*, sans prendre en compte les radicaux, ce schéma est présenté sur la figure IV-3.

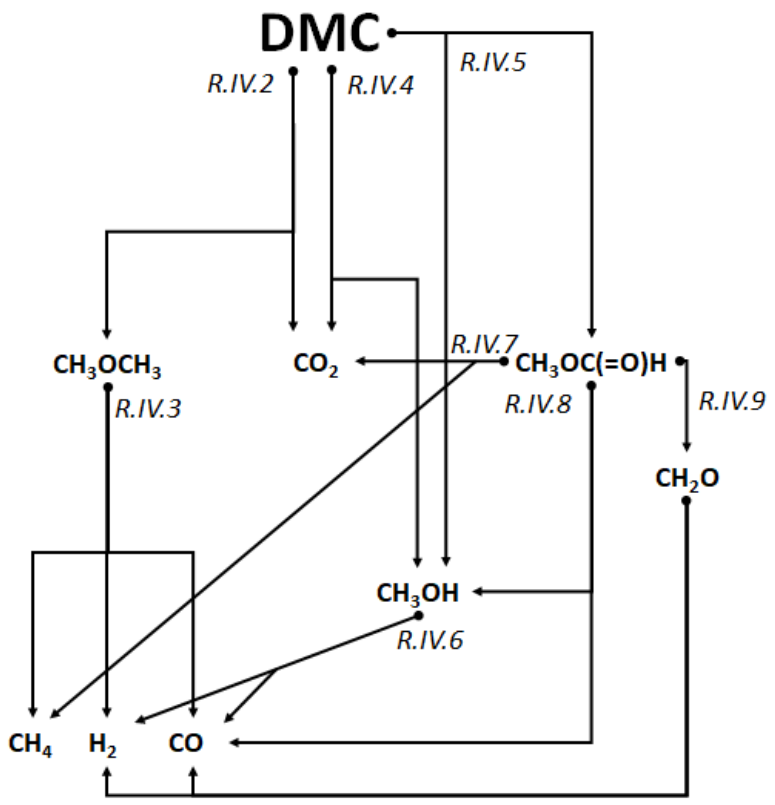


Figure IV-3 : Schéma récapitulatif des voies réactionnelles établi pour la pyrolyse du DMC.

Le schéma de la figure IV–3 montre que le carbonate de diméthyle DMC peut se décomposer en dioxyde de carbone CO_2 et en éther de diméthyle CH_3OCH_3 selon une première voie réactionnelle, en formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ et en méthanol CH_3OH selon une seconde voie réactionnelle et en méthanol CH_3OH et dioxyde de carbone CO_2 selon une troisième voie réactionnelle.

L'éther de diméthyle CH_3OCH_3 peut se décomposer en dihydrogène H_2, en monoxyde de carbone CO et en méthane CH_4. Le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ peut se décomposer selon trois voies : i) en formaldéhyde CH_2O, ii) en méthanol CH_3OH et en monoxyde de carbone CO, iii) en dioxyde de carbone CO_2 et en méthane CH_4. Enfin, le méthanol CH_3OH peut se décomposer en dihydrogène H_2 et en monoxyde de carbone CO et le formaldéhyde CH_2O peut se décomposer en dihydrogène H_2 et en monoxyde de carbone CO.

1.1.2. Carbonate d'éthyle méthyle (EMC)

Le carbonate d'éthyle méthyle (EMC) est un solvant de structure linéaire (Figure IV-4) utilisé fréquemment dans les électrolytes des batteries Li-ion. Il possède une faible viscosité et une faible constante diélectrique. Il est liquide entre -53°C et 108°C à pression ambiante. Il possède une forte pression de vapeur saturante à température ambiante (25°C) (cf. Tableau 1 dans l'introduction).

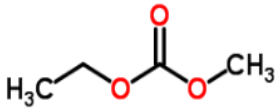


Figure IV-4 : Structure du carbonate d'éthyle méthyle EMC.

a) Réactions décrites dans la littérature

- Ravdel et al. (2003) *[Ravdel, 2003]* ont émis l'hypothèse que la réaction d'échange des esters pour l'EMC est catalysée par le PF_5 et qu'elle est plus facile à réaliser que les réactions de décomposition de l'EMC. En effet, ils ont observé la formation de carbonate de diméthyle DMC et de carbonate de diéthyle DEC lors de la dégradation thermique de l'EMC avec le sel de lithium $LiPF_6$ à 85°C.

$$2\ C_4H_8O_3\,(\text{EMC}) \rightarrow C_3H_6O_3\,(\text{DMC}) + C_5H_{10}O_3\,(\text{DEC}) \qquad \text{(R.IV.15)}$$

- Gnanaraj et al. (2003) *[Gnanaraj, 2003]* ont montré que le carbonate de diéthyle DEC créé peut se décomposer à partir de 220°C pour donner de l'éthylène C_2H_4, du dioxyde de carbone CO_2 et de l'éthanol C_2H_5OH. Gordon et Norrish *[Gordon, 1965]* ont proposé deux mécanismes pour expliquer la dégradation de l'EMC dans la plage 300 - 375°C et pouvant s'appliquer aussi pour le DEC. Le premier mécanisme forme du HOC(=O)OR qui se réarrange pour former du dioxyde de carbone CO_2 et de l'alcool ROH :

$$C_2H_5OC(=O)OR \rightarrow C_2H_4\,(g) + HOC(=O)OR \quad \text{avec } R = CH_3,\ C_2H_5 \qquad \text{(R.IV.16)}$$

$$HOC(=O)OR \rightarrow CO_2\,(g) + ROH \quad \text{avec } R = CH_3,\ C_2H_5 \qquad (R.IV.17)$$

Le second mécanisme possible aboutit aux mêmes produits mais ne forme pas de HOC(=O)OR.

$$C_2H_5OC(=O)OR \rightarrow C_2H_4\,(g) + CO_2\,(g) + ROH \quad \text{avec } R = CH_3,\ C_2H_5 \qquad (R.IV.18)$$

- La formation de dioxyde de carbone CO_2 peut s'expliquer par la dégradation de la molécule de carbonate d'éthyle méthyle EMC mais aussi par celle du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate de diéthyle DEC créés. Il pourrait donc être créé à partir de trois réactions de dégradation différentes R.IV.19, R.IV.2 et R.IV.20 *[Gnanaraj, 2003]* :

$$CH_3OC(=O)OC_2H_5\ (EMC) \rightarrow CH_3OC_2H_5\ (g) + CO_2\,(g) \qquad (R.IV.19)$$

$$CH_3OC(=O)OCH_3\ (DMC) \rightarrow CH_3OCH_3\ (g) + CO_2\,(g) \qquad (R.IV.2)$$

$$C_2H_5OC(=O)OC_2H_5\ (DEC) \rightarrow C_2H_5OC_2H_5\,(g) + CO_2\,(g) \qquad (R.IV.20)$$

L'éther diéthylique $C_2H_5OC_2H_5$ formé peut se décomposer en éthylène C_2H_4 et en éthanol C_2H_5OH ou en éthane C_2H_6 et en acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ *[Laidler, 1963]*.

$$C_2H_5OC_2H_5\,(g) \rightarrow C_2H_4\,(g) + C_2H_5OH \qquad (R.IV.21)$$

$$C_2H_5OC_2H_5\,(g) \rightarrow C_2H_6\,(g) + CH_3C(=O)H\ (g) \qquad (R.IV.22)$$

Le méthoxyéthane $CH_3OC_2H_5$ peut se dégrader thermiquement pour former de l'éthylène C_2H_4 et du méthanol CH_3OH *[Parandaman, 2017]*.

$$CH_3OC_2H_5\,(g) \rightarrow C_2H_4\ (g) + CH_3OH \qquad (R.IV.23)$$

- L'eau peut également réagir avec l'EMC pour former de l'éthanol, du méthanol et du dioxyde de carbone *[Yoshida, 2006]*.

$$H_2O + CH_3OC(=O)OC_2H_5\ (EMC) \rightarrow CH_3OH + C_2H_5OH + CO_2\,(g) \quad (R.IV.24)$$

L'éthanol formé peut aussi se dégrader thermiquement. Sekine et al. (2009) *[Sekine, 2009]* ont étudié la pyrolyse de l'éthanol catalysée par 5% en poids de Pt/CeO_2 à différentes températures (150, 200, 250 et 300°C). Comme le montre le tableau IV-1, ces auteurs ont observé les produits de réaction suivants, classés par ordre de prépondérance : le dihydrogène H_2, le monoxyde de carbone CO, le méthane CH_4 et le dioxyde de carbone CO_2. Plus la température augmente, plus la proportion de dihydrogène H_2 formé diminue au contraire de celle de monoxyde de carbone CO, de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2 qui augmente.

Tableau IV-1 : Proportions molaires des espèces gazeuses observées lors de la dégradation thermique de l'éthanol *[Sekine, 2009]*.

Température (°C)	Proportion H_2 (%)	Proportion CO (%)	Proportion CH_4 (%)	Proportion CO_2 (%)
150	100,0	0,0	0,0	0,0
200	87,6	0,0	12,4	0,0
250	63,5	14,2	19,2	3,1
300	50,4	20,7	25,0	4,0

Dans tous les cas décrits dans le tableau IV-1, la formation de CO_2 est minoritaire, on peut supposer l'établissement de la réaction suivante :

$$C_2H_5OH \rightarrow CO\ (g) + CH_4\ (g) + H_2\ (g) \quad (R.IV.25)$$

La pyrolyse de l'éthanol, catalysée par le cuivre et le cobalt, forme de l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ et du dihydrogène H_2 dans la plage 275 - 300°C *[Church, 1951]*.

$$C_2H_5OH \rightarrow CH_3C(=O)H\ (g) + H_2\,(g) \quad (R.IV.26)$$

❖ Un mécanisme détaillé de combustion du carbonate de diéthyle DEC (produit de

dégradation de l'EMC selon la réaction R.IV.15) a été proposé dans la littérature par Sun et al. (2017) *[Sun, 2017]*. La structure du schéma cinétique établi par Sun et al. (2017) est présentée sur la figure IV-5. Comme précédemment dans le cas du DMC, ce mécanisme a été établi à partir des différentes voies réactionnelles possibles de combustion du DEC, il comprend les réactions élémentaires impliquant des radicaux et/ou des espèces stables.

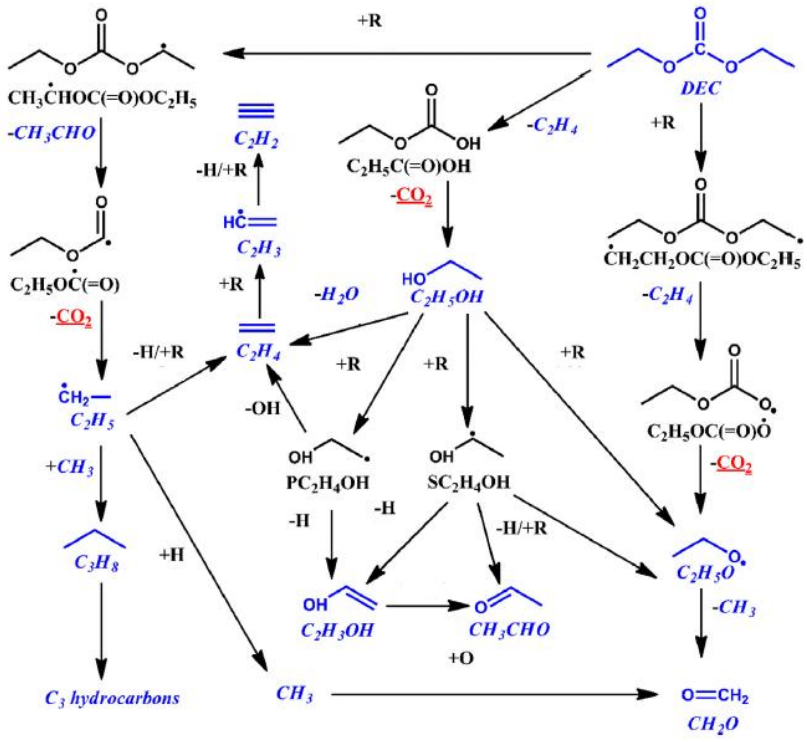


Figure IV-5 : Schéma du mécanisme de combustion du DEC tiré de l'étude *[Sun, 2017]*.

b) Bilan : schéma récapitulatif

La pyrolyse du carbonate d'éthyle méthyle EMC peut être décrite par de nombreuses voies réactionnelles de décomposition. Nous avons établi un schéma récapitulatif à partir des réactions globales de dégradation thermique énoncées dans le paragraphe précédent et le mécanisme de combustion du DEC de Sun et al. (2017) *[Sun, 2017]*, sans représenter les radicaux, ce schéma est présenté sur les figures IV-6 et IV-7.

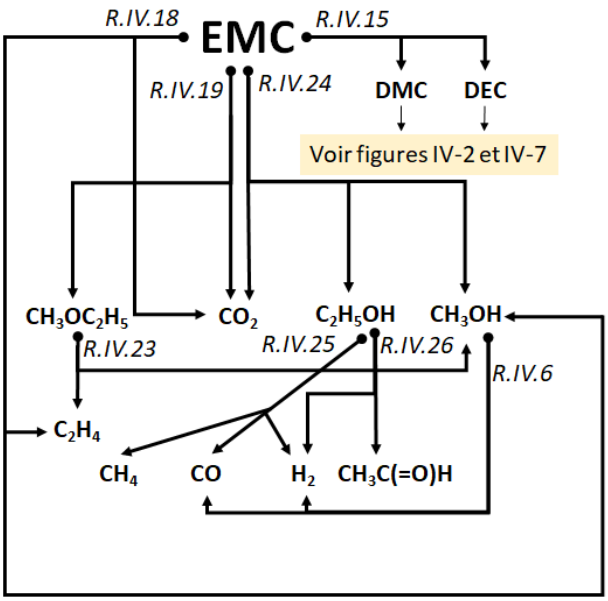


Figure IV-6 : Schéma récapitulatif des voies réactionnelles établi pour la pyrolyse de l'EMC.

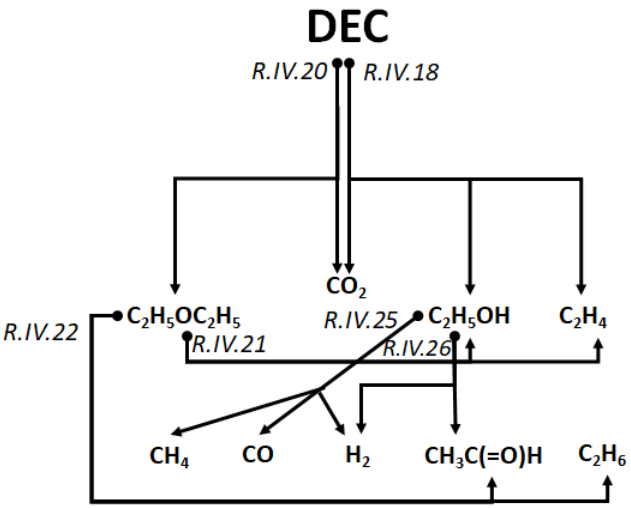


Figure IV-7 : Schéma récapitulatif des voies réactionnelles établi pour la pyrolyse du DEC.

Le schéma récapitulatif établi sur la figure IV–6 montre que, le carbonate d'éthyle méthyle EMC peut se décomposer selon quatre voies conduisant à la formation de : i) carbonate de diméthyle DMC et carbonate de diéthyle DEC ; ii) éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$ et dioxyde de carbone CO_2 ; iii) dioxyde de carbone CO_2, méthanol CH_3OH et éthanol C_2H_5OH ; iv) dioxyde de carbone CO_2, méthanol CH_3OH et éthylène C_2H_4.

Le carbonate de diméthyle DMC, le carbonate de diéthyle DEC, l'éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$ et l'éthanol C_2H_5OH sont supposés pouvoir se dégrader thermiquement et former les espèces suivantes : éther de diéthyle $C_2H_5OC_2H_5$, éthylène C_2H_4, monoxyde de carbone CO, méthane CH_4, dihydrogène H_2, acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$, éthane, éther de diméthyle CH_3OCH_3, méthanol CH_3OH et dioxyde de carbone CO_2.

1.1.3. Carbonate de propylène (PC)

Le carbonate de propylène (PC) est un solvant de structure cyclique (Figure IV–8) utilisé fréquemment dans les électrolytes des batteries Li-ion. Il possède une viscosité élevée et une forte constante diélectrique. Il est liquide entre -49°C et 242°C à pression ambiante. Il possède une pression de vapeur saturante très faible à température ambiante (25°C) (cf. Tableau 1 dans l'introduction).

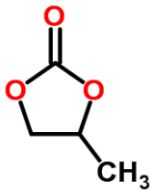


Figure IV-8 : Structure du carbonate de propylène PC.

- Le propène peut être formé à partir de la réaction entre les atomes de lithium intercalés dans la matrice graphitique et le PC *[Spotnitz, 2003]* :

$$2\ Li^+ + 2\ e^- + C_4H_6O_3\,(PC) \rightarrow Li_2CO_3 + C_3H_6\ (g) \quad (R.IV.27)$$

- L'oxydation du PC avec le dioxygène O_2 peut former du dioxyde de carbone *[Spotnitz, 2003]* :

$$4\ O_2\ (g) + C_4H_6O_3\,(PC) \rightarrow 4\ CO_2\ (g) + 3\ H_2O \quad (R.IV.28)$$

1.1.4. Carbonate d'éthylène (EC)

Le carbonate d'éthylène (EC) est un solvant de structure cyclique (Figure IV–9) utilisé fréquemment dans les électrolytes des batteries Li-ion. Il possède une viscosité élevée et une forte constante diélectrique. C'est un solide cristallin à 25°C et à pression atmosphérique. Il est liquide entre 36°C et 238°C à pression ambiante. Il possède une pression de vapeur saturante très faible à température ambiante (25°C) (cf. Tableau 1 dans l'introduction).

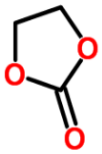


Figure IV-9 : Structure du carbonate d'éthylène EC.

- Le cycle de l'EC peut s'ouvrir suite à une élévation de température et donner lieu à une polymérisation *[Vogdanis, 1990] [Sloop, 2003].* :

$$n\ C_3H_4O_3\,(EC) \rightarrow (\text{-}CH_2\text{-}CH_2\ \text{–}O\text{-})_n + n\ CO_2\ (g) \quad (R.IV.29)$$

- La réduction de l'EC peut mener à la formation d'éthylène ou de monoxyde de carbone *[Onuki, 2008] [Yoshida, 1997]* :

$$2\ C_3H_4O_3\,(EC) + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow (CH_2OCO_2Li)_2 + C_2H_4\,(g) \quad (R.IV.30)$$

$$C_3H_4O_3\,(EC) + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow LiO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}LiO + CO\ (g) \quad (R.IV.31)$$

$$C_3H_4O_3\,(EC) + 2\ Li^+ + 2\ e^- \rightarrow (CH_2OLi)_2 + CO\ (g) \quad (R.IV.32)$$

- En présence d'oxygène, l'oxydation de l'EC peut avoir lieu et former du dioxyde de carbone et de l'eau *[Kong, 2005] [Spotnitz, 2003].*

$$2{,}5\ O_2\ (g) + C_3H_4O_3\ (EC) \rightarrow 3\ CO_2\ (g) + 2\ H_2O \quad (R.IV.33)$$

- L'éthylène peut être produit à l'anode avec la réaction de l'EC et du lithium métallique ou intercalé lorsque la SEI est dégradée *[Yoshida, 1997] [Aurbach, 1997]* :

$$2\ C_3H_4O_3\,(EC) + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow Li_2CO_3 + C_2H_4\,(g) \quad (R.IV.34)$$

$$2\ C_3H_4O_3\,(EC) + 2\ e^- + 2\ Li^+ \rightarrow (CH_2OCO_2Li)_2 + C_2H_4\,(g) \quad (R.IV.35)$$

- Le lithium métallique réagit avec l'EC entre 200°C et 240°C, les réactions suivantes se produisent *[Wang, 2012]* :

$$2\ Li + 2C_3H_4O_3\,(EC) \rightarrow Li\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}Li + 2\ CO_2\ (g) \quad (R.IV.36)$$

$$Li\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}O\text{-}Li + PF_5\,(g) \rightarrow Li\text{-}O\text{-}(CH_2)_4\text{-}F + LiF + POF_3\,(g) \quad (R.IV.37)$$

1.2. Dégradation de la SEI (Solid Electrolyte Interphase)

D'après Spotnitz et al. (2003) *[Spotnitz, 2003]*, il existe de nombreux mécanismes de dégradation de la SEI pouvant mener à la génération de gaz.

- La SEI se décompose thermiquement, à partir d'environ 100°C *[Richard, 1999] [Onuki, 2008]* :

$$(CH_2OCO_2Li)_2 \rightarrow Li_2CO_3 + C_2H_4\ (g) + CO_2\ (g) + ½\ O_2\,(g) \quad (R.IV.38)$$

$$2\ Li + (CH_2OCO_2Li)_2 \rightarrow 2\ Li_2CO_3 + C_2H_4\,(g) \quad (R.IV.39)$$

- Elle peut aussi se dégrader par des réactions faisant intervenir de l'acide fluorhydrique HF ou de l'eau (à l'état de traces) *[Aurbach, 1991] [Aurbach, 1995] [Aurbach, 1997]* :

$$ROCO_2Li + HF\ (g) \rightarrow ROH + CO_2\ (g) + LiF \quad (R.IV.40)$$

$$2\ ROCO_2Li + H_2O \rightarrow 2\ ROH + Li_2CO_3 + CO_2\ (g) \quad (R.IV.41)$$

- Les dégradations thermiques du carbonate de lithium Li_2CO_3, du carbonate de méthyle de lithium (LMC) et du dicarbonate d'éthylène de lithium (LEDC) avec le sel de lithium, peut avoir lieu à partir de 55°C et mener à la production de dioxyde de

carbone *[Parimalam, 2017]* :

$$LiPF_6 + 2\ Li_2CO_3 \rightarrow 2\ CO_2\ (g) + 4\ LiF + F_2PO_2Li \quad (R.IV.42)$$

$$LiOCOOCH_3\ (LMC) \rightarrow CO_2\ (g) + CH_3OLi \quad (R.IV.43)$$

$$LiPF_6 + 3\ LiOCOOC_2H_4OOCOLi\ (LEDC) \rightarrow F_2POOC_2H_4OLi + LiOC_2H_4OC_2H_4OLi + 4\ LiF + 6\ CO_2\ (g) \quad (R.IV.44)$$

1.3. Dégradation des électrodes

- La combustion du noir de carbone (additif pour la conduction des électrodes) ou du carbone présent dans l'anode de graphite peut mener à la formation de monoxyde de carbone *[Golubkov, 2015]* :

$$C\ (s) + ½\ O_2\ (g) \rightarrow CO\ (g) \quad (R.IV.45)$$

- La formation de monoxyde de carbone peut apparaître à partir de la décomposition endothermique du lithium carbonate liquide avec le noir de carbone à des températures supérieures à 720°C *[Kim, 2001]* :

$$Li_2CO_3 + C \rightarrow Li_2O_2 + 2\ CO\ (g) \quad (R.IV.46)$$

- MacNeil et al. (2001 et 2002) *[MacNeil, 2001] [MacNeil(2), 2002]* ont reporté qu'au-delà de 200°C la cathode délithiée LCO se décompose et relâche du dioxygène :

$$Li_{0.5}CoO_2 \rightarrow {}^1/_2\ LiCoO_2 + {}^1/_6\ Co_3O_4 + {}^1/_6\ O_2\ (g) \quad (R.IV.47)$$

- La cathode $LiMnPO_4$ forme du dioxygène à des températures de 150 - 200°C *[Kim, 2009] [Chen, 2010]* :

$$2\ MnPO_4 \rightarrow 0{,}5\ Mn_2P_2O_7 + 0{,}5\ O_2\ (g) \quad (R.IV.48)$$

- La cathode fer-phosphate en contact avec l'électrolyte, se décompose à très haute température (500 - 600°C) à partir de laquelle elle produit de l'oxygène pouvant

alimenter la combustion, selon l'équation suivante *[Ong, 2010] [Delacourt, 2005]* :

$$FePO_4 \rightarrow 0{,}1\,Fe_3(P_2O_7)_2 + 0{,}1\,Fe_7(PO_4)_6 + 0{,}1\ O_2\,(g) \quad (R.IV.49)$$

1.4. Dégradation du liant

- Une des sources possibles de la formation de gaz est la réaction du liant avec le lithium intercalé. A partir de 230°C, les particules de graphite de l'anode défolient (perte de la structure de feuillet) et le lithium est exposé à l'électrolyte environnant et au liant *[Haik, 2011]*. Au delà de 260°C, le liant polyfluorure de vinylidène PVdF peut réagir avec le lithium à l'anode et relâcher du H_2 *[Pasquier, 1998] [Spotnitz, 2003]* :

$$Li + \text{-}(CH_2CF_2)\text{-}_n \rightarrow LiF + \text{-}CH{=}CF\text{-}(CH_2CF_2)\text{-}_{n-1} + 0{,}5\ H_2\,(g) \quad (R.IV.50)$$

- Une réaction similaire entre le liant carboxyméthylcellulose CMC et le lithium peut avoir lieu au-delà de 250°C *[Wang, 2011]* :

$$CMC\text{-}OH + Li \rightarrow CMC\text{-}OLi + 0{,}5\ H_2\,(g) \quad (R.IV.51)$$

1.5. Dégradation du sel de lithium

- Le sel de lithium $LiPF_6$ est stable dans un environnement inerte jusqu'à 107°C, puis il peut commencer à se dégrader pour former du pentafluorure de phosphore PF_5 selon la réaction *[Yang, 2006]* :

$$LiPF_6 \rightarrow LiF + PF_5\,(g) \quad (R.IV.52)$$

L'acide fluorhydrique HF peut être formé à partir de l'hydrolyse du PF_5 ou du sel $LiPF_6$ réagissant avec les traces d'eau présentes dans l'électrolyte ou avec l'humidité de l'air après déconfinement de la cellule Li-ion *[Yang, 2006] [Larsson, 2014]* :

$$PF_5\ (g) + H_2O \rightarrow POF_3\ (g) + 2\ HF\ (g) \quad (R.IV.53)$$

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + POF_3\ (g) + 2\ HF\ (g) \quad (R.IV.54)$$

$$POF_3\ (g) + H_2O \rightarrow POF_2(OH) + HF\ (g) \quad (R.IV.55)$$

En présence d'impuretés, le PF_5 peut aussi réagir pour former du phosphoryle de fluorure POF_3 *[Campion, 2004]*.

$$PF_5\ (g) + ROH \rightarrow HF\ (g) + RF + POF_3\ (g) \quad (R.IV.56)$$

1.6. Dégradation des gaz

Les gaz formés par les différentes réactions décrites dans les paragraphes précédents peuvent réagir entre eux ou avec d'autres produits de réaction pour former de nouvelles espèces.

- L'éthylène C_2H_4 peut réagir avec l'acide fluorhydrique HF pour former du fluoroéthane C_2H_5F *[Ping, 2014]* :

$$C_2H_4\ (g) + HF\ (g) \rightarrow C_2H_5F\ (g) \quad (R.IV.57)$$

- La formation du fluoroéthane C_2H_5F peut aussi provenir des réactions de l'électrolyte au niveau de l'anode produisant des ions $C_2H_5^+$ selon les réactions suivantes *[Kong, 2005]* :

$$C_2H_6\ (g) \rightarrow C_2H_6^+ + e^- \quad (R.IV.58)$$

$$C_2H_6^+ \rightarrow C_2H_5^{\cdot} + H^+ \quad (R.IV.59)$$

$$C_2H_5^{\cdot} \rightarrow C_2H_5^+ + e^- \quad (R.IV.60) \qquad \text{ou} \qquad C_2H_6\ (g) \rightarrow C_2H_5^+ + H^+ + 2\ e^- \quad (R.IV.61)$$

$$C_2H_5^+ + F^- \rightarrow C_2H_5F\ (g) \quad (R.IV.62)$$

- Le monoxyde de carbone CO peut être formé à partir de la réduction du CO_2 par réaction avec le lithium intercalé à l'anode *[(1)Aurbach, 1995]:*

$$2\ CO_2\ (g) + 2\ Li^+ + 2\ e^- \rightarrow Li_2CO_3 + CO\ (g) \quad (R.IV.63)$$

❖ Les gaz produits peuvent réagir avec le Li_2CO_3 (élément de la SEI) et entraîner, par conséquent, la formation d'autres espèces gazeuses comme le trifluorure de phosphoryle POF_3, le dioxyfluorure de phosphore PO_2F et le dioxyde de carbone CO_2 *[Haik, 2011]* :

$$Li_2CO_3 + PF_5\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ LiF + POF_3\ (g) \quad (R.IV.64)$$

$$Li_2CO_3 + POF_3\ (g) \rightarrow 2\ LiF + CO_2\ (g) + PO_2F \quad (R.IV.65)$$

$$Li_2CO_3 + 2\ HF\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ LiF + H_2O \quad (R.IV.66)$$

$$Li_2CO_3 + POF_3\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ LiF + PO_2F \quad (R.IV.67)$$

$$Li_2CO_3 + 2\ PO_2F\ (g) + 3\ H_2O \rightarrow CO_2\ (g) + 2\ LiF + 2\ H_3PO_4 \quad (R.IV.68)$$

1.7. Bilan

Cet état de l'art montre qu'un très grand nombre de réactions peuvent être à l'origine de la formation des espèces gazeuses. Nous avons proposé un schéma récapitulatif des voies réactionnelles globales de pyrolyse du DMC et de l'EMC. Il est difficile d'identifier, a priori, les réactions ayant une forte contribution dans la formation des gaz sur des cellules Li-ion abusées. Cependant, on peut émettre un certains nombres d'hypothèses pour décrire les mécanismes réactionnels responsables de la formation des gaz dans la cellule d'étude :

1) Les réactions R.IV.14, R.IV.28 et R.IV.33 décrivent la formation de dioxyde de carbone CO_2 à partir du dioxygène O_2 issu de la dégradation thermique de la cathode. Dans notre cas, le dioxyde carbone CO_2 a été identifié au cours des essais abusifs pratiqués sur des cellules LFP mais cette technologie est réputée pour ne pas relâcher de dioxygène *[Ong, 2010]*. Si on se fonde sur cette hypothèse non infirmée dans les essais réalisés, les réactions R.IV.14, R.IV.28 et

R.IV.33 pourraient ne pas avoir lieu dans les essais de surcharge pratiqués sur la cellule d'étude.

2) D'après les réactions R.IV.40, R.IV.57 et R.IV.66, les espèces gazeuses de type alcool ROH, le dioxyde de carbone CO_2 et le fluoroéthane C_2H_5F peuvent être produites à partir de l'acide fluorhydrique HF. Dans notre étude, le montage continu a permis de montrer que le HF est produit, en faible quantité, après la majorité de la production de gaz. Par conséquent, les réactions R.IV.40, R.IV.57 et R.IV.66 pourraient ne pas être à l'origine de la formation des molécules d'alcool ROH, de dioxyde de carbone CO_2 et de fluoroéthane C_2H_5F créés dans les essais abusifs réalisés sur la cellule d'étude.

3) Enfin, un grand nombre des réactions listées ici sont de nature électrochimique (R.IV.10-13, R.IV.27, R.IV.30-32, R.IV.34-35 et R.IV.58-63) alors que nous avons observé que l'essentiel du dégazage s'effectue à courant nul dans les essais continus. Ces réactions sont donc considérées comme minoritairement responsables du dégazage observé dans les essais de surcharge pratiqués sur la cellule d'étude.

Il est très difficile d'identifier le rôle de chaque composant de la cellule dans la contribution globale de l'émanation et il est indispensable de découpler les phénomènes. La composition massique des cellules d'études indique que l'essentiel de la masse de la cellule se concentre dans les électrodes et dans l'électrolyte (cf. Figure III-26). Les anodes à base de carbone et les cathodes de type LFP sont aussi réputées pour être thermiquement stables lorsqu'elles ne sont pas en contact avec l'électrolyte *[Yang, 2005] [Yu, 2017]*. Les résultats présentés dans la première partie du manuscrit nous ont orientés vers l'étude de la dégradation thermique de l'électrolyte, supposé à l'origine de la création de la majeure partie des gaz dans ce type d'évènement abusif.

Afin de découpler les phénomènes, nous avons donc réduit le système Li-ion à son électrolyte et en particulier, aux solvants qui le composent afin d'amorcer la compréhension des mécanismes réactionnels.

2. Dégradation thermique de l'électrolyte

Cette partie est consacrée à la description de l'état de l'art sur la dégradation thermique couplée à l'analyse de gaz des électrolytes, ou des solvants le constituant. Comme le montre le tableau I-1, les électrolytes rencontrés classiquement dans les batteries Li-ion commerciales sont à base de sel de lithium $LiPF_6$ et de solvants de type carbonate. On se focalise ici sur la dégradation des composants de l'électrolyte de la cellule d'étude (voir tableau III-4 : 1M de $LiFP_6$ avec DMC/EMC/PC/EC). La dégradation thermique du carbonate de diéthyle DEC sera aussi étudiée dans cette partie car ce solvant peut être formé à partir de la décomposition thermique de l'EMC selon la réaction (R.IV.10). Il peut donc avoir été formé dans l'électrolyte de la cellule d'étude lors des essais de surcharge.

2.1. Pyrolyse des solvants

2.1.1. Solvants purs

a) Carbonate de diméthyle (DMC)

La pyrolyse du DMC a été étudiée dans les années 60 par Wijnen *[Wijnen,1961]* et Thynne et Gray *[Thynne, 1962]*. Les conditions expérimentales de ces deux études sont résumées dans le tableau IV-2. L'analyse des espèces résultant de la dégradation a été effectuée dans les deux cas.

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales des études de pyrolyse du DMC de Wijnen *[Wijnen,1961]* et de Thynne et Gray *[Thynne, 1962]*.

	Wijnen *[Wijnen,1961]*	Thynne et Gray *[Thynne, 1962]*
Dispositif de dégradation	Cylindre de quartz de 217mL	Cylindre de quartz de 140mL
Moyen de chauffage		Four
Température (°C)	De 147 à 257	De 147 à 244
Temps (s)	De 300 à 3600	De 1800 à 5520
Pression initiale (mbar)	De 8,5 à 28,0	De 15,9 à 38,1
Moyen d'analyse		GC détecteur TCD

Dans l'ensemble des expériences réalisées par Wijnen *[Wijnen, 1961]*, le dioxyde de carbone CO_2 et l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 ont été identifiés. Dans certaines expériences (celles dans lesquelles de l'air résiduel était présent malgré la mise sous vide), la présence de méthanol CH_3OH accompagné d'une augmentation de la production de dioxyde de carbone CO_2 a été observé. Pour expliquer cela, l'auteur a émis l'hypothèse d'une formation de méthanol CH_3OH et de dioxyde de carbone CO_2 par hydrolyse (provenant de traces d'eau résiduelles) du DMC.

Au cours de leurs expériences de pyrolyse du DMC, Thynne et Gray ont identifié et quantifié les produits suivants : le dioxyde de carbone CO_2 et l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 en quantités équivalentes comme le montre le tableau IV-3.

Tableau IV-3 : Conditions et résultats expérimentaux de la pyrolyse du DMC dans l'étude de Thynne et Gray *[Thynne, 1962]*.

Température (°C)	Temps (sec)	x10^{-6} [CO_2] (molecules·cm^{-3})	x10^{-6} [CH_3OCH_3] (molecules·cm^{-3})
147,7	3600	4,4	3,7
155,1	5520	8,8	8,9
165,5	3360	8,5	7,8
173,9	1800	5,3	4,2
176,9	1800	8,6	8,6
184,9	2430	14,8	15,7
187,1	2100	12,8	12,8
198,4	2400	18,8	23,3
204,2	2460	24,5	25,3
227,8	2700	55,1	51,0
236,2	1800	43,7	40,1
243,9	1920	63,7	59,3

Les résultats de Thynne et Gray *[Thynne, 1962]* présentés dans le tableau IV-2 confirment les résultats de Wijnen *[Wijnen, 1961]*, à savoir que la pyrolyse du DMC, sur l'intervalle de température 147 - 257°C semble former préférentiellement du dioxyde de carbone CO_2 et de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3.

En 1965, Gordon et Norrish *[Gordon, 1965]* et beaucoup plus récemment, en 2015, Lamb et al. (2015) *[Lamb, 2015]*, ont remis en cause les études précédentes en s'accordant sur l'absence de décomposition thermique du DMC (voir plus loin, section 2.3.4 du paragraphe 2.3).

Dans l'étude de Gordon et Norrish (1965) *[Gordon, 1965]* un réservoir de quartz de 45mL a été utilisé comme dispositif de dégradation et un GC/MS a permis l'analyse des produits gazeux. Le DMC a été pyrolysé dans un four jusqu'à 350°C pendant 1200 secondes (20 min) et photolysé à différentes températures jusqu'à 350°C, à basse pression totale initiale dans le réservoir (13,3 mbar). Dans les deux expériences

(pyrolyse et photolyse), le DMC ne s'est pas décomposé. La présence de traces de monoxyde de carbone CO, de méthane CH_4 et de dioxyde de carbone CO_2 a été observée dans le cas de la photolyse.

Dans l'étude de Sun et al. (2016) *[Sun, 2016],* un réacteur à flux laminaire couplé à un système de chromatographie en phase gazeuse (GC) a été utilisé pour étudier la pyrolyse du DMC à différentes pressions (40, 200 et 1040 mbar de DMC + argon). Le réacteur d'écoulement est constitué d'un tube en quartz chauffé par des fils à différentes températures. Les produits de pyrolyse ont été prélevés en aval du réacteur, identifiés par GC/MS et quantifiés par des détecteurs à conductivité thermique GC/TCD et à ionisation de flamme GC/FID. La température le long du tube d'écoulement a été mesurée grâce à un thermocouple. Cette température n'est pas homogène sur la longueur du tube d'écoulement (allure de cloche), la température retenue pour chaque manipulation est la température maximale (Tmax) relevée sur la longueur du tube d'écoulement. Les différentes manipulations de pyrolyse du DMC réalisées dans cette étude ont été effectuées dans la gamme de température (Tmax) 569 - 1217°C. Les fractions molaires des espèces gazeuses issues de la pyrolyse, prélevées au niveau du point d'échantillonnage, sont données en fonction de la température maximale Tmax. Le temps de séjour varie avec la température et la pression d'étude ; les valeurs calculées à 40 mbar, 200 mbar et 1040 mbar dans la gamme de température sont comprises, respectivement, entre $9{,}3\times10^{-3}$ et $1{,}2\times10^{-2}$ s, $4{,}9\times10^{-2}$ et $6{,}8\times10^{-2}$ s, $2{,}5\times10^{-1}$ et $3{,}1\times10^{-1}$ s. Les produits de pyrolyse observés aux trois pressions d'études sont, par ordre décroissant de fraction molaire, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4, l'éthylène C_2H_4, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, l'éthane C_2H_6 et l'acétylène C_2H_2. La diminution de la pression totale dans le réacteur augmente la température de décomposition du DMC. En effet, cette décomposition est observée à partir d'environ 675°C à 1040 mbar, 825°C à 200 mbar et 875°C à 40 mbar.

b) Carbonate de diéthyle (DEC)

En 2017, Sun et al. *[Sun, 2017]* ont réalisé une étude de pyrolyse du carbonate de diéthyle DEC. Cette étude est de la même nature que celle pratiquée par Sun et al. en 2016 *[Sun, 2016]* sur le DMC : le réacteur, le dispositif d'analyse et les conditions de pression (40, 200 et 1040 mbar) sont identiques. Les différentes manipulations de pyrolyse du DEC réalisées dans cette étude ont été effectuées dans la gamme de température maximale Tmax de 427 - 927°C. Les produits de pyrolyse observés aux trois pressions d'études sont : l'éthanol C_2H_5OH, le dioxyde de carbone CO_2 et l'éthylène C_2H_4 en proportions molaires équivalentes. La diminution de la pression totale d'étude de 1040 mbar à 40 mbar augmente la température de décomposition du DEC. A 1040 mbar, cette décomposition commence à partir d'environ 500°C et, à 40 mbar, elle débute à partir d'environ 580°C.

2.1.2. Mélange de solvants

a) Mélange de carbonate d'éthyle méthyle (EMC) et de carbonate de diéthyle (DEC)

Dans l'étude de Gordon et Norrish *[Gordon, 1965]* (détaillée précédemment dans le paragraphe IV-2.1.1. traitant de la pyrolyse du DMC), la pyrolyse du DECet de l'EMC a été étudiée sur l'intervalle de température 300 – 375°C pendant 600 s (10 min). Les produits identifiés sont l'éthylène C_2H_4 et le dioxyde de carbone CO_2 en proportion équimolaire dans les deux cas. Ces produits sont accompagnés de la formation d'éthanol dans le cas du DEC et de méthanol dans le cas de l'EMC.

b) Mélange de carbonate d'éthyle méthyle (EMC) et de carbonate d'éthylène (EC)

Botte et al. (2003) *[Botte, 2003]* ont analysé, dans un calorimètre, la dégradation thermique d'un mélange EMC/EC, sous atmosphère inerte, de 20 jusqu'à 320°C, à une vitesse de 10°C·min^{-1}. Ils ont observé que l'EC se dégrade à 263°C et que l'EMC est stable jusqu'à 320°C. Les gaz non condensables issus de la dégradation de l'EC ont été

analysés par GC et dosés par titrage : le CO_2 est le principal gaz quantifié (15 %) suivi de traces d'oxygène O_2 et d'hydrogène H_2 (422 ppm et 33 ppm respectivement). Les 85 % d'espèces gazeuses restantes n'ont pu être analysées car elles se sont condensées dans le calorimètre pendant l'étape de refroidissement du calorimètre qui précède les analyses.

L'impact de l'ajout de différentes pressions de dioxygène (340 mbar, 690 mbar, 1030 mbar et 1380 mbar) sur la stabilité thermique de l'EMC a aussi été étudié. Ce solvant se décompose entre 220 et 235°C avec cet ajout d'oxygène. Plus l'atmosphère est concentrée en O_2 plus la température de décomposition augmente, indiquant que l'EMC doit atteindre une certaine concentration dans la phase gazeuse avant de réagir avec l'oxygène. Les auteurs ont également observé que la décomposition de l'EMC s'accompagne d'une production de dioxyde de carbone mais sans la quantifier.

2.2. Combustion des solvants

2.2.1. Solvants purs

a) Sinha et Thomson (2004) [Sinha, 2004]

Dans cette étude, la combustion du carbonate de diméthyle DMC a été réalisée à pression atmosphérique dans un brûleur à jets opposés permettant de stabiliser des flammes de diffusion. Le comburant est constitué de diazote N_2 (61 % molaire) et de dioxygène O_2 (39 % molaire) tandis que le combustible est constitué de diazote N_2 (92 % molaire) et de carbonate de diméthyle DMC (8 % molaire). La structure de la flamme (profils de fractions molaires et de température en fonction de la distance entre les brûleurs) a été effectuée par chromatographie gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme GC/FID et par analyse infrarouge non dispersive (NDIR). La température de flamme maximale, mesurée avec un thermocouple, est de 1212°C. Dans le Tableau IV-

4, les fractions molaires maximales (mesurées aux pics de concentration de ces espèces) des différents gaz analysés dans cette étude sont rassemblées.

Tableau IV-4 : Concentrations maximales mesurées lors de la combustion du DMC dans l'étude *[Sinha, 2004]*.

Espèce gazeuse	Fractions molaires totale	Proportions molaires parmi les produits (%)
CO	0,034	27,13
CO_2	0,087	69,42
C_2H_2	0,00050	0,40
C_2H_4	0,00046	0,37
CH_4	0,0011	0,88
C_2H_6	0,00067	0,53
CH_2O	0,0016	1,28
Somme	0,12533	100,00

La combustion du carbonate de diméthyle DMC a créé essentiellement du dioxyde de carbone CO_2 (69,42 %) et du monoxyde de carbone CO (27,13 %). Les espèces minoritaires suivantes ont été produites : acétylène C_2H_2, éthylène C_2H_4, méthane CH_4, éthane C_2H_6 et formaldéhyde CH_2O.

b) Eshetu et al. (2013) [Eshetu, 2013]

Eshetu et al. (2013) ont quantifié, par spectroscopie infrarouge NDIR et FTIR et avec un détecteur à ionisation de flamme FID, les composés gazeux issus de la combustion de solvants purs (EC/DMC/DEC/EMC/PC) dans un environnement pauvre en O_2, dans un calorimètre à flamme de type Tewarson. Les produits gazeux quantifiés dans la combustion de solvants purs sont exposés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5 : Masse des espèces gazeuses émises lors de la combustion de solvants dans un environnement pauvre en O_2.

Solvant	CO	CH_4	CH_2O	C_2H_4	C_2H_2	COV	Somme
	Quantité de gaz en mg par gramme de solvant brûlé						
DEC	131	13	11	77	18	144	394
DMC	123	16	17	4	3	52	215
EMC	129	4	23	69	12	117	354
EC	74	8	4	2	2	14	104
PC	117	6	7	22	7	92	251

Le monoxyde de carbone CO et les composés organiques volatils (COV) sont les espèces gazeuses principales formées par la combustion de tous les solvants en milieu à faible teneur en oxygène. L'éthylène C_2H_4 est formé en grande quantité lors de la combustion des solvants de carbonate de diéthyle DEC et de carbonate d'éthyle méthyle EMC. On observe que dans les conditions des essais, la combustion du DEC et de l'EMC forment le plus de composés gazeux, suivi du carbonate de propylène PC, du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate d'éthylène EC.

c) Sun et al. (2016) [Sun, 2016]

Dans l'étude de Sun et al. (2016) *[Sun, 2016]* (déjà détaillée dans le paragraphe IV-2.1.1. sur l'aspect pyrolyse du DMC), la combustion du carbonate de diméthyle DMC a été étudiée. Des flammes laminaires prémélangées, stabilisées sur un brûleur McKenna en acier inoxydable, composées de DMC/O_2/Ar et de richesses allant de 1,0 à 1,5 ont été étudiées à basse pression totale (26,66 mbar et 33,33 mbar).

Dans le domaine de la combustion, on définit la richesse (noté ϕ) de la manière suivante :

$$\Phi = \frac{\left(\frac{x(combustible\ \ )}{x(comburant\ \ )}\right)\text{réel}}{\left(\frac{x(combustible\ \ )}{x(comburant\ \ )}\right)\text{stœchiom étrie}} \quad \text{(éq. IV.1)}$$

Avec x : *fraction molaire du composé*

Les gaz de combustion ont été prélevés le long de l'axe de la flamme par une buse en

quartz. L'identification et la détermination des fractions molaires des espèces gazeuses produites par la combustion des mélanges DMC/O_2/Ar ont été réalisées avec un spectromètre de masse à temps de vol à haute résolution. Dans les deux conditions de richesse étudiées (1,0 et 1,5), la température maximale de flamme, mesurée par fluorescence induite par laser (LIF), est d'environ 2000°C. A la stœchiométrie, les espèces gazeuses majoritaires produites sont, par ordre décroissant de proportion molaire : l'eau H_2O, le dioxyde de carbone CO_2, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2. Lorsque le carbonate de diméthyle DMC est en excès, les espèces gazeuses majoritaires produites lors de la combustion sont (par ordre décroissant de proportion molaire) : l'eau H_2O, le monoxyde de carbone CO, le dioxyde de carbone CO_2 et le dihydrogène H_2.

d) Sun et al. (2017) [Sun, 2017]

Dans l'étude de Sun et al. (2017) *[Sun, 2017]* (détaillée précédemment dans le paragraphe IV-2.1.1.b sur l'aspect pyrolyse), la combustion du carbonate de diéthyle DEC a été également étudiée. Des flammes laminaires prémélangées, stabilisées sur un brûleur McKenna en acier inoxydable, constituées de DEC/O_2/Ar avec une richesse égale à 1,5 i.e. excès de DEC par rapport à la stœchiométrie de la réaction de combustion, ont été étudiées à basse pression (33,33 mbar). La température maximale de flamme, mesurée par fluorescence induite par laser (LIF), est d'environ 1500°C. Les espèces gazeuses produites par cette combustion sont, par ordre décroissant de proportion molaire : l'eau H_2O, le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone CO_2.

2.2.2. Mélange de solvants

Eshetu et al. (2013) *[Eshetu, 2013]* (étude détaillée précédemment dans le paragraphe IV-2.2.1.b sur les solvants purs) ont également quantifié les composés issus de la combustion de mélanges binaires et ternaires (carbonate d'éthylène - carbonate de

diméthyle EC-DMC, carbonate d'éthylène - carbonate de diéthyle EC-DEC) dans un environnement pauvre en O_2 dans un calorimètre à flamme. Les mélanges ont été préparés dans une boîte à gants dont les teneurs en eau et en dioxygène sont inférieures à 0,1 ppmv. La quantification des produits gazeux identifiés lors de la combustion de ces mélanges (par NDIR, FTIR et FID) est présentée dans le tableau IV-5.

Tableau IV-6 : Quantité d'espèces gazeuses émises lors de la combustion de mélanges de solvants dans un environnement pauvre en O_2.

Solvants (ratio molaire)	CO	CH_4	CH_2O	C_2H_4	C_2H_2	COV	Somme
	Quantité de gaz en mg par gramme de solvant brûlé						
EC-DMC (0,5/0,5)	28,8	2,6	1,3	0,7	0,9	4,8	39,1
EC-DEC (0,57/0,43)	48,5	3,2	2,7	6,3	9,4	1,4	71,5
EC-DEC (0,37/0,63)	113,4	11,2	8,0	41,2	14,6	87,7	276,1
EC-EMC (0,54/0,46)	57,3	1,8	5,2	9,3	3,6	17,8	95
EC-EMC (0,34/0,66)	111	3,2	13,2	35,4	10,2	61,0	234
EC-DEC-DMC (0,37/0,27/0,37)	96,1	11,4	7,5	15,0	7,5	43,6	181,1
EC-PC-DMC (0,19/0,16/0,56)	43	4,2	2,4	1,2	1,2	7,9	59,9

La comparaison des tableaux IV-5 et IV-6 montre que les quantités d'espèces gazeuses produites lors de la combustion des mélanges de solvants sont moins importantes que lors de la combustion des solvants purs. Les auteurs ont conclu que la quantité d'espèces gazeuses produites lors de la combustion des mélanges semble être contrôlée par la quantité de carbonates linéaires présents dans le mélange. En effet, lorsque la composition du mélange EC-DEC (0,57/0,43) et EC-EMC (0,54/0,46) change, respectivement, à EC-DEC (0,37/0,63) et EC-EMC (0,34/0,66), la quantité de produits gazeux issus de la combustion des mélanges est multipliée par un facteur supérieur à 2. Il existe de fortes similitudes entre les produits gazeux formés lors de la combustion des

mélanges de solvants et ceux formés lors de la combustion des solvants seuls :

- Production majoritaire de monoxyde de carbone CO et de composés organiques volatils COV.

- L'éthylène C_2H_4 est formé en grande quantité lors de la combustion des mélanges contenant les solvants DEC et EMC.

2.3. Décomposition d'électrolytes de type $LiPF_6$ + solvant ou mélange de solvants

Le tableau IV-7 présente les études disponibles à notre connaissance dans la littérature, traitant de la dégradation thermique d'électrolytes, composés du sel $LiPF_6$ et d'un solvant pur ou d'un mélange de solvants, couplée à une analyse de gaz.

Tableau IV-7 : Résumé des études de dégradation thermique de différentes compositions d'électrolytes avec analyse de gaz.

Composition de l'électrolyte	Type d'étude	Référence
$LiPF_6$ + DMC	Pyrolyse douce	*[Ravdel, 2003]*
	Calorimètre ARC	*[Lamb, 2015]*
$LiPF_6$ + DEC	Pyrolyse douce	*[Ravdel, 2003]*
	Calorimètre ARC	*[Lamb, 2015]*
$LiPF_6$ + EMC	Pyrolyse douce	*[Ravdel, 2003]*
	Calorimètre ARC	*[Lamb, 2015]*
$LiPF_6$ + EC	Calorimètre ARC	*[Lamb, 2015]*
$LiPF_6$ + DMC + EA	Analyse thermogravimétrique	*[Bertilsson, 2017]*
$LiPF_6$ + EC + VC		
$LiPF_6$ + EC + EMC	Calorimètre à flamme	*[Eshetu, 2014]*
$LiPF_6$ + EC + DEC		
$LiPF_6$ + EC + EMC		
$LiPF_6$ + PC + DEC + DMC		
$LiPF_6$ + EC + DEC + DMC	Calorimètre à flamme	*[Eshetu, 2014]*
	Calorimètre ARC	*[Gnanaraj, 2003]*

2.3.1. Etude de Ravdel et al. (2003) *[Ravdel, 2003]*

En 2003, Ravdel et al. ont étudié la décomposition thermique d'électrolytes composés de $LiPF_6$ + DMC, $LiPF_6$ + DEC et $LiPF_6$ + EMC, scellés dans des ampoules stockées dans un four à 85°C pendant 500 heures sous atmosphère inerte. Le remplissage des ampoules s'est effectué dans une boîte à gants dont la teneur en eau est inférieure à 1 ppmv. L'identification des espèces résultant de cette dégradation a été effectuée par GC/MS. Le tableau IV-8 présente les produits observés dans les 3 cas.

Tableau IV-8 : Produits observés lors de la pyrolyse douce de plusieurs électrolytes effectuée dans l'étude *[Ravdel, 2003]*.

Électrolyte	Produits observés
$LiPF_6$ + DMC	CO_2, POF_3, CH_3OCH_3, PF_5, $OPF_2(OCH_3)$
$LiPF_6$ + EMC	CO_2, POF_3, PF_5, CH_3OCH_3, $C_2H_5OC_2H_5$, $CH_3OC_2H_5$, $OP(OC_2H_5)F_2$, C_2H_5F, DMC, DEC
$LiPF_6$ + DEC	CO_2, POF_3, C_2H_5F, $C_2H_5OC_2H_5$, PF_5, $OP(OC_2H_5)F_2$, $OP(OC_2H_5)_2F$

On remarque que l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 a été uniquement identifié lorsque l'électrolyte contient du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate d'éthyle méthyle EMC, solvants comportant un groupement méthyle. L'éther de diéthyle $C_2H_5OC_2H_5$, le fluoroéthane C_2H_5F et le 1-difluorophosphoryloxyethane $OP(OC_2H_5)F_2$ ont été identifiés dans le cas de la dégradation du carbonate d'éthyle méthyle EMC et du carbonate de diéthyle DEC, solvants qui possèdent un ou deux groupements de type éthyle dans leurs structures.

2.3.2. Etude de Gnanaraj et al. (2003) *[Gnanaraj, 2003]*

La dégradation thermique sous atmosphère inerte d'un mélange constitué de carbonate d'éthylène EC, de carbonate de diéthyle DEC, de carbonate de diméthyle DMC et du sel de lithium $LiPF_6$ a été effectuée de 40 à 350°C par calorimétrie adiabatique de

réaction (ARC) à un rythme de chauffage de 2°C·min^{-1}. L'analyse de la phase gazeuse a été réalisée, sans quantification, à différentes étapes, par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) diluée dans une solution de trideuteroacetonitrile CD_3CN et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). A 220°C, l'analyse de la phase gazeuse effectuée par RMN révèle la présence de fluorométhane CH_3F, de fluoroéthane C_2H_5F et de fluoroéthanol $OHCH_2CH_2F$. La spectroscopie FTIR, également réalisée à cette température, montre la présence de dioxyde de carbone CO_2, de carbonate d'éthylène EC, d'éthylène C_2H_4 et de pentafluorure de phosphore PF_5. Le chauffage a été poursuivi jusqu'à 350°C après extraction de la totalité de la phase gazeuse créée à 220°C. L'analyse effectuée par RMN de la phase gazeuse à 350°C révèle la présence de fluorométhane CH_3F, de fluoroéthane C_2H_5F et de fluoroéthanol $OHCH_2CH_2F$. L'analyse de la phase gazeuse du mélange chauffé directement à 350°C, sans effectuer de prélèvement à 220°C, montre la présence de fluorométhane CH_3F, de fluoroéthane C_2H_5F et de dioxyde de carbone CO_2. Le fluoroéthanol $OHCH_2CH_2F$ est donc absent de la phase gazeuse lors du chauffage direct du mélange à 350°C.

2.3.3. Etude de Eshetu et al. (2014) *[Eshetu, 2014]*

Eshetu et al. (2014) ont quantifié par spectroscopie infrarouge les composés gazeux issus de la combustion de différentes compositions d'électrolyte dans un calorimètre à flamme, ces compositions sont résumées dans le tableau IV-9. Les essais ont été réalisés pour des flammes pauvres en combustibles c'est-à-dire loin de la stœchiométrie, en excès d'oxygène.

Tableau IV-9 : Composition des différents électrolytes utilisés dans l'étude de Eshetu et al. *[Eshetu, 2014]*.

Dénomination de l'électrolyte	Composition en solvants (rapport massique)	Nature du sel (% massique)
LP30	EC/DMC (1/1)	$LiPF_6$ (11,8)
LP40	EC/DEC (1/1)	$LiPF_6$ (12,4)
LP47	EC/DEC (3/7)	$LiPF_6$ (13,1)
LP50	EC/EMC (1/1)	$LiPF_6$ (12,2)
LP57	EC/EMC (3/7)	$LiPF_6$ (12,7)
LP71	EC/DEC/DMC (1/1/1)	$LiPF_6$ (12,4)
LP100	EC/PC/DMC (1/1/3)	$LiPF_6$ (11,46)

Le tableau IV-9 montre que le carbonate d'éthylène EC est présent dans les sept compositions d'électrolyte. L'électrolyte LP47 contient une plus grande proportion de DEC que l'électrolyte LP40 et l'électrolyte LP57 contient une plus grande proportion d'EMC que l'électrolyte LP50. Les électrolytes LP71 et LP100 sont ternaires.

Tableau IV-10 : Quantité de gaz émis (en mg/g d'électrolyte) lors de la combustion de différents électrolytes dans l'étude de Eshetu et al. *[Eshetu, 2014]*.

Espèces gazeuses	Electrolyte						
	LP30	LP40	LP47	LP50	LP57	LP71	LP100
CO_2	1241	1562	1469	1431	1355	1405	1285
CO	5,5	12,2	16,8	9,2	10,6	9,7	7,6
CH_2O	0,4	0,8	0,4	0,6	0,9	0,7	0,9
CH_4		0,1	0,1			0,1	
C_2H_4	0,1		1,8	0,1	0,1		1,6
C_2H_2	0,8	0,9		0,4	2,9	0,2	
COV	6,8	3,3	2,1	1,1	1,6	6,9	
HF	52,4	58,0	53,8	59,5	53,8	52,4	58,4
SiF_4	2,7	5,2	3,2	10,6	2,3	6,5	4,3
Somme	1309,7	1642,5	1547,2	1512,5	1427,2	1481,5	1357,8

Le tableau IV-10 montre que le gaz prépondérant émis par la combustion des 7 électrolytes est le dioxyde de carbone CO_2 (environ 95 % de la masse totale des gaz créés). Le dioxyde de carbone CO_2 correspond à l'oxydation totale du carbone présent dans le combustible. Le monoxyde de carbone CO a été quantifié en faible proportion. Cela est dû au fait que les combustions ont été effectuées en milieu pauvre en combustible et riche en oxygène (la combustion est donc complète). Dans leur précédente étude, celle de 2013 *[Eshetu, 2013]*, les auteurs ont étudié la combustion des solvants en milieu riche, c'est-à-dire dans des atmosphères pauvres en dioxygène, favorisant une combustion incomplète et donc la formation de monoxyde de carbone CO au profit du dioxyde de carbone CO_2.

Enfin, les auteurs ont identifié du tétrafluorure de silicium SiF_4 provenant de la réaction de l'acide fluorhydrique HF avec le quartz. Le tétrafluorure de silicium SiF_4 est donc à prendre en compte dans la quantification de la production de HF. Les 7 électrolytes ont formé des quantités quasi-équivalentes (environ 5 % dans la masse totale des gaz créés) de HF.

Par ailleurs, on peut remarquer que la somme des espèces gazeuses émises est quasi-similaire dans les sept cas : la composition des électrolytes ne modifie donc pas significativement la nature ou la proportion des espèces émises lors de la combustion (principalement constituée de dioxyde de carbone CO_2 dans tous les cas).

2.3.4. Etude de Lamb et al. (2015) *[Lamb, 2015]*

En 2015, Lamb et al. ont étudié la décomposition thermique des solvants DMC, EC, DEC et EMC avec ou sans $LiPF_6$ et la décomposition de mélanges binaires de ces solvants avec le sel de lithium. Pour chaque manipulation, 500 mg d'échantillon ont été insérés dans une bombe calorimétrique en acier de 10 mL qui a été transférée dans un ARC mis sous atmosphère d'azote. Les échantillons d'électrolytes ou de solvants ont

été chauffés, de la température ambiante jusqu'à 405°C. Le suivi temporel des gaz produits par la décomposition de ces systèmes a été effectué. L'analyse des gaz résultant de cette dégradation a été effectuée pour les échantillons de solvants non binaires (DEC, EC, EMC, DMC) avec 1,2 M $LiPF_6$. Les résultats de cette étude montrent que plus le solvant est volatil, moins il fabrique de gaz lors de l'agression thermique. En effet, les auteurs ont observé que l'EMC et le DMC (sans sel de lithium) sont stables et produisent très peu de gaz jusqu'à environ 130-140°C puis, aux températures supérieures, atteignent un état d'équilibre liquide-vapeur (pas de quantité supplémentaire de gaz produit de 140 à 405°C). La décomposition initiale du DEC a été observée à partir de 305°C et celle de l'EC à partir de 190°C. Les auteurs émettent l'hypothèse que le DMC et l'EMC se sont vaporisés avant qu'une quelconque décomposition ait eu lieu et que cette vaporisation a consommé l'énergie qui a permis aux solvants non volatils de se dégrader.

Le suivi de la production totale de gaz de chacun des 4 solvants a également été effectué avec l'ajout de 1,2 M $LiPF_6$. Il a été observé que le $LiPF_6$ catalyse les réactions de décomposition des solvants, excepté dans le cas du mélange (DMC + 1,2M $LiPF_6$). En effet, l'ajout de 1,2M $LiPF_6$ a abaissé la température de décomposition initiale du DEC de 305°C (DEC seul) à 170°C (DEC + 1,2M $LiPF_6$). Cela a également permis la décomposition de l'EMC à partir de 175°C (aucune décomposition observée sans $LiPF_6$) et l'accélération de la vitesse de décomposition de l'EC à 190°C (décomposition totale du mélange EC + 1,2 M $LiPF_6$ dans la plage de 190 – 250°C alors que la décomposition totale de l'EC seul est dans la plage 190 - 420°C).

Des analyses des gaz de décomposition issus du chauffage à 405°C des 4 solvants séparés avec 1,2M $LiPF_6$ ont été effectuées par chromatographie gazeuse (le C_2H_4 n'est pas analysé), elles sont présentées dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11 : Pourcentage molaire des principaux gaz détectés dans la décomposition de chacun des 4 solvants avec 1,2M $LiPF_6$.

	CO_2 (%)	H_2 (%)	C_2H_6 (%)	C_3H_8 (%)	C_2H_5F (%)
DEC	37	9	33	11	5
EC	73	18	1	0	0
EMC	72	3	11	5	0
DMC	80	5	7	0	0

Pour le mélange de $LIPF_6$ avec les solvants EC, DMC et EMC, le gaz majoritaire formé est toujours le dioxyde de carbone CO_2. La décomposition du DEC avec le sel de lithium produit en majorité de l'éthane C_2H_6 et du dioxyde de carbone CO_2 en proportions environ identiques. Les produits minoritaires sont :

- l'hydrogène H_2 pour l'EC,

-l'éthane C_2H_6 pour l'EMC,

- l'hydrogène H_2 et l'éthane C_2H_6 pour le DMC,

- l'éthane C_2H_6 et l'hydrogène H_2 pour le DEC.

L'acide fluorhydrique HF n'a pas été détecté dans les décompositions des 4 solvants avec $LiPF_6$. Les auteurs soulignent la possibilité que le HF ait réagi avant l'analyse des gaz effectuée ex-situ.

2.3.5. Etude de Bertilsson et al. (2017) *[Bertilsson, 2017]*

En 2017, l'analyse (sans quantification) des émanations fluorées d'un électrolyte, constitué de $LiPF_6$ et de différents solvants, par un couplage ATG (analyse thermogravimétrique)/IRTF a été réalisée. Dans cette étude, un électrolyte, constitué d'un mélange de $LiPF_6$ avec les solvants DMC/EA (acétate d'éthyle), a été chauffé sous atmosphère inerte, à une vitesse de $10°C·min^{-1}$ jusqu'à 200°C. Une seconde manipulation a consisté au chauffage, sous atmosphère inerte, d'un électrolyte constitué

de $LiPF_6$ et des solvants EC/VC (carbonate de vinylène), à une vitesse de 10°C·min^{-1} jusqu'à 650°C. Les deux échantillons ont été préparés dans une boîte à gants dont la teneur en eau est inférieure à 6 ppmv. Dans les deux cas, entre 100 à 170°C, du phosphoryle de fluorure POF_3 et de l'acide fluorhydrique HF ont été identifiés. Les bandes caractéristiques de ces produits ont été précédées des bandes IR de l'eau entre 80 et 180°C. Les auteurs ont donc conclu que les formations de POF_3 et de HF étaient dues à la réaction du sel de lithium $LiPF_6$ avec les traces d'eau présentes dans le dispositif (provenant des surfaces du montage, des échantillons ou du gaz de balayage).

2.4. Bilan

L'état de l'art présenté dans cette partie montre que les espèces gazeuses non fluorées créées au cours de la dégradation thermique des solvants purs ont été également identifiées dans la dégradation des électrolytes contenant ces solvants.

Le dioxyde de carbone CO_2 est le principal gaz résultant de la pyrolyse de l'électrolyte ou des solvants de type carbonate.

La pyrolyse des solvants contenant un groupe éthyle (EMC et DEC) conduit à la formation d'éthylène C_2H_4 et d'éthanol C_2H_5OH alors que celle des solvants contenant un groupe méthyle (DMC ou EMC) conduit à la formation d'éther de diméthyle CH_3OCH_3 et de méthanol CH_3OH.

Enfin, il est à noter que la réalisation d'un montage permettant l'étude de la pyrolyse des solvants DMC et EMC couplée à une analyse des gaz est difficile, notamment du fait de leur nature volatile. En effet, la présence d'un point froid dans ce type de montage pourrait empêcher la dégradation de ces solvants. C'est sans doute ce qui peut expliquer la diversité des résultats, parfois non concordants, et qui ne permettent donc pas d'établir de conclusion sur leur dégradation thermique.

3. Conclusion

L'état de l'art présenté dans ce chapitre montre que beaucoup de réactions proposées dans la littérature pour expliquer la formation de gaz sont de nature électrochimique. Il existe peu de réactions décrivant la dégradation thermique des composants d'électrolyte sous atmosphère inerte, alors que nous avons isolé ce phénomène comme étant potentiellement à l'origine de la formation principale des gaz en conditions abusives.

En outre, les études expérimentales avec analyse de gaz portant sur l'étude de la stabilité thermique de l'électrolyte et de ses composants sont peu nombreuses. Elles ont mis en évidence que l'ajout du sel de lithium $LiPF_6$ catalyse les réactions de dégradation thermique des solvants mais ne modifie pas les réactions de formation des espèces gazeuses non fluorées. Il a également été constaté que les résultats ne sont pas concordants quant à la dégradation thermique des solvants volatils.

Nous avons donc choisi de mettre au point notre propre dispositif afin d'étudier la dégradation thermique des solvants présents dans notre cellule d'étude. C'est l'objet du chapitre suivant.

Références

[Aurbach, 1991]: D. Aurbach, Y. Gofer, *The behavior of lithium electrodes in mixtures of alkyl carbonates and ethers*, Journal of the Electrochemical Society, 138, 12, (1991), 3529-3536.

[Aurbach, 1995]: D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y.E. Ely, I. Weissman, O. Chusid, O. Abramson, *Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface. Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems*, Journal of Power Sources, 54, 1, (1995), 76-84.

[Aurbach, 1997]: D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, *Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems*, Journal of Power Sources, 68, 1, (1997), 91–98.

[Bertilsson, 2017]: S. Bertilsson, F. Larsson, M.Furlani, I. Albinsson, B-E. Mellander, *Lithium-ion battery electrolyte emissions analyzed by coupled thermogravimetric/Fourier-transform infrared spectroscopy*, Journal of Power Sources, 365, (2017), 446-455.

[Botte, 2003]: G-G. Botte, T-J. Bauer, *MRSST a new method to evaluate thermal stability of electrolytes for lithium ion batteries*, Journal of Power Sources, 119-121, (2003), 815–820.

[Campion, 2004]: C.L. Campion, W. Li, W.B. Euler, B.L. Lucht, B. Ravdel, J.F. DiCarlo, R. Gitzendanner, K.M. Abraham, *Suppression of Toxic Compounds Produced in the Decomposition of Lithium-Ion Battery Electrolytes*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7, 7, (2004), A194-A197.

[Chen, 2010]: G. Chen, T. J. Richardson, *Thermal instability of Olivine-type $LiMnPO_4$ cathodes*, Journal of Power Sources, 195, (2010), 1221–1224.

[Choi, 2002]: T. Choi, H. Stenger, *Kinetics of methanol decomposition and water gas shift reaction on a commercial $Cu\text{-}ZnO/Al_2O_3$ catalyst*, Fuel Chemistry Division Preprints, 47, 2, (2002), 723.

[Church, 1951]: J.M. Church, H.K. Joshi, *Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol,* Industrial and Engineering Chemistry, 43, 8, (1951), 1804-1811.

[Delacourt, 2005]: C. Delacourt, P. Poizot, J-M. Tarascon, C. Masquelier, *The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$*, Nature

Materials, 4, (2005), 254-260.

[Eshetu, 2013]: 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*, Physical Chemistry Chemical Physics, 15, (2013), 9145-9155.

[Eshetu, 2014]: G.G. Eshetu, J.-P. Bertrand, A. Lecoq, 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 $LiPF_6$ and LiFSI salt,* Journal of Power Sources, 269, (2014), 804-811.

[Francisco, 2003]: J.S. Francisco, *Mechanistic Study of the Gas-Phase Decomposition of Methyl Formate*, American Chemical Society, 125, (2003), 10475-10480.

[Gachot, 2011]: G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J-B. Leriche, S. Pilard, S. Laruelle, *Gas Chromatography/Mass Spectrometry as a suitable tool for the Li-ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study,* Analytical Chemistry, 83, 2, (2011), 478-485.

[Gnanaraj, 2003]: J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, M. Schmidt, W. Geissler, D. Aurbach, *A detailed investigation of the thermal reactions of $LiPF_6$ solution in organic carbonates using ARC and DSC*, Journal of the Electrochemical Society, 150, 11, (2003), A1533-A1537.

[Golubkov, 2015]: A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A.Thalera, V. Hacker, *Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*, RSC Advances, 5, (2015), 57171.

[Gordon, 1965]: A.S. Gordon, W.P. Norris, *A Study of the Pyrolysis of Methyl Ethyl and Diethyl Carbonates in the Gas Phase*, The Journal of Physical Chemistry, 69, (1965), 3013-3017.

[Haik, 2011]: O. Haik, F.S. Amalraj, D. Hirshberg, L. Burlaka, M. Talianker, B. Markovsky, E. Zinigrad, D. Aurbach, J.K. Lampert, J-Y. Shin, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, *Thermal processes in the systems with Li-battery cathode materials and $LiPF_6$ -based organic solutions*, Journal of Solid State Electrochemistry, 18, (2014), 2333-2342.

[Hinshelwood, 1927]: C.N. Hinshelwood, P.J. Askey, *Homogeneous reactions involving complex molecules. The kinetics of the decomposition of gaseous dimethyl ether*, Proceedings of the royal society, 115, 770, (1927).

[Kim, 2001]: J-W. Kim, H-G. Lee, *Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3*, Metallurgical and Materials Transactions B, 32, 1, (2001), 17–24.

[Kim, 2009]: S-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, *Phase stability study of $Li_{1-x}MnPO_4$ (0≤x≤1) cathode for Li rechargeable battery*, Journal of the Electrochemical Society, 156, 8, (2009), A635-A638.

[Laidler, 1963]: K.J. Laidler, D.J. McKenney *Kinetics and Mechanisms of the Pyrolysis of Diethyl Ether. I. The Uninhibited Reaction* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 278, 1375, (1964).

[Lamb, 2015]: J. Lamb, C.J. Orendorff, E.P.Roth, J. Langendorf, *Studies on the Thermal Breakdown of Common Li-Ion Battery Electrolyte Components*, Journal of the Electrochemical Society, 162, 10, (2015), A2131-A2135.

[Larsson, 2014]: F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, B.-E. Mellander, *Characteristics of lithium-ion batteries during fire test*, Journal of Power Sources, 271 (2014), 414-420.

[Li, 2012] : H. Li, M. Wen, Z-X. Wang, Computational mechanistic study of the hydrogenation of carbonate to methanol catalyzed by the $Ru^{II}PNN$ complex, Inorganic Chemistry, 51, (2012), 5716—5727.

[MacNeil, 2001]: D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *The reactions of charged cathodes with nonaqueous solvents electrolytes: I. $Li_{0.5}CoO_2$*, Journal of the Electrochemical Society, 148, 11, (2001), A1205-A1210.

[MacNeil(2), 2002]: D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *The reactions of $Li_{0.5}CoO_2$ with nonaqueous solvents at elevated temperatures*, Journal of the Electrochemical Society, 149, 7, (2002), A912-A919.

[Ong,2010] : S. P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, *Thermal stabilities of delithiated olivine MPO_4 (M = Fe, Mn) cathodes investigated using first principles calculations*, Electrochemistry Communications, 12, (2010), 427–430.

[Onuki, 2008]: M. Onuki, S. Kinoshita, Y. Sakata, M. Yanagidate, Y. Otake, M. Ue, M. Deguchi, *Identification of the Source of Evolved Gas in Li-Ion Batteries Using ^{13}C-labeled Solvents*, Journal of the Electrochemical Society, 155, 11, (2008), A794-A797.

[Parandaman, 2017]: A. Parandaman , B. Rajakumar, *Shock tube study and RRKM calculations on thermal decomposition of 2-chloroethyl methyl ether*, Combustion and Flame, 186, (2017), 263-276.

[Parimalam, 2017]: B.S. Parimalam, A.D. MacIntosh, R. Kadam, B.L. Lucht, *Decomposition reactions of anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) components with $LiPF_6$*, The Journal of Physical Chemistry, 121, (2017), 22733-22738.

[Pasquier, 1998]: A. Pasquier, F. Disma, T. Bowner, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J-M. Tarascon, *Differential scannig calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 145, (1998), 472-477.

[Ping, 2014]: P. Ping, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, C. Chen, *Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method*, Applied Energy, 129, (2014), 261-273.

[Ravdel, 2003]: B.Ravdel, K.M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B.Lucht, C. Campion, *Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes*, Journal of Power Sources, 119–121, (2003), 805–810.

[Richard, 1999]: M.N. Richard, J.R. Dahn, *Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 146, (1999), 2068-2077.

[Sekine, 2009]: Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catalytic degradation of ethanol in an electric fiel*, Catalysis Today, 146, (2009), 183–187.

[Sinha, 2004] : A. Sinha, M.J. Thomson, *The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C3 oxygenated hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures*, Combustion and Flame, 136, 4, (2004), 548-556.

[Sloop, 2003]: S-E. Sloop, J-B. Kerr, K. Kinoshita, *The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge*, Journal of Power Sources, 119–121, (2003), 330–337.

[Spotnitz, 2003]: R. Spotnitz, J. Franklin, *Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, 113, (2003), 81-100.

[Steacie, 1930]: E.W.R. Steacie, *The Kinetics of the Heterogeneous Thermal Decomposition of Methyl Formate*, Proceedings of the Royal Society of London, 127, (1930), 314-330.

[Sun, 2016] : W. Sun, B. Yang, N. Hansen, C.K. Westbrook, F. Zhang, G. Wang, K. Moshammer, C.K. Law, *An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion*, Combustion and Flame, 164, (2016), 224–238.

[Sun, 2017] : W. Sun, C. Huang, T. Tao, F. Zhang, N. Hansen, B. Yang, *Exploring the high temperature kinetics of diethyl carbonate (DEC) under pyrolisis and flame conditions,* Combustion and Flame, 181, (2017), 71-81.

[Thynne, 1962]: J.C.J. Thynne, P. Gray, *The Methyl-Radical-Sensitized Decomposition of Gaseous Dimethyl Carbonate*, Transactions of the Faraday Society, 58, (1962), 2403.

[Vogdanis, 1990]: L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, *Synthetic and thermodynamic investigations in the polymerization of ethylene carbonate*, Macromolecular Chemistry and Physics, 191, 3, (1990), 465–472.

[Wang, 2011]: H. Wang, A. Tang, K. Huang *Oxygen evolution in overcharged* $Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ *electrode and its thermal analysis kinetics*, Chinese Journal of Chemistry, 29, 8, (2011), 27-32.

[Wang, 2012]: Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, *Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery*, Journal of Power Sources, 208, (2012), 210-224.

[Wijnen, 1961]: M.H.J. Wijnen, *Decomposition of dimethyl carbonate on quartz*, The Journal of Chemical Physics, 34, (1961), 1465.

[Yang, 2005] : H. Yang, H. Bang, K. Amine, J. Prakash, *Investigations of the exothermic reactions of natural graphite anode for li-ion batteries during thermal runaway*, Journal of the Electrochemical Society, 152, (2005), A73-A79.

[Yang, 2006]: H. Yang, G.V. Zhuang, P.N. Ross, *Thermal stability of* $LiPF_6$ *salt and Li-ion battery electrolytes containing* $LiPF_6$ *,* Journal of Power Sources, 161 (2006), 573-579.

[Yoshida, 1997]: H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *Degradation mechanism of alkyl carbonate slvents used in lithium-ion cells during initial charging*, Journal of Power Sources, 68, (1997), 311-315.

[Yoshida, 2006]: Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of* CO_2 *with methanol and ethanol over* CeO_2 *catalysts*, Catalysis Today, 115, (2006), 95-101.

[Yu, 2017] : Y. Yu, J. Wang, P. Zhang, J. Zhao, *A detailed thermal study of usual* $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$*,* $LiMn_2O_4$ *and* $LiFePO_4$ *cathode materials for lithium ion batteries,* Journal of Energy Storage, 12, (2017), 37-44.

Chapitre V

Etude expérimentale de la dégradation thermique des solvants de la cellule d'étude

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus lors des essais de dégradation thermique des solvants volatils de la cellule d'étude. Ces résultats seront comparés aux mécanismes de dégradation thermique existants. Enfin, les résultats des essais de dégradation par partie seront confrontés aux résultats des essais de surcharge globaux.

Table des matières

1. Quels solvants de l'électrolyte sont susceptibles de se dégrader préférentiellement ? 196

1.1. Détermination de la composition de la phase gazeuse initiale dans la cellule 197

1.2. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 199

1.3. Résultats de l'étude 201

2. Etude expérimentale de la dégradation des solvants linéaires : DMC et EMC 202

2.1. Mode opératoire 2103

2.2. Dégradation du carbonate de diméthyle DMC 210

2.3. Dégradation du carbonate d'éthyle méthyle EMC 218

2.4. Influence de la surface du réacteur 227

2.5. Récapitulatif des espèces formées par la pyrolyse du DMC et de l'EMC.....227

2.6. Comparaison avec la littérature.....229

3. Comparaison des résultats de dégradation thermique des solvants volatils et des essais abusifs.....232

3.1. Comparaison des espèces détectées dans les essais par partie et les essais globaux ...232

3.2. Comparaison des espèces quantifiées dans les essais par partie et les essais globaux.237

3.3. Discussion 240

4. Bilan/Conclusion.....243

Annexe 1 – Equations donnant les pressions de vapeur des solvants de la cellule d'étude en fonction de la température.....246

Annexe 2 – Détails des calculs effectués pour estimer la perte en solvant (cas de la dégradation thermique du DMC effectuée pendant 2h à 300°C) 248

Références.....**250**

1. Quels solvants de l'électrolyte sont susceptibles de se dégrader préférentiellement ?

Les essais de surcharge réalisés avec le montage de type continu ont permis de montrer que la majorité de l'émanation gazeuse (59%) est composée de vapeurs de solvants provenant de l'électrolyte. Ces solvants sont susceptibles de se vaporiser très facilement (voir tableau III-19). Le reste de l'émanation gazeuse est constitué de gaz issus de la décomposition des éléments constitutifs de la cellule Li-ion. Dans le but d'apporter des éléments de réponse à cette étude portant sur les mécanismes réactionnels de dégradation de la cellule, nous supposons que les gaz identifiés au cours des essais abusifs sont produits par des réactions de décomposition thermique en phase gazeuse. En effet, lorsque l'électrolyte liquide, prisonnier de la cellule, monte en température au contact des points chauds causés par l'essai abusif, il génère des vapeurs de solvant. La cellule étant étanche au début de l'essai, la quantité de vapeur produite est très restreinte en volume mais contribue à une montée en pression interne de la cellule. Les vapeurs sont susceptibles d'atteindre une température supérieure au liquide car, lors d'une montée en température, le liquide doit emmagasiner de l'énergie pour pouvoir passer à l'état gazeux alors que toute cette énergie sert directement à chauffer les vapeurs. Si la thermolyse constitue l'un des mécanismes de dégradation intervenant dans la cellule, alors les vapeurs de solvants représentent des candidates privilégiées pour cette décomposition. Cette hypothèse est confortée par le fait que les molécules sont plus mobiles dans la phase gazeuse, ce qui augmente leur probabilité d'entrer en collision et de se décomposer.

En réduisant la cellule à l'électrolyte, dont la composition est donnée dans le tableau III-4, il est nécessaire de connaître la composition de la phase gazeuse initiale, c'est-à-dire présente dans la cellule, avant son déconfinement. Nous considérons ensuite que

l'abus de surcharge implique une élévation de la température, ce qui nous conduit à étudier la dégradation thermique de cette phase gazeuse.

1.1. Détermination de la composition de la phase gazeuse initiale dans la cellule

Pour déterminer la composition de la phase gazeuse initiale dans la cellule, il est nécessaire de comparer la volatilité des différents solvants contenus dans l'électrolyte. Pour ce faire, l'évolution des pressions de vapeur saturantes des différents solvants de la cellule, en fonction de la température, doit être connue. Nous avons utilisé les données de la littérature établies à partir de l'équation d'Antoine pour les solvants linéaires (DMC, EMC) *[Zhang, 2010]* et de l'équation de Kulikov et al. (2001) *[Kulikov, 2001]* pour les solvants cycliques (EC, PC). Les équations sont présentées en annexe 1 de ce chapitre. La figure V-1 montre la comparaison des pressions de vapeur saturantes des solvants (en kPa), calculées à partir des équations d'Antoine et de Kulikov et al. (2001), en fonction de la température (en °C).

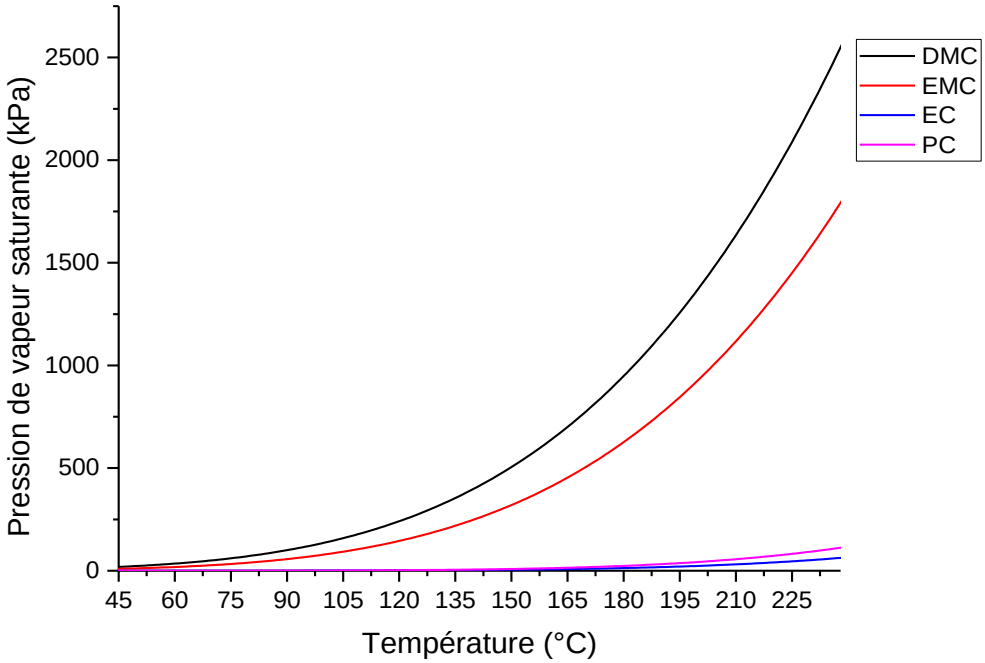


Figure V-1 : Pressions de vapeur saturantes des solvants (en kPa) de la cellule d'étude (en noir, le DMC, en rouge, l'EMC, en bleu l'EC et en rose le PC) en fonction de la température (en °C).

La figure V-1 montre, comme cela est attendu, que la pression de vapeur saturante des différents solvants augmente avec la température. En outre, on peut remarquer que les solvants linéaires, le DMC et l'EMC, sont beaucoup plus volatils que les solvants cycliques, PC et EC, sur la plage de température étudiée ce qui permet de distinguer nettement deux ordres de grandeur de volatilité.

En supposant que le mélange liquide de solvants, sans sel de lithium, est une solution idéale, il est possible de calculer les pressions de vapeurs saturantes de chaque solvant en fonction de la température (Figure V-2) en tenant compte de leurs proportions dans l'électrolyte (données dans le tableau V-1) par application de la loi de Raoult (éq. V-1):

$$\text{Loi de Raoult : } P_i = x_i^L P_i^{sat} \qquad \text{(éq. V-1)}$$

Avec : P_i : pression partielle du solvant i, Pa
x_i^L : fraction molaire du solvant i dans la phase liquide
P_i^{sat} : pression de vapeur saturante du solvant i pur à la température du mélange, Pa

Tableau V-1 : Fraction molaire de chaque solvant en phase liquide par rapport à la totalité des solvants de l'électrolyte.

Solvant	Quantité de matière initiale dans la cellule (mol)	Fraction molaire du solvant dans la phase liquide
DMC	$5{,}99 \times 10^{-2}$	$4{,}57 \times 10^{-1}$
EMC	$3{,}25 \times 10^{-2}$	$2{,}48 \times 10^{-1}$
EC	$3{,}12 \times 10^{-2}$	$2{,}38 \times 10^{-1}$
PC	$7{,}44 \times 10^{-3}$	$5{,}68 \times 10^{-2}$

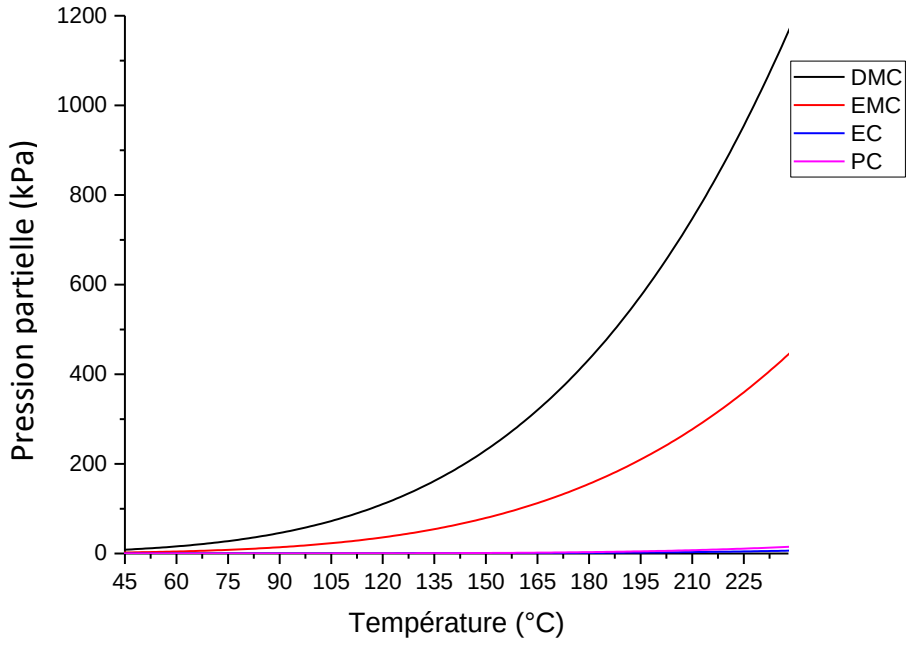


Figure V-2 : Pressions partielles des solvants d'étude en fonction de la température dans la cellule d'étude (loi de Raoult).

Les résultats des calculs représentés sur la figure V-2 montrent que les solvants cycliques, EC et PC, sont minoritaires. Ils constituent 0,7 % de la phase gazeuse à 180°C, 1,3 % à 240°C et 2,0 % à 300°C (ordre de grandeur obtenu à 300°C par extrapolation des valeurs hors de l'intervalle de température défini dans les tableaux de l'annexe 1). Les solvants linéaires, DMC et EMC, constituent la majorité de cette phase gazeuse avec une proportion relative d'environ 70% de DMC et 30% d'EMC.

La phase gazeuse initiale de la cellule est donc supposée être constituée uniquement de DMC et d'EMC. Ce sont ces deux molécules qui vont être soumises aux plus fortes températures et potentiellement se décomposer. Afin de connaître le comportement thermique de chacune de ces molécules, une étude a été menée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

1.2. Etude par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les quatre solvants de la cellule d'étude ont été analysés par calorimétrie différentielle

à balayage (DSC) afin de connaître, en première approximation, les températures de dégradation de ces solvants en atmosphère inerte et confinée.

1.2.1. Principe de la DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique permettant d'identifier les flux de chaleur associés à des phénomènes propres à l'échantillon d'étude. Elle mesure les évolutions d'une propriété physique d'un produit lorsqu'il est soumis à une variation programmée de température en fonction du temps. L'appareil comporte un creuset contenant l'échantillon à étudier. Un second creuset contient un composé de référence, inerte thermiquement dans le domaine de température étudié. Enfin, un dispositif (thermocouple, résistance de platine...) permet d'enregistrer les températures de l'échantillon et de la référence (ou leur différence) en fonction du temps ou de la température du four. On mesure ainsi le flux thermique nécessaire à maintenir les deux températures identiques. Ce flux est le résultat de la compensation des effets thermiques des phénomènes intervenant dans l'échantillon étudié.

1.2.2. Mode opératoire

Les solvants utilisés, achetés chez Sigma Aldrich, ont, d'après les données du fournisseur, des puretés égales ou supérieures à 99% (DMC : ≥ 99% ; EMC : 99% ; EC : 99 % ; PC : 99,7 %).

L'appareil de DSC utilisé pour l'étude est le Q200 de TA INSTRUMENTS. Les échantillons ont été introduits dans des creusets plaqués or, hermétiques, disposant d'un volume interne de 40 µL et pouvant résister à une pression maximale de 300 bars. Les creusets ont été scellés sous argon dans une boîte à gants disposant de teneurs en eau et en oxygène inférieures à 1 ppmv. Les creusets ont été pesés, sur une balance de précision, avant et après injection des solvants pour connaître la masse exacte de

solvant scellé. Cette masse est comprise entre 3,80 et 3,85 mg pour les solvants liquides (DMC, EMC et PC) et elle est comprise entre 2,58 et 2,92 mg pour le solvant solide (EC). Les creusets ont également été pesés après leur passage en DSC pour vérifier leur étanchéité pendant les manipulations. Toutes les expériences ont été doublées pour vérifier la répétabilité des manipulations.

1.3. Résultats de l'étude

La Figure V-3 montre les thermogrammes des solvants d'étude, c'est-à-dire les courbes de flux thermique obtenues par calorimétrie différentielle à balayage avec une rampe de température de 20°C·min^{-1}. Cette rampe a été choisie car elle est proche de la vitesse maximale d'augmentation de température externe observée lors de l'emballement thermique dans les essais de surcharge typique (22,4°C·min^{-1}).

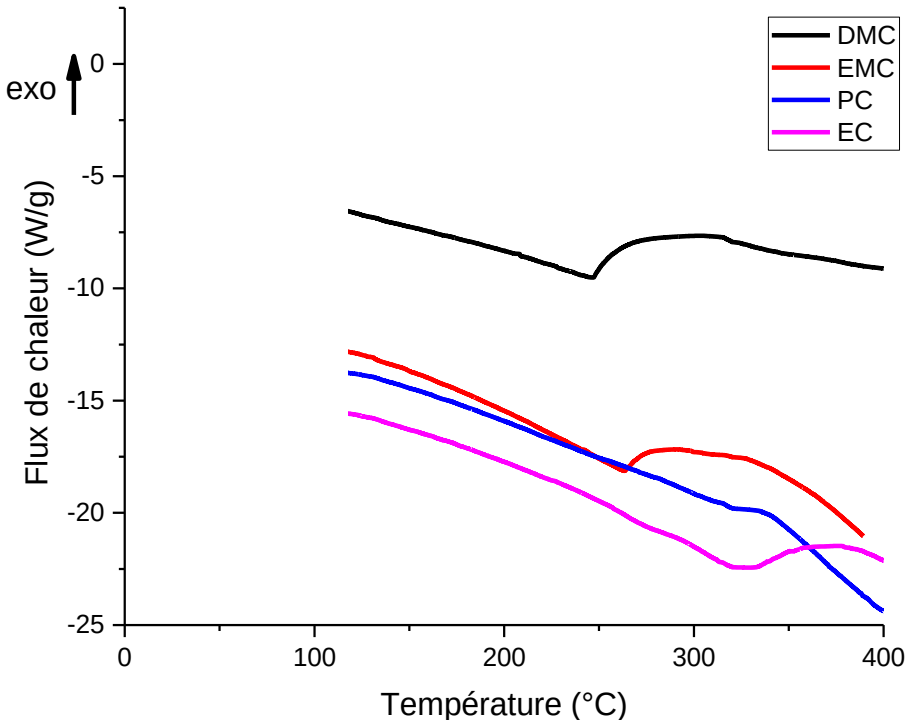


Figure V-3 : Thermogrammes (i.e. flux de chaleur en W·g^{-1} en fonction de la température en °C) obtenus par DSC avec une rampe de température de 20°C·min^{-1}, sur les solvants d'étude scellés sous atmosphère d'argon : DMC en noir, EMC en rouge, PC en bleu et EC en rose. Les températures de décomposition des solvants sont : DMC : 247°C, EMC : 264°C, PC : 316°C et EC : 335°C.

Les thermogrammes de la figure V-3 présentent tous des pics correspondant à un processus exothermique de décomposition. Les températures de décomposition du DMC (247°C) et de l'EMC (264°C) sont les plus faibles, celles du PC (316°C) et de l'EC (335°C) sont les plus élevées. Deux gammes de températures de décomposition ont donc été observées entre les solvants linéaires et les solvants cycliques : respectivement 247-264°C et 315-335°C.

Les solvants linéaires, DMC et EMC, possèdent une température de dégradation inférieure à celles des solvants cycliques, EC et PC, et sont donc, potentiellement, les premiers à se dégrader lors d'un évènement de type emballement thermique. Cette observation associée à la composition des vapeurs au-dessus d'un électrolyte chauffé orientent vers une réactivité particulière des deux solvants linéaires par rapport aux solvants cycliques.

2. Etude expérimentale de la dégradation des solvants linéaires : DMC et EMC

Nous avons vu précédemment que ce sont les solvants linéaires, DMC et EMC, qui sont à la fois les plus volatils et ceux qui se dégradent le plus tôt par comparaison aux solvants cycliques. Afin d'identifier, d'une part, les conditions de température favorables à leur décomposition, et d'autre part, les espèces formées lors de celle-ci, nous avons mis au point un dispositif expérimental pour étudier leur dégradation thermique. Dans cette étude, nous avons négligé l'impact du changement d'état et nous nous sommes focalisés sur la dégradation thermique d'une phase gazeuse composée de DMC ou d'EMC.

2.1. Mode opératoire

2.1.1. Solvants d'étude

Les solvants utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich. Le DMC, anhydre, possède une pureté supérieure ou égale à 99% et l'EMC (non anhydre) possède une pureté égale à 99%. Pour déshydrater l'EMC, des billes de tamis moléculaire sec ont été insérées dans celui-ci. L'absence d'eau dans ces deux solutions a été vérifiée par injection de ces solvants sur le micro-chromatographe gazeux SRA.

2.1.2. Montage de dégradation

Le dispositif est présenté sur la figure V-4 : il est constitué d'un assemblage Swagelok équipé d'un cylindre en inox 304L associée à deux vannes à soufflet étanches de type SS-4H. Cet assemblage possède un volume total de 50 mL, il peut résister à une température maximale de 315°C (588 K) et à une pression de 68,9 bars ($6{,}89 \times 10^{6}$ Pa) selon les données du constructeur. Pour s'assurer que la jonction vanne-cylindre est étanche, la liaison entre ces deux éléments a été soudée. Le vide au sein du dispositif a été effectué et vérifié avant chaque manipulation (validation lorsque la pression est inférieure à 2×10^{-2} mbar). Le taux de fuite de l'assemblage a ensuite été vérifié ; il a été validé lorsqu'il était inférieur à 3×10^{-3} mbar·s^{-1}.

Pour préparer l'injection du solvant, l'assemblage est équipé d'un septum à l'entrée de l'une des deux vannes. Cet assemblage est ensuite connecté par l'autre vanne à un réseau de tuyaux comportant des arrivées de gaz, des capteurs de pression et une pompe à vide. Le dispositif est ensuite tiré sous vide pour atteindre une pression inférieure à 2×10^{-2} mbar. Lorsque cette condition est remplie, la pompe tirant le vide est isolée de l'assemblage. Le solvant est ensuite rapidement injecté avec une seringue dans l'assemblage au travers du septum, qui permet de maintenir le vide exercé pendant la

durée de l'injection de la totalité du solvant (approximativement égale à 5 secondes). La vanne équipée du septum par lequel le solvant a été injecté est fermée puis la pression du solvant injecté est relevée par un capteur de pression (gamme 1 - 1100 mbar). Enfin, de l'argon (à une pression d'environ 2 bar) est injecté par paliers dans l'assemblage jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. La pression totale injectée (solvant + argon) est mesurée par un autre capteur de pression (gamme 0,01 - 2,5 bar). L'assemblage est laissé au repos pendant 45 minutes pour que le mélange s'homogénéise.

L'assemblage est ensuite introduit entre quatre blocs massifs en fer, pesant chacun 2,5 kg, disposés dans une étuve Heratherm OMH60-S (figure V-4). Avant d'introduire l'assemblage entre les blocs, les blocs sont chauffés dans l'étuve 5°C au-dessus de la température de la manipulation afin d'accélérer la montée en température de l'atmosphère de l'assemblage pour atteindre plus rapidement la température de manipulation. Une fois l'introduction effectuée et l'étuve refermée, la température de consigne de l'étuve est réglée à la température de l'expérience.

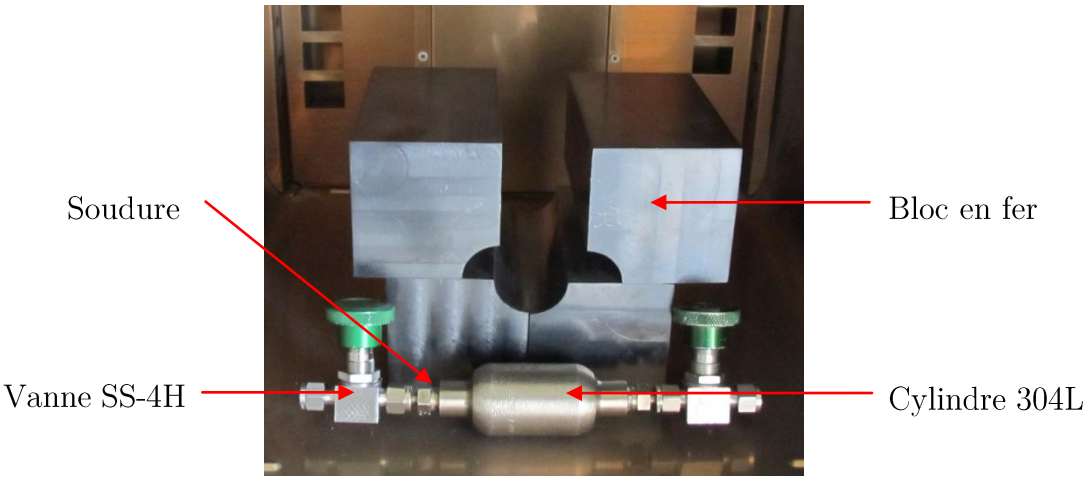


Figure V-4 : Photographie de l'assemblage et des blocs massifs en fer.

Afin de connaître le temps nécessaire pour que l'atmosphère du dispositif atteigne la

température de l'expérience, des étalonnages ont été effectués. Un thermocouple a été introduit au sein de l'assemblage, rempli à 1 bar d'argon, via un septum pour effectuer un suivi de la température interne pour chaque température de consigne. Ces résultats sont présentés sur la figure V-5.

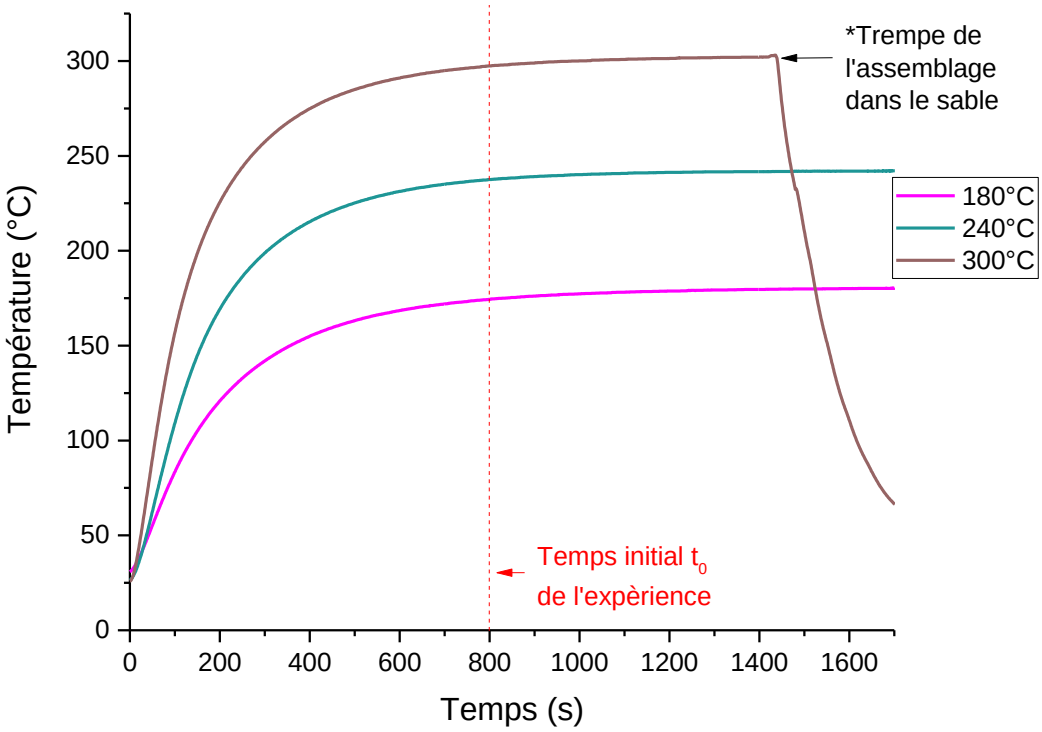


Figure V-5 : Suivi de la montée en température interne (en °C) en fonction du temps (en s) de l'assemblage aux trois températures d'études (180, 240 et 300°C). * Un test de refroidissement (trempe) a été effectué au bout de 1450 s pour l'étalonnage à 300°C.

Le temps initial (t_0) de l'expérience est défini comme le temps où la température de l'atmosphère de la bouteille est inférieure à 5°C à celle de la consigne : il est de t_0= 800 s pour les trois températures d'expérience (voir figure V-5). Le dispositif est ainsi maintenu à la température de consigne pour la durée de l'expérience. Lorsque la durée de chauffage pour l'expérience est atteinte, le dispositif est sorti de l'étuve puis immédiatement refroidi dans un bain de sable, afin de figer les réactions. L'analyse des espèces gazeuses issues de la dégradation se fait lorsque l'atmosphère de l'assemblage est revenue à température ambiante. Entre chaque manipulation, l'assemblage est mis

sous vide puis est ouvert et séché à l'étuve pour permettre la désorption des éventuelles substances rémanentes.

Les dégradations ont été effectuées pour trois durées (30 min, 60 min et 120 min) et trois températures différentes (180°C, 240°C et 300°C). Chaque essai de dégradation a été doublé, ce qui représente au total 18 manipulations par solvant d'étude. Chaque résultat exposé dans cette étude est issu de la moyenne des deux manipulations effectuées dans les mêmes conditions de temps et de température. Aucune différence significative sur la nature et la quantité des produits formés n'a été observée entre les deux mesures.

Afin de vérifier que l'assemblage ne se dégrade pas thermiquement et qu'aucune création d'espèces n'a lieu lorsqu'il est soumis au chauffage en étuve, le dispositif a été rempli d'argon à pression atmosphérique puis isolé et chauffé à l'étuve pendant 4 heures à 300°C. L'analyse résultant de cette manipulation (non présentée ici) a montré qu'aucune espèce gazeuse n'avait été créée. Par conséquent, on peut conclure que le dispositif de dégradation ne produit pas de gaz et qu'il est stable thermiquement.

2.1.3. Dispositif d'analyse

Pour séparer, identifier et quantifier les espèces gazeuses créées par la dégradation des solvants volatils en phase gazeuse, des analyses ont été effectuées avec le micro-chromatographe gazeux SRA Instruments couplé au spectromètre de masse Agilent Technologies utilisé et décrit précédemment dans l'analyse du montage des essais statiques (cf. chapitre III). L'analyse a été réalisée à une température contrôlée dans le laboratoire (20 ± 3°C).

La séparation chromatographique a été réalisée sur deux colonnes de type tamis moléculaire MS5A (l'une balayée par un gaz vecteur d'argon, l'autre sous gaz vecteur d'hélium), sur une colonne OV1 et sur une colonne PLOTQ (toutes deux balayées sous

gaz vecteur d'hélium). Les 4 colonnes, équipées chacune d'un détecteur à conductivité thermique (TCD), peuvent être mises en série avec le spectromètre de masse.

La dégradation thermique des solvants en phase gazeuse est susceptible de produire de nombreuses molécules qu'il sera indispensable de séparer chromatographiquement afin de les identifier puis de le doser. Un protocole analytique a été mis au point sur la base de manipulations préliminaires de dégradation du DMC et de l'EMC effectués pendant 2 heures à 300°C. A chaque injection, la température et la pression de la colonne ont été optimisées afin d'obtenir une séparation de plus en plus optimale des pics correspondant aux espèces gazeuses créées. Ce protocole a abouti à la méthode finale décrite dans le tableau V-2.

Tableau V-2 : Paramètres de température et de pression optimaux pour l'analyse par µGC SRA de la décomposition thermique du DMC et de l'EMC sous argon.

	Colonne MS5A sous hélium	Colonne OV1 sous hélium	Colonne PLOTQ sous hélium	Colonne MS5A sous argon
Température de la colonne (°C)	80	46	85	80
Pression de la colonne (bar)	1,93	1,10	1,10	2,07

2.1.4. Protocole de quantification

Comme pour le protocole d'analyse des essais statiques, la quantification a été réalisée à partir de courbes d'étalonnage obtenues expérimentalement (voir Figure V-6), sur chacune des colonnes, dans la plage de concentration étudiée, avec la méthode analytique exposée dans le tableau V-2. Le méthane CH_4, le diazote N_2 et le dihydrogène H_2 ont été étalonnés à partir de bouteilles de gaz Air Liquide Alphagaz 2. Le dioxyde de carbone CO_2 a été étalonné à partir d'une bouteille de gaz Air Liquide de concentration 10,02 ± 0,2 % volumique de CO_2 dilué dans de l'hélium. Le méthanol

CH_3OH a été étalonné par un gaz étalon préparé à partir d'injections de différents volumes de méthanol VWR de pureté supérieure ou égale à 99,9%. Le carbonate de diméthyle DMC et le carbonate d'éthyle méthyle l'EMC ont été étalonnés de la même façon que pour le méthanol à partir des solutions utilisées pour la dégradation thermique. Les concentrations des autres espèces non étalonnées ont été déterminées en ajustant leur coefficient de proportionnalité, lorsqu'il était disponible, en fonction de leur différence de conductivité thermique par rapport à l'espèce de référence étalonnée à la température de l'analyse.

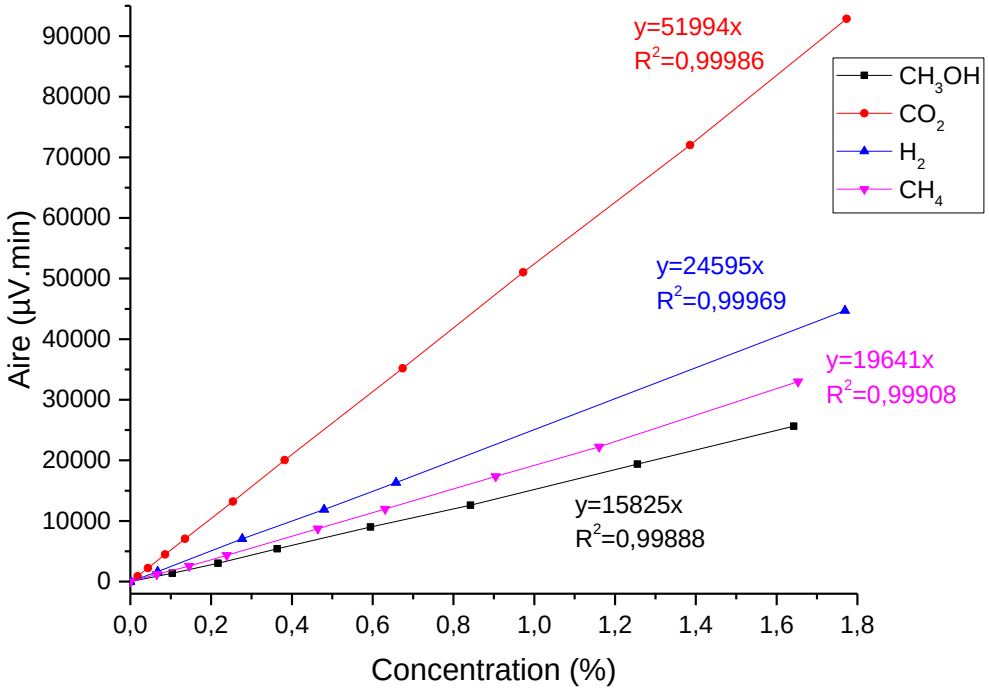


Figure V-6 : Courbes d'étalonnage des espèces de référence pour chaque colonne : CH_4 sur la colonne MS5A sous hélium, CO_2 sur la colonne PLOTQ, CH_3OH sur la colonne OV1 et H_2 sur la colonne MS5A sous argon.

L'identification des espèces inconnues a été réalisée avec le spectromètre de masse en utilisant la même méthodologie que celle utilisée lors des essais statiques. Les calculs d'estimation de la quantité de solvant dégradé ont été réalisés à partir de la

quantification des espèces créées par cette dégradation selon la méthodologie suivante :

1) Calcul de la quantité de matière de chaque espèce formée lors de la dégradation du solvant selon la loi des gaz parfaits.

$$\text{n(espèce formée)} = \frac{P\ (assemblage) \times V\ (assemblage) \times C(espèce)}{RT \times 100}$$

Avec : $P\ (assemblage)$: Pression de l'assemblage lors de son analyse en Pa
$V\ (assemblage)$: Volume de l'assemblage en m^3
$C(espèce)/100$: Fraction de l'espèce dans l'assemblage (calculée à partir de la concentration obtenue avec l'étalonnage en %)
R: Constante des gaz parfaits (8,314 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
T : Température de la bouteille lors de son analyse en K

2) Calcul de la somme des quantités de matière de chacune des espèces formées, séparées en quantités de matière d'éléments carbone, oxygène et hydrogène afin de vérifier la conservation de la masse atomique. Une formule brute d'un produit final englobant tous les produits de dégradation est ainsi obtenue.

3) Vérification que la formule obtenue à partir de la totalité des produits possède un rapport stœchiométrique en atomes de carbone, d'oxygène et d'hydrogène équivalent à celui de la formule brute du solvant. Cette étape permet de valider que les produits formés proviennent bien de la pyrolyse du solvant.

4) Division de la quantité de matière de chaque élément de la formule obtenue précédemment par la quantité de matière de chaque élément du DMC initial. Par exemple, pour l'élément carbone, le calcul est le suivant :

$$\text{\% perte de carbone} = \frac{\text{n(carbone)}\ dans\ la\ somme\ des\ produtis}{\text{n(carbone)}\ dans\ le\ DMC\ injecté} \times 100$$

Trois valeurs de perte de chaque élément sont ainsi obtenues (carbone, hydrogène et oxygène). La moyenne de ces trois valeurs permet d'obtenir

l'estimation du pourcentage de la perte de solvant lors de la manipulation. Ce calcul permet d'estimer également la concentration de solvant restant, donc non dégradé, après manipulation.

5) Pour valider le bilan massique, il faut d'abord s'assurer que toutes les espèces présentes dans l'assemblage ont été analysées et quantifiées. Pour ce faire, la concentration de solvant restant après manipulation est calculée à partir de la courbe d'étalonnage établie expérimentalement. On obtient ainsi une valeur de perte de masse du solvant. Cette valeur est ensuite comparée à la valeur de perte de masse du solvant estimée à partir de la quantification des espèces mineures issues de la dégradation du solvant effectuée auparavant. Le bilan est validé si les deux valeurs sont identiques sauf dans le cas des manipulations où peu de solvant était décomposé car la quantification du solvant à partir de sa courbe d'étalonnage manque, dans ce cas, de précision.

Pour illustrer ce protocole, les calculs effectués dans le cas d'une manipulation de dégradation du DMC pendant 2 heures à 300°C sont détaillés en annexe 2 de ce chapitre.

2.2. Dégradation du carbonate de diméthyle DMC

2.2.1. Volume injecté

Un volume de DMC de 5,5 µL a été injecté dans l'assemblage de 50 mL pour chacune des 18 manipulations de dégradation du DMC. Ce volume permet de se situer en dessous de la pression de vapeur saturante du DMC à température ambiante (80 mbar à 25°C *[Hess, 2015]*) et donc de s'assurer que tout le DMC se retrouve bien sous forme gazeuse dans l'assemblage à la température de l'analyse. De plus, cette faible quantité injectée permet de limiter la quantité des espèces gazeuses condensables formées après

dégradation thermique, donc potentiellement difficiles à quantifier à 20°C. La pression de DMC initiale moyenne relevée par le capteur de pression lors des 18 manipulations est de 33,3 ± 1,4 mbar.

2.2.2. Validation des manipulations

La formule brute du carbonate de diméthyle DMC est $C_3H_6O_3$, la somme des produits formés dans sa dégradation doit donc comporter les relations suivantes :

$$\frac{\text{n(O créés)}}{\text{n(C créés)}} = 1 \quad et \quad \frac{\text{n(H créés)}}{\text{n(C créés)}} = 2$$

Le tableau V-3 rassemble les valeurs de ces relations dans les différentes manipulations.

Tableau V-3 : Vérification des rapports n(o)/n(C) et n(H)/n(C).

Condition	Rapport n(O)/n(C) dans la somme des produits créés	Rapport n(H)/n(C) dans la somme des produits créés
30min/180°C	1,12	2,11
1h/180°C	1,11	2,04
2h/180°C	1,10	2,12
30min/240°C	1,15	1,97
1h/240°C	1,00	2,07
2h/240°C	1,06	2,08
30min/300°C	1,04	2,00
1h/300°C	1,00	2,07
2h/300°C	1,01	2,04
Moyenne ± écart type	1,07 ± 0,05	2,05 ± 0,05

On remarque, d'après le tableau V-3, une bonne concordance des rapports n(o)/n(C) et n(H)/n(C) théoriques et expérimentaux. Cependant, on note un léger surplus d'oxygène et d'hydrogène pouvant s'expliquer par une éventuelle contamination du dispositif par de l'eau H_2O et/ou des gaz minoritaires tels que le monoxyde de carbone CO. En effet, des espèces résiduelles subsistent dans les dispositifs contenant initialement de l'air

atmosphérique puis mis sous vide (≈ 10^{-3} mbar), avec environ 75 à 85% en teneur de vapeur d'eau dans cette atmosphère résiduelle *[Agilent]*.

2.2.3. Estimation des valeurs de perte massique du DMC

Les taux de dégradation thermique du DMC ont été estimés pour les différentes conditions opératoires, elles sont rassemblées dans le tableau V-4.

Tableau V-4 : Estimation de la perte de DMC par la quantification des espèces créées lors de sa dégradation.

Condition	Perte DMC (%)
30min/180°C	1,12
1h/180°C	1,56
2h/180°C	3,12
30min/240°C	3,46
1h/240°C	6,09
2h/240°C	10,58
30min/300°C	13,24
1h/300°C	24,19
2h/300°C	42,13

La décomposition du DMC en phase gazeuse est observée aux trois températures d'étude. Cette décomposition est faible lorsqu'il est dégradé à 180°C (de 1,12 à 3,12%), elle devient plus conséquente à 300°C et lorsque le temps de dégradation est maximal (42,13%). Elle est environ 3,5 fois plus importante à 240°C qu'à 180°C et 4 fois plus importante à 300°C qu'à 240°C.

2.2.4. Quantification des espèces gazeuses produites

Les figures V-7 à V-10 montrent les chromatogrammes gazeux obtenus lors de la dégradation du DMC effectuée pendant 2 heures à 300°C. Certaines espèces peuvent être analysées sur deux colonnes chromatographiques. Les espèces désignées entre parenthèses ne sont pas quantifiées sur le chromatogramme correspondant, elles sont donc quantifiées sur le chromatogramme d'une autre colonne. L'argon n'est pas

quantifié. Les pics dits « composites » contiennent des espèces présentes dans le mélange mais non séparées par la colonne d'analyse.

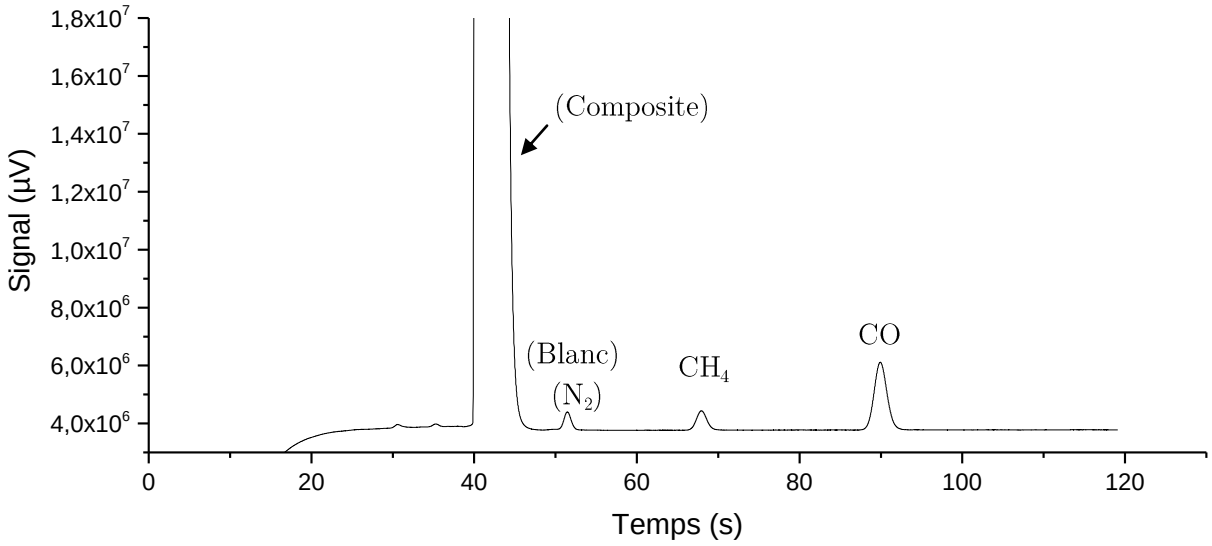


Figure V-7 : Chromatogramme de la colonne MS5A (sous gaz vecteur d'hélium) obtenu lors de la dégradation du DMC pendant 2h à 300°C. Le diazote N_2 observé est issu d'une microfuite au niveau de l'injecteur du µGC car ce pic est présent en même quantité dans les injections de blanc de gaz vecteur.

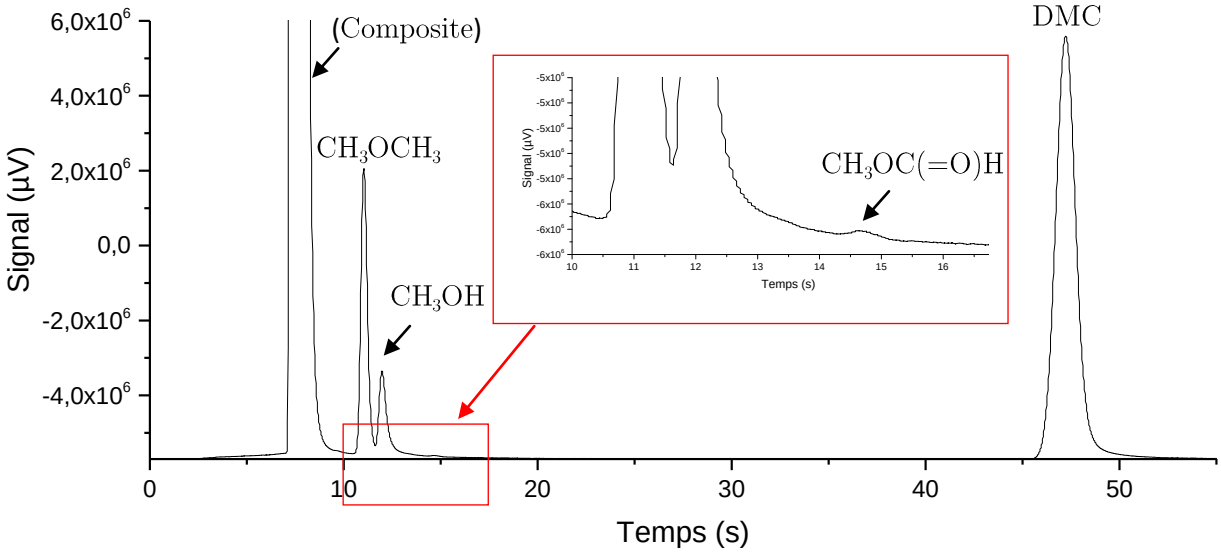


Figure V-8 : Chromatogramme de la colonne OV1 obtenu lors de la dégradation du DMC pendant 2h à 300°C.

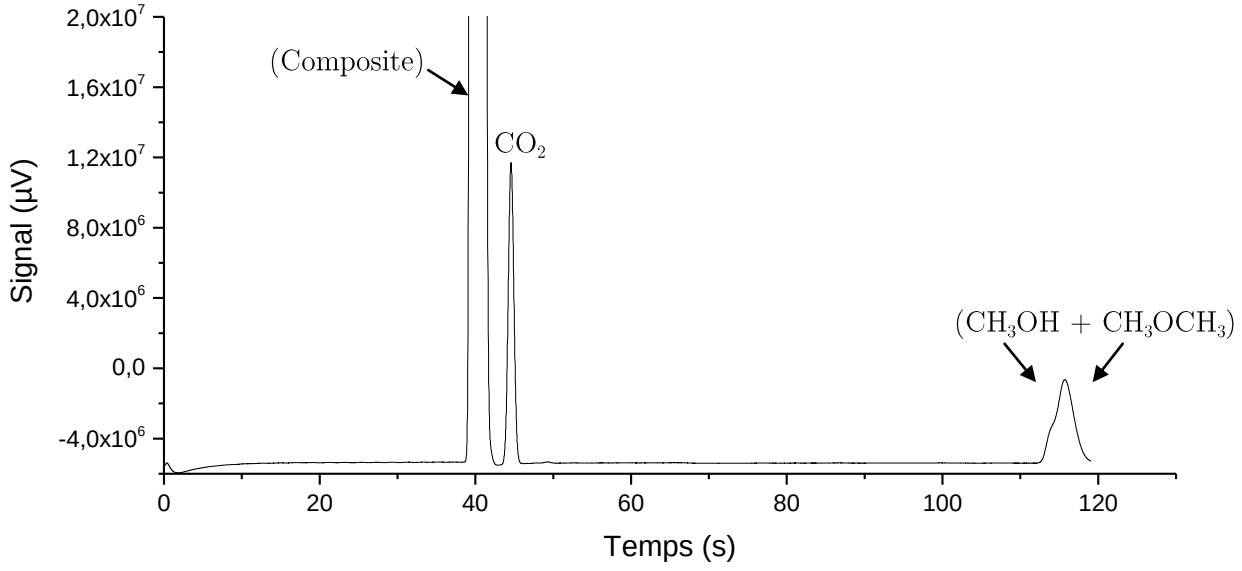


Figure V-9 : Chromatogramme de la colonne PLOTQ obtenu lors de la dégradation du DMC pendant 2h à 300°C.

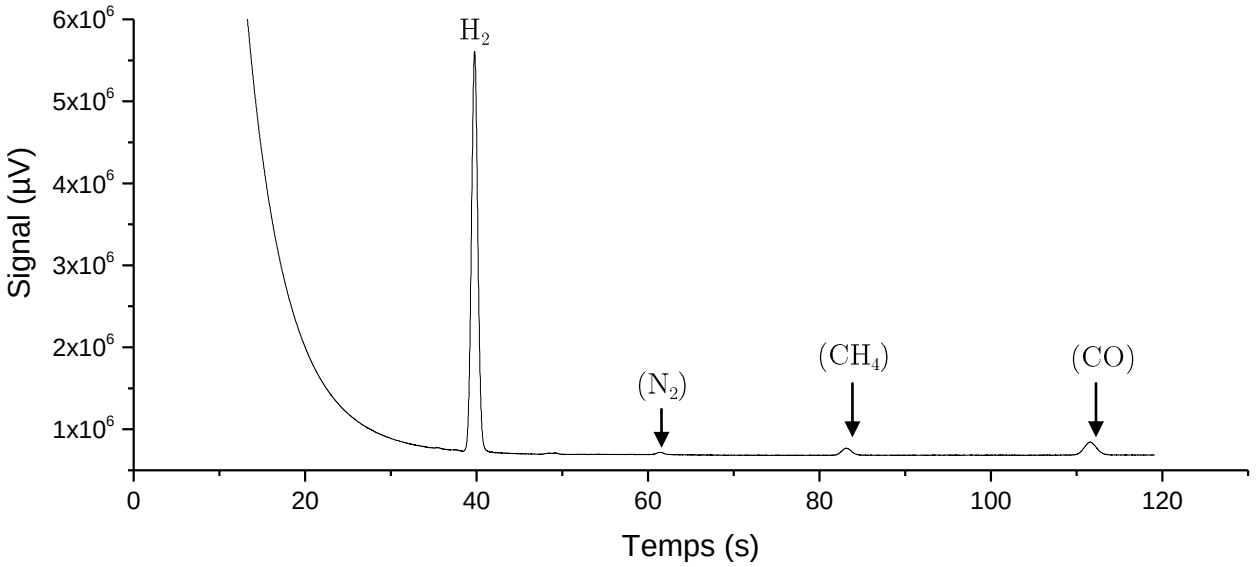


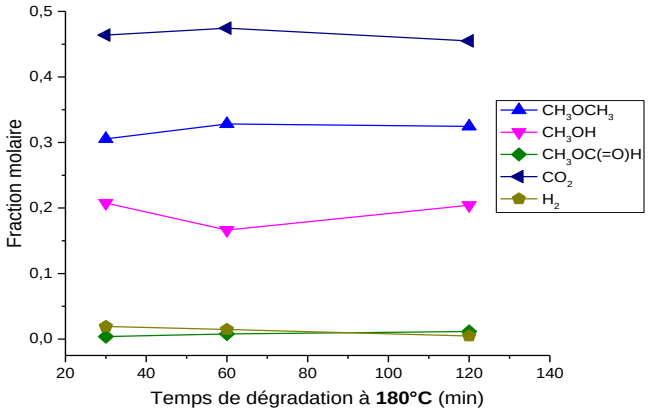
Figure V-10 : Chromatogramme de la colonne MS5A (sous gaz vecteur d'argon) obtenu lors de la dégradation du DMC pendant 2h à 300°C.

La quantification de toutes les espèces observées sur les chromatogrammes a été effectuée à partir de l'intégration de leurs pics. Les quantifications du méthanol CH_3OH et de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 ont été effectuées sur la colonne OV1 car ces deux espèces ne sont pas séparées sur la colonne PLOTQ avec la méthode utilisée.

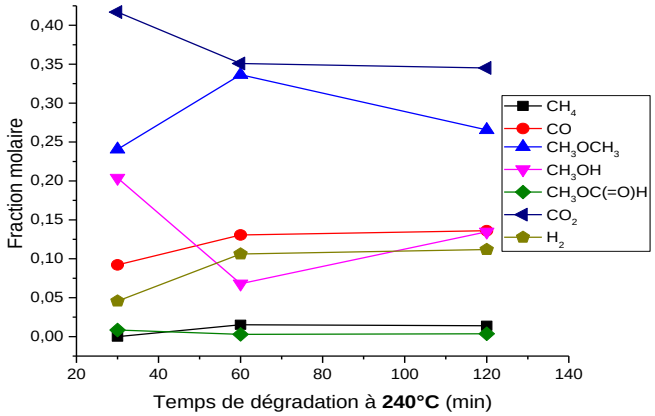
La Figure V-11 présente l'évolution des fractions molaires de chaque espèce formée lors

de la dégradation du DMC en fonction de la durée de dégradation pour les trois températures d'étude : 180 °C, 240°C et 300°C.

a) 180°C



b) 240°C



c) 300°C

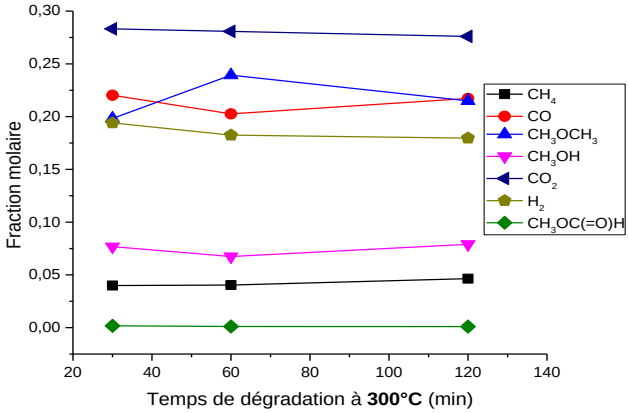


Figure V-11 : Fractions molaires des principaux produits formés lors de la dégradation thermique du DMC sous atmosphère inerte aux trois températures d'étude : a) 180°C, b) 240°C, c) 300°C.

La figure V-11-a) montre que quelle que soit la durée, à la température de 180°C, le DMC se décompose essentiellement en dioxyde de carbone CO_2 (≈47%), en éther de diméthyle CH_3OCH_3 (≈32%) et en méthanol CH_3OH (≈19%). Le dihydrogène H_2 et le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ sont formés en petite quantité à cette température. La variation de la durée de la dégradation ne semble pas avoir d'impact sur la nature et la proportion des produits.

La figure V-11-b) montre qu'à la température de 240°C, le DMC se décompose majoritairement en dioxyde de carbone CO_2 (entre 35 et 42%) et en éther de diméthyle CH_3OCH_3 (entre 24 et 33%). Le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2 sont également produits en quantités non négligeables (entre 10 et 14% pour le CO et entre 5 et 11% pour le H_2). La proportion de méthanol CH_3OH diminue par rapport aux manipulations effectuées à 180°C (environ 14% à 240°C et 19% à 180°C). Les fractions molaires de monoxyde de carbone CO et de dihydrogène H_2 augmentent par rapport à 180°C, elles représentent environ 20% de la proportion totale des espèces gazeuses créées à cette température. La durée de la dégradation ne change pas la nature des produits de dégradation mais semble modifier leurs proportions. Ce comportement est particulièrement visible pour le méthanol CH_3OH et l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 dont la production semble inversée. Ce comportement peut être issu soit d'un artéfact pour les manipulations de dégradation effectuées sur la durée de 30 minutes soit éventuellement d'une pollution par de l'eau pour ces deux manipulations par rapport aux autres manipulations, entrainant la formation préférentielle de méthanol selon la réaction R.IV.4. La proportion de méthane CH_4, de dihydrogène H_2 et de monoxyde de carbone CO augmentent avec la durée de dégradation alors que celle de dioxyde de carbone CO_2 diminue avec le temps de dégradation.

Comme le montre la figure V-11-c), à la température de 300°C et quelle que soit la

durée, les quatre espèces majoritairement formées sont : le dioxyde de carbone CO_2 (≈28%), l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 (entre 20 et 24%), le monoxyde de carbone CO (≈21%) et le dihydrogène H_2 (≈18%), les trois espèces minoritaires sont : le méthanol CH_3OH (≈7%), le méthane CH_4 (≈4%), et le formiate de méthyle $CH_3C(=O)H$ (≈0,5%). La proportion d'éther de diméthyle CH_3OCH_3 formé semble être influencée par la durée de dégradation avec un maximum de production observée pour une durée de 60 minutes, tout comme dans les manipulations effectuées à 240°C. Les proportions de H_2 et de CO formés sont en augmentation par rapport à celles obtenues à 240°C alors que celles de CO_2 et CH_3OCH_3 sont en baisse dans la production gazeuse totale. Le tableau V-5 montre la synthèse de ces résultats.

Tableau V-5 : Evolution de la moyenne des proportions sur les 3 durées d'étude des produits de décomposition du DMC analysés par µGC-MS (x : première détection du produit, + : augmentation de la proportion du produit par rapport à la température précédente, - : diminution de la proportion du produit par rapport à la température précédente, = : stabilisation de la proportion du produit par rapport à la température précédente)

Produit de décomposition	180°C	240°C	300°C
$CH_3OC(=O)H$	x	=	=
H_2	x	+	+
CH_3OCH_3	x	-	-
CO_2	x	-	-
CO		x	+
CH_3OH	x	-	-
CH_4		x	+

Les proportions de dihydrogène H_2, de monoxyde de carbone CO et de méthane CH_4 augmentent avec la température alors que celles d'éther de diméthyle CH_3OCH_3, de méthanol CH_3OH et de dioxyde de carbone CO_2 diminuent. La proportion de formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ est constante aux 3 températures de dégradation.

2.3. Dégradation du carbonate d'éthyle méthyle EMC

Le même protocole de dégradation thermique et d'analyse des espèces gazeuses a été suivi pour effectuer l'étude de la pyrolyse de l'EMC.

2.3.1. Volume injecté

Afin de s'assurer que l'EMC se trouve bien sous forme gazeuse dans l'assemblage de 50 mL, le volume injecté est de 3,2 µL. La quantité de matière d'EMC injectée dans l'assemblage est donc deux fois plus faible que celle du DMC. La pression d'EMC initiale moyenne relevée par le capteur de pression lors des 18 manipulations est de 16,9 ± 0,7 mbar.

2.3.2. Validation des manipulations

La formule de l'EMC est $C_4H_8O_3$, la somme des produits formés dans sa dégradation doit donc comporter les relations suivantes :

$$\frac{\text{n(O créés)}}{\text{n(C créés)}} = 0{,}75 \quad et \quad \frac{\text{n(H créés)}}{\text{n(C créés)}} = 2$$

Le tableau V-6 rassemble les valeurs de ces différentes relations pour les différentes manipulations.

Tableau V-6 : Vérification des rapports n(o)/n(C) et n(H)/n(C).

Condition	Rapport n(O)/n(C) dans la somme des produits créés	Rapport n(H)/n(C) dans la somme des produits créés
30min/180°C	0,85	2,10
1h/180°C	0,84	2,10
2h/180°C	0,79	2,05
30min/240°C	0,80	2,09
1h/240°C	0,76	2,05
2h/240°C	0,73	2,02
30min/300°C	0,78	2,06
1h/300°C	0,76	2,05
2h/300°C	0,76	2,06
Moyenne ± écart type	0,79 ± 0,04	2,06 ± 0,02

On remarque, d'après le tableau V-6, une bonne concordance entre les rapports théoriques et expérimentaux. On note néanmoins un léger surplus apparent d'hydrogène et d'oxygène tout comme dans le cas des manipulations de dégradation thermique du DMC.

2.3.3. Estimation des valeurs de perte massique de l'EMC

La dégradation thermique de l'EMC sous forme gazeuse est observée aux trois températures d'études. Le tableau V-7 montre les valeurs de perte massique d'EMC pour les différentes expériences réalisées.

Tableau V-7 : Estimation de la perte d'EMC par la quantification des espèces créées lors de sa dégradation.

Conditions	Perte d'EMC (%)
30min/180°C	2,50
1h/180°C	3,92
2h/180°C	5,43
240°C/30min	11,43
240°C/1h	25,30
240°C/2h	49,17
30min/300°C	26,94
1h/300°C	48,42
2h/300°C	70,11

Comme le montre le tableau V-7, la décomposition de l'EMC augmente d'environ un facteur 6 entre 180 et 240°C et d'un facteur 2 entre 240 et 300°C. Cette augmentation est plus importante que dans le cas du DMC (facteur 3,5) entre 180°C et 240°C et moins importante entre 240°C et 300°C (facteur 4).

2.3.4. Quantification des espèces gazeuses produites

Les figures V-12 à V-15 présentées ci-dessous montrent les chromatogrammes gazeux obtenus lors de la dégradation de l'EMC réalisée pendant 2 heures à 300°C.

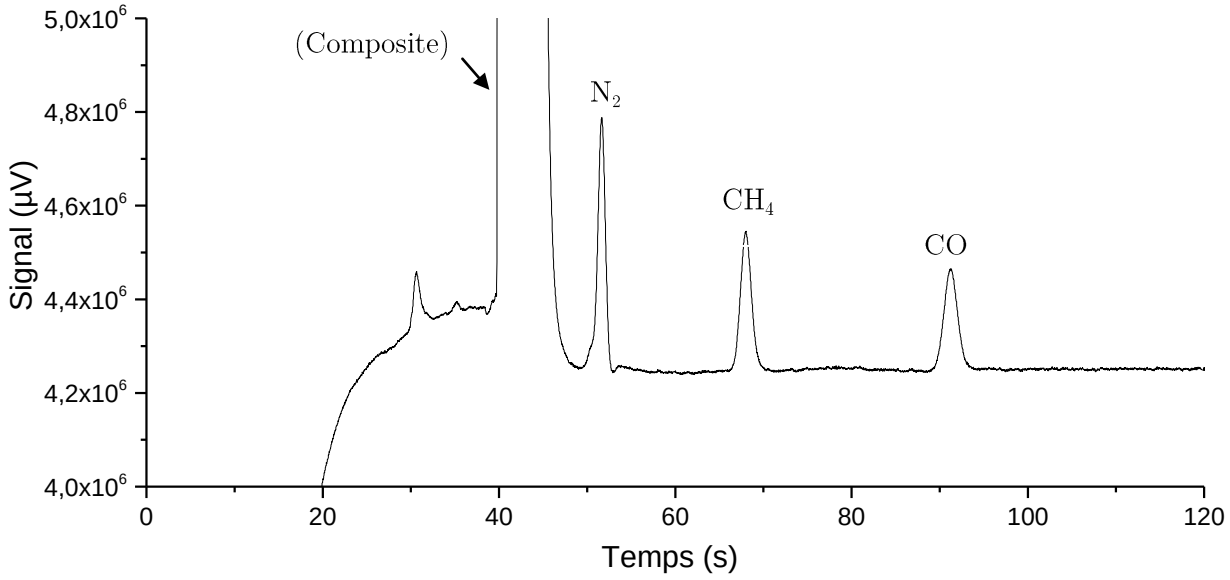
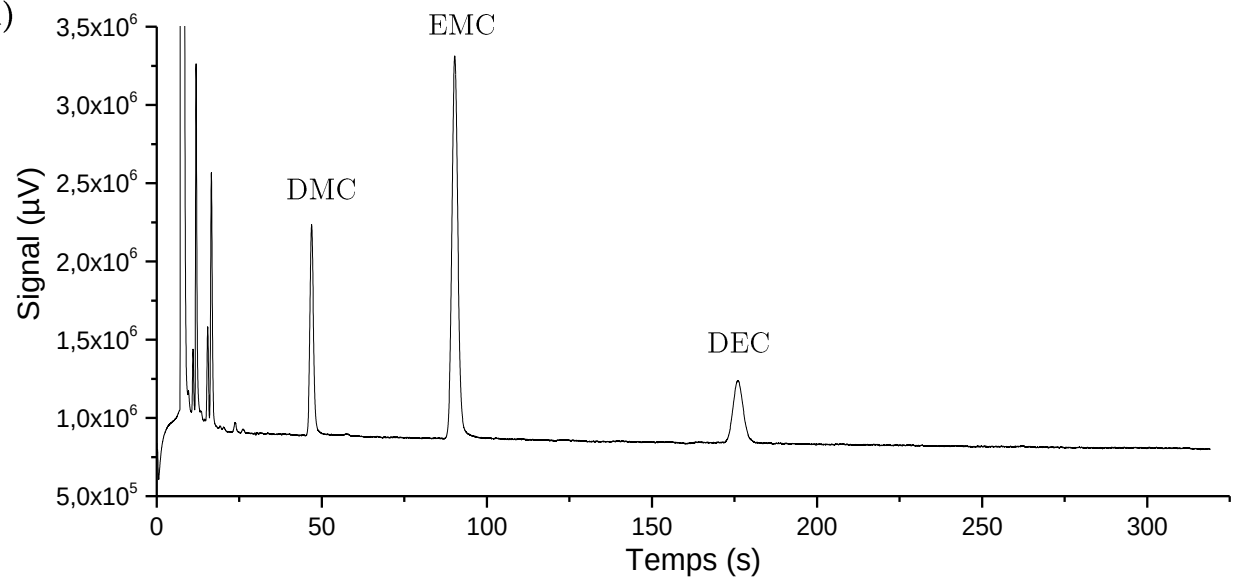


Figure V-12 : Chromatogramme de la colonne MS5A (sous gaz vecteur d'hélium) obtenu lors de la dégradation de l'EMC pendant 2h à 300°C. Le N_2 observé est issue d'une micro fuite au niveau de l'injecteur du µGC car ce pic est présent en même quantité dans les injections de blanc de gaz vecteur.

a)



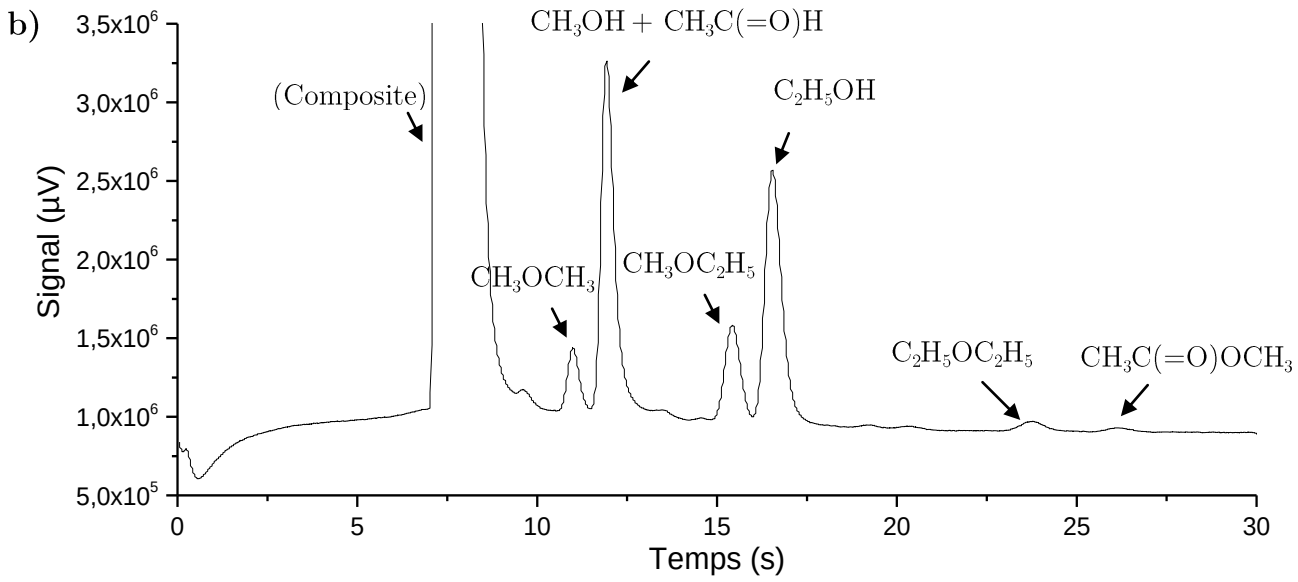


Figure V-13 : a) : chromatogramme de la colonne OV1 obtenu lors de la dégradation de l'EMC pendant 2h à 300°C. b) : zoom sur une zone d'intérêt de ce chromatogramme.

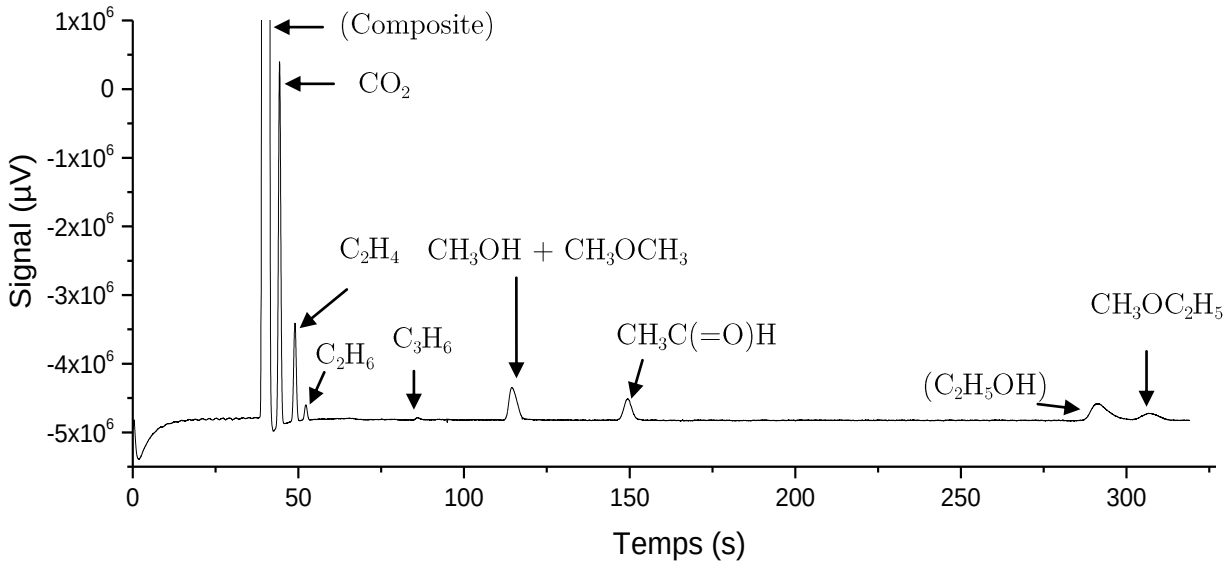


Figure V-14 : Chromatogramme de la colonne PLOTQ obtenu lors de la dégradation de l'EMC pendant 2h à 300°C.

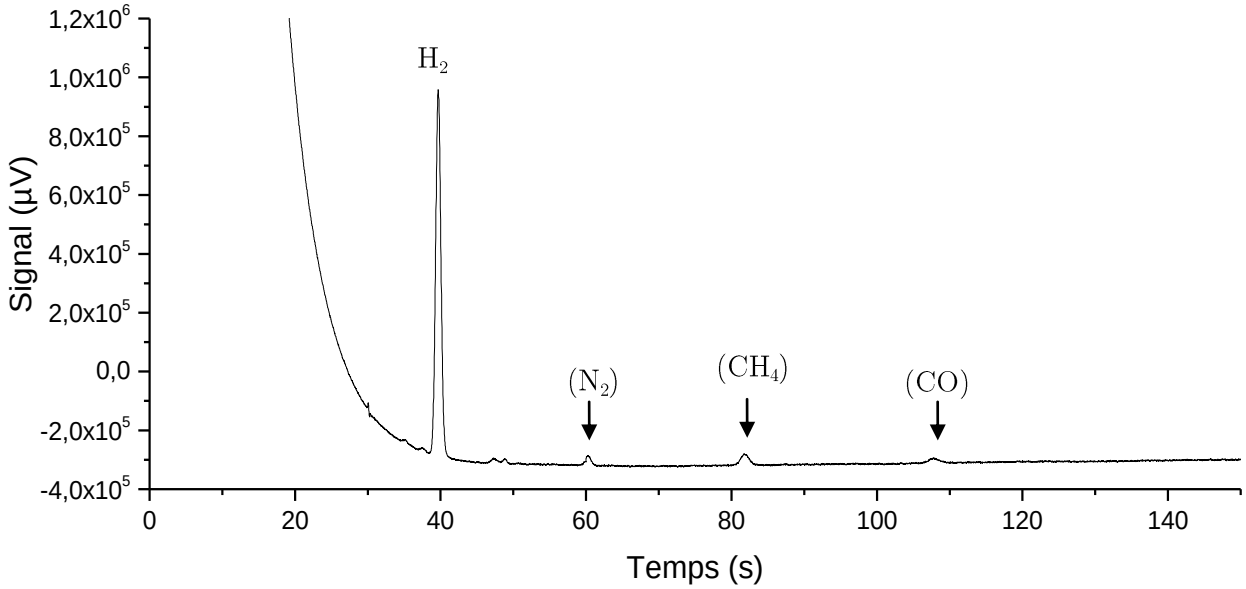
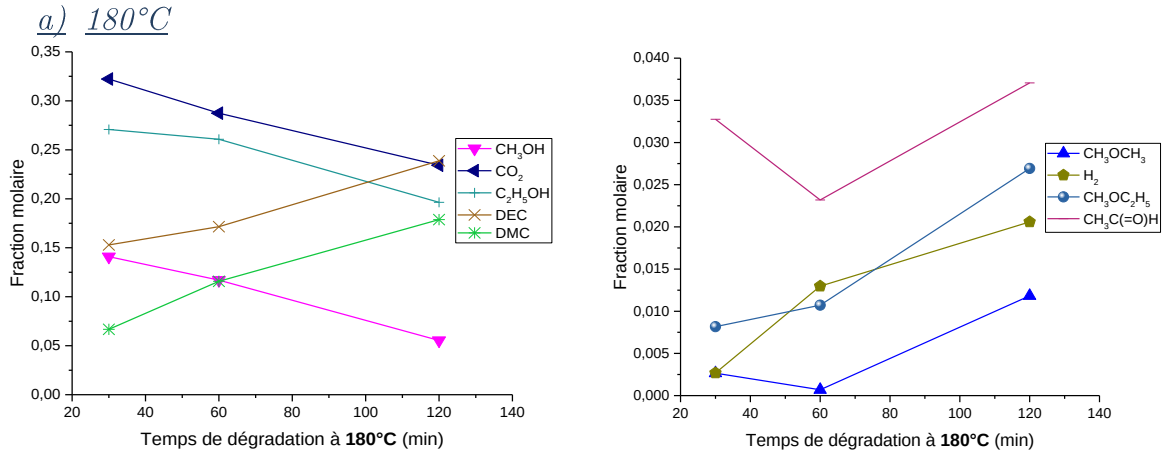


Figure V-15 : Chromatogramme de la colonne MS5A (sous gaz vecteur d'argon) obtenu lors de la dégradation de l'EMC pendant 2h à 300°C. Le N_2 observé provient d'une micro fuite au niveau de l'injecteur du µGC.

La quantification du méthanol CH_3OH a été effectuée sur le pic commun au méthanol CH_3OH et à l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 de la colonne PLOTQ en soustrayant la contribution du CH_3OCH_3 quantifiée sur la colonne OV1. La figure V-16 présente l'évolution des fractions molaires de chaque espèce formée lors de la dégradation de l'EMC en fonction du temps de dégradation aux trois températures d'étude.



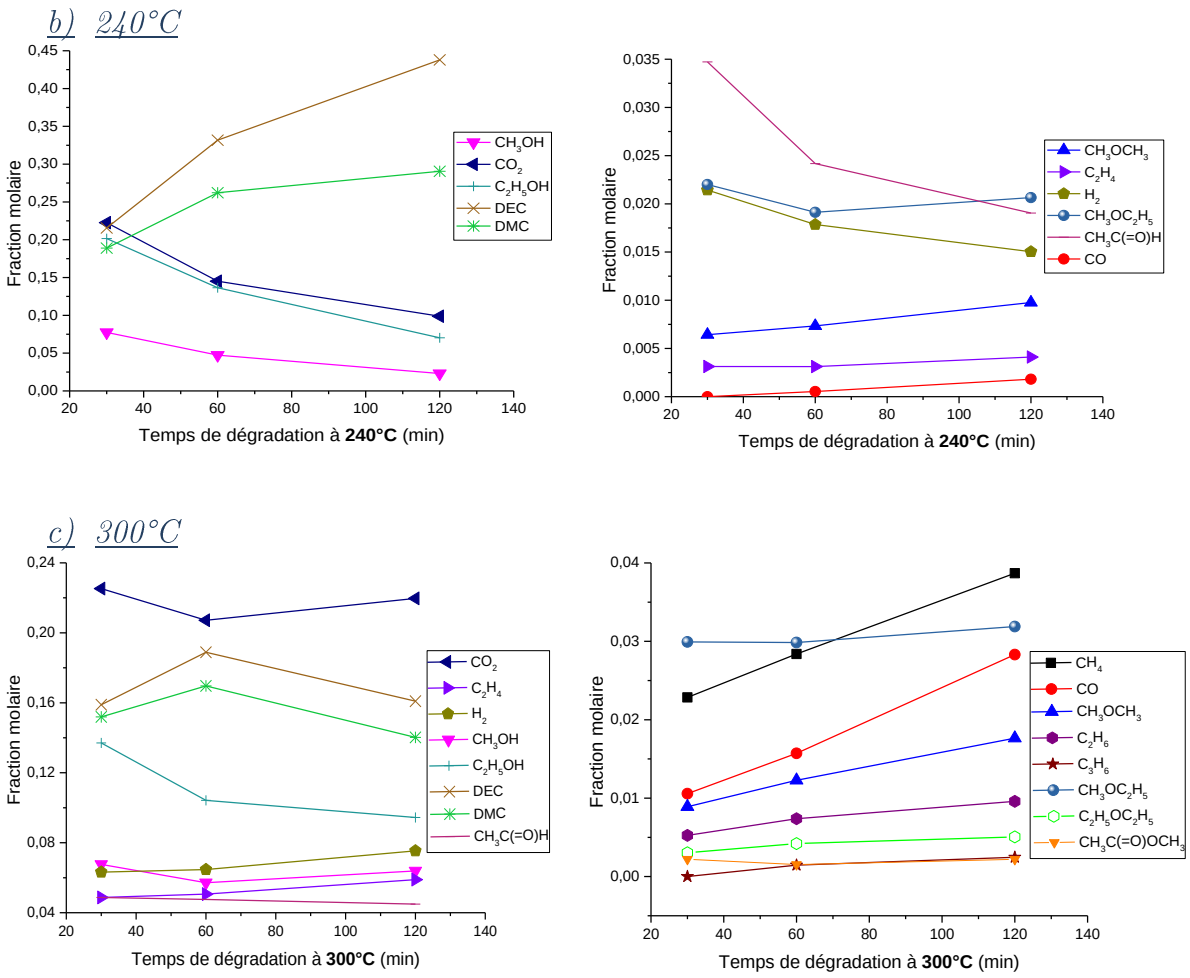


Figure V-16 : Fractions molaires des produits majoritaires (à gauche) et minoritaires (à droite) mesurées lors de la dégradation thermique de l'EMC sous atmosphère inerte aux trois températures d'étude : a) 180°C, b) 240°C, c) 300°C.

Comme le montre la figure V-16-a), à la température de 180°C et pour une durée de chauffage de 30 minutes, le dioxyde de carbone CO_2 et l'éthanol C_2H_5OH sont les principales espèces formées ; ces espèces représentent environ 60% de la totalité des espèces créées. Les autres espèces formées (en proportions supérieures à 5%) sont : le carbonate de diéthyle DEC, le méthanol CH_3OH et le carbonate de diméthyle DMC. On remarque que l'augmentation de la durée de chauffage entraîne la diminution des fractions molaires du dioxyde de carbone CO_2 et de l'éthanol C_2H_5OH alors que celles du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate de diéthyle DEC augmentent. Ce résultat est en bon accord avec l'étude de Ravdel et al. (2003) *[Ravdel, 2003]* (déjà

détaillée dans le § 2.3.1. du chapitre IV). En effet, ces auteurs ont montré que le chauffage du carbonate d'éthyle méthyle EMC avec du $LiPF_6$ à 85°C pendant 48h sous atmosphère inerte mène à la production de carbonate de diméthyle DMC et de carbonate de diéthyle DEC en concentrations supérieures aux autres produits de dégradation du fait de la prépondérance de la réaction d'échange des esters (2 EMC → DMC + DEC) par rapport aux réactions de décomposition de l'EMC à cette température. Le méthanol CH_3OH formé semble se dégrader avec le temps car il représente 14% de la totalité des produits formés au bout de 30 minutes de dégradation alors qu'il en représente 6% au bout de 2 heures. Le dihydrogène H_2, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ et l'éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$ sont créés en faible quantité (inférieure à 5%) dans la pyrolyse de l'EMC à 180°C. Les proportions de l'ensemble de ces espèces augmentent avec la durée de dégradation sauf pour l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$.

Comme le montre la figure V-16-b), à la température de 240°C et pour une durée de chauffage de 30 minutes, les espèces majoritaires sont le dioxyde de carbone CO_2, l'éthanol C_2H_5OH, le carbonate de diméthyle DMC et le carbonate de diéthyle DEC. Ces quatre espèces sont présentes dans les mêmes proportions pour toutes les manipulations effectuées pendant 2 heures à 180°C. Les espèces minoritairement formées à 240°C sont similaires à celles rencontrées à 180°C avec en outre l'apparition d'éthylène C_2H_4 et de monoxyde de carbone CO. On observe la même tendance qu'à 180°C : les fractions molaires de l'éthanol C_2H_5OH, du dioxyde de carbone CO_2 et du méthanol CH_3OH diminuent avec l'allongement de la durée de chauffage alors que celles des solvants DMC et DEC augmentent, respectivement, de 19 à 29% et de 22 à 44% de 30 à 120 min.

Comme le montre la figure V-16-c), à la température de 300°C, le dioxyde de carbone

CO_2 (≈22%) est l'espèce majoritairement formée suivi par le carbonate de diéthyle DEC (≈17%) et le carbonate de diméthyle DMC (≈15%). Les proportions de carbonate de diméthyle DMC et de carbonate de diéthyle DEC formées sont assez stables pour les trois durées de chauffage à 300°C ce qui n'a pas été observé dans le cas des manipulations à 180 et 240°C où la proportion de ces deux espèces augmente avec la durée du chauffage. Les fractions molaires du dihydrogène H_2 et de l'éthylène C_2H_4 augmentent considérablement à cette température par rapport à la température de 240°C passant, respectivement, d'environ 2 à 7% et de 0,5 à 5% pour 30 min de dégradation. L'allongement de la durée de chauffage implique la diminution de la fraction molaire de l'éthanol C_2H_5OH (passant de 14 à 9% de 30 min à 2 h). De nombreuses nouvelles espèces minoritaires sont produites à cette température : le méthane CH_4, l'éthane C_2H_6, le propène C_3H_6, l'éther de diéthyle $C_2H_5OC_2H_5$ et l'ester méthylique $CH_3C(=O)OCH_3$.

La figure V-16 montre que les fractions molaires de méthanol CH_3OH et d'éthanol C_2H_5OH formées aux trois températures d'étude diminuent avec l'augmentation de la durée. Cela pourrait indiquer que les produits de dégradation thermique de l'EMC se décomposent à leur tour pour former de nouvelles espèces.

D'après la réaction d'échange des esters (2 EMC → DMC + DEC), la quantité de carbonate de diméthyle DMC produite doit être égale à celle de carbonate de diéthyle DEC. Or, dans notre étude, quelle que soit la température, la proportion de diéthyle carbonate DEC quantifiée est toujours supérieure à celle de carbonate de diméthyle DMC. Cela pourrait indiquer la forte réactivité du carbonate de diméthyle DMC susceptible de se décomposer thermiquement en formant de nouveaux produits.

Le tableau V-8 présente la synthèse de ces résultats.

Tableau V-8 : Evolution de la moyenne des proportions sur les 3 durées d'étude des produits de décomposition de l'EMC analysés par µGC-MS (x : première détection du produit, + : augmentation de la proportion du produit par rapport à la température précédente, - : diminution de la proportion du produit par rapport à la température précédente, = : stabilisation de la proportion du produit par rapport à la température précédente).

Produit de décomposition	180°C	240°C	300°C
H_2	x	+	+
CH_3OCH_3	x	-	-
CO_2	x	-	+
CH_3OH	x	-	-
$CH_3C(=O)H$	x	=	+
C_2H_5OH	x	-	-
DMC	x	+	-
DEC	x	+	-
$CH_3OC_2H_5$	x	+	+
CO		x	+
C_2H_4		x	+
$CH_3C(=O)OCH_3$			x
CH_4			x
C_2H_6			x
C_3H_6			x
$C_2H_5OC_2H_5$			x

Sur le tableau V-8, on remarque que lorsque la température de dégradation augmente, les proportions de dihydrogène H_2, de monoxyde de carbone CO, d'éthylène C_2H_4 et d'éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$ augmentent aussi. En revanche, celles d'éther de diméthyle CH_3OCH_3, de méthanol CH_3OH et d'éthanol C_2H_5OH diminuent, cela semble indiquer une réactivité importante.

2.4. Influence de la surface du réacteur

Les cinétiques de pyrolyse peuvent être influencées par la nature et l'importance des parois du réacteur *[Brocard, 1986] [Foucaut, 1979].* Dans le but d'étudier expérimentalement l'influence du rapport surface/volume et la nature des parois internes de l'assemblage sur la nature des produits de dégradation et sur leurs quantités, des bandes de papiers d'aluminium ont été insérées dans l'assemblage. En considérant que la surface interne du dispositif de pyrolyse était parfaitement plane, l'insertion de ces bandes d'aluminium a permis de multiplier la surface interne du dispositif d'un facteur 2. Il a été supposé que ces bandes ne modifiaient pas son volume interne. Deux manipulations de dégradation du DMC réalisées à 300°C pendant 1h ont été effectuées avec cet assemblage et aucun écart significatif n'a été constaté dans la nature et la quantification des espèces gazeuses créées avec les manipulations effectuées sans ces papiers d'aluminium. La pyrolyse effectuée dans le dispositif en acier 304L (alliage composé essentiellement de fer, chrome et nickel) ne paraît donc pas être très sensible à la modification du rapport surface/volume.

2.5. Récapitulatif des espèces formées par la pyrolyse du DMC et de l'EMC

Le tableau V-9 récapitule les produits obtenus lors de la décomposition thermique du DMC et d'EMC en fonction de la température de décomposition.

Tableau V-9 : Produits de décomposition analysés par µGC-MS (case en vert : produit détecté et case en rouge : produit non détecté) en fonction de la température.

Température de pyrolyse	180°C		240°C		300°C	
Origine du produit formé	DMC	EMC	DMC	EMC	DMC	EMC
$CH_3OC(=O)H$						
H_2						
CH_3OCH_3						
CO_2						
CO						
CH_3OH						
CH_4						
$CH_3C(=O)OCH_3$						
C_2H_4						
$CH_3C(=O)H$						
$C_2H_5OC_2H_5$						
$CH_3OC_2H_5$						
C_2H_5OH						
C_2H_6						
C_3H_6						
DMC						
DEC						

Le tableau V-9 montre que la décomposition thermique des solvants (DMC et EMC) a bien été observée pour les 3 températures de chauffage : 180, 240 et 300°C et pour les 3 durées : 30, 60 et 120 min. Différentes espèces ont été identifiées et quantifiées aux trois températures d'étude.

La dégradation thermique du carbonate de diméthyle DMC produit du dioxyde de carbone CO_2, de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, du dihydrogène H_2, du méthanol

CH_3OH et du formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ à partir de 180°C. Le monoxyde de carbone CO et le méthane CH_4 sont produits à partir de 240°C. Nous avons observé que les principaux produits de dégradation thermique du DMC à 300°C sont : le dioxyde de carbone CO_2, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2. Le méthanol CH_3OH, le méthane CH_4 et le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ ont été produits en moindre mesure à cette température.

La dégradation thermique du carbonate d'éthyle méthyle EMC produit de nombreuses espèces aux trois températures étudiées comme le montre le tableau V-9. A 180°C, elle produit du dioxyde de carbone CO_2, de l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, du dihydrogène H_2, du méthanol CH_3OH, de l'éthanol C_2H_5OH, du carbonate de diméthyle DMC, du carbonate de diéthyle DEC, de l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ et de l'éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$. Le monoxyde de carbone CO et l'éthylène C_2H_4 sont produits à partir de 240°C. A partir de 300°C le méthane CH_4, l'éthane C_2H_6, le propène C_3H_6, l'éther de diéthyle $C_2H_5OC_2H_5$ et l'ester méthylique $CH_3C(=O)OCH_3$ sont produits. A 300°C, cette dégradation thermique est à l'origine majoritairement du dioxyde de carbone CO_2, du carbonate de diméthyle DMC, du carbonate de diéthyle DEC, de l'éthanol C_2H_5OH, du dihydrogène H_2, du méthanol CH_3OH et de l'éthylène C_2H_4.

2.6. Comparaison avec la littérature

Les schémas réactionnels de dégradation thermique du DMC et de l'EMC établis à partir des réactions globales référencées dans les paragraphes 1.1.1 et 1.1.2 du chapitre IV sont ici comparés aux résultats de pyrolyses.

2.6.1. Cas du DMC

La figure V-19 montre la comparaison entre les espèces observées dans les

manipulations de pyrolyse du DMC à 300°C (en vert) et celles présentes dans le schéma réactionnel de pyrolyse du DMC que nous avons établi à partir des réactions globales de dégradation thermique exposées dans le § 1.1.1 du chapitre IV.

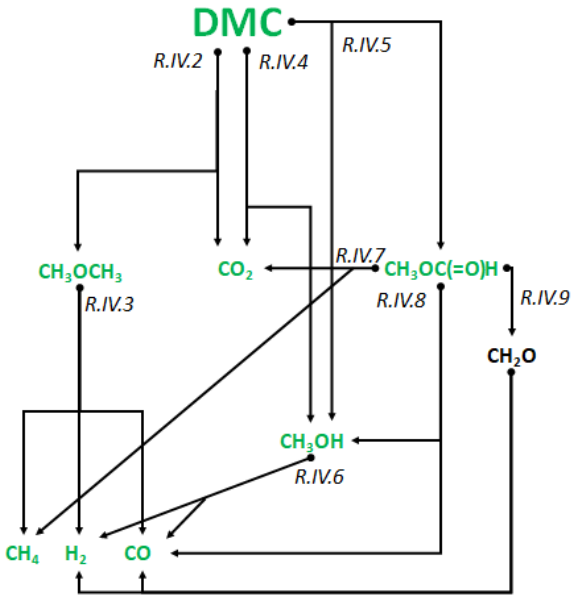


Figure V-19 : Schéma réactionnel établi pour la pyrolyse du DMC. Espèce en vert : espèce détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C ; espèce en noir : espèce non détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C.

La figure V-19 montre qu'à l'exception du formaldéhyde CH_2O, toutes les espèces gazeuses présentes dans le schéma réactionnel de pyrolyse du DMC ont été identifiées dans nos expériences de pyrolyse du DMC à 300°C. Le schéma réactionnel de pyrolyse du DMC proposé en figure V-19 semble donc être validé par les expériences réalisées ici.

2.6.2. Cas de l'EMC

La figure V-20 présente une comparaison entre les espèces observées lors des essais de pyrolyse de l'EMC réalisés à 300°C (en vert) et celles présentes dans le schéma réactionnel de pyrolyse de l'EMC que nous avons proposé à partir des réactions

globales de dégradation thermique de l'EMC exposées dans le § 1.1.2 du chapitre IV.

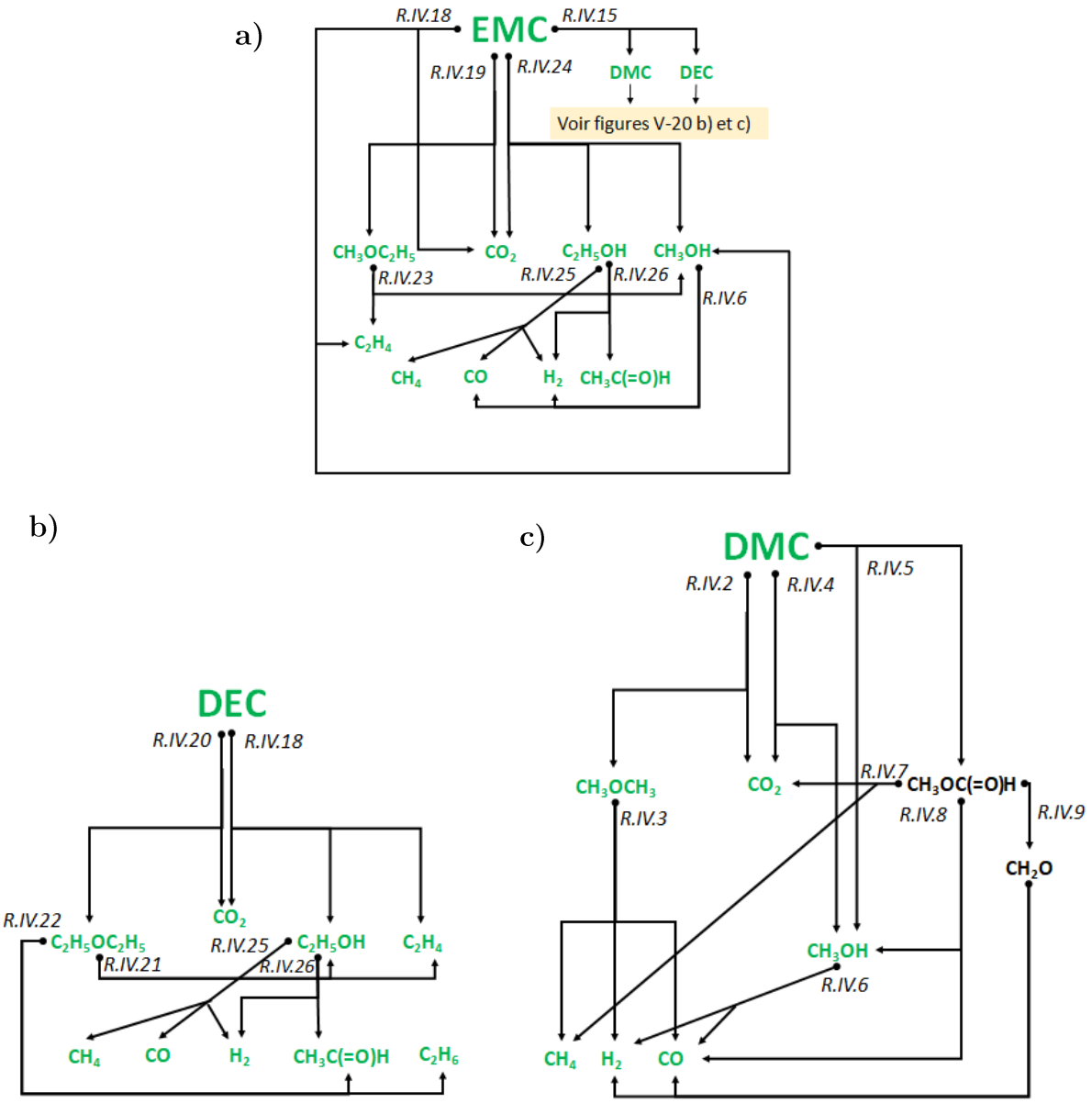


Figure V-20 : Schéma réactionnel établi pour la pyrolyse de l'EMC. Espèce en vert : espèce détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C ; espèce en noir : espèce non détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C.

La pyrolyse à 300°C du carbonate d'éthyle méthyle EMC crée beaucoup d'espèces et possède donc de nombreuses voies réactionnelles potentielles de dégradation thermique. La figure V-20 montre qu'à l'exception du formaldéhyde CH_2O et du formiate de

méthyle $CH_3OC(=O)H$, toutes les espèces gazeuses présentes dans le schéma réactionnel de pyrolyse de l'EMC que nous avons proposé ont été identifiées dans les manipulations de pyrolyse expérimentales de l'EMC à 300°C.

Le formaldéhyde CH_2O et le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ sont issus de la décomposition du DMC selon les réaction R.IV.5 et R.IV.9. Le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ est formé en petite quantité dans les essais de pyrolyse du DMC, il est également possible qu'il soit formé en quantité trop faible pour être détecté dans les essais de pyrolyse de l'EMC. Comme énoncé dans le paragraphe précédent, il est également possible que la décomposition thermique du formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ s'effectue préférentiellement selon la réaction R.IV.8 pour former du méthanol CH_3OH et du monoxyde de carbone CO.

Le schéma réactionnel de pyrolyse de l'EMC proposé en figure V-20 semble donc être validé par les observations des essais de pyrolyse de l'EMC réalisées dans notre étude.

Les espèces stables détectées dans les manipulations de dégradation thermique du DMC et de l'EMC et celles listées dans les schémas réactionnels établis à partir des réactions de dégradation thermique de la littérature sont donc concordantes.

3. Comparaison des résultats de dégradation thermique des solvants volatils et des essais abusifs

3.1. Comparaison des espèces détectées dans les essais par partie et les essais globaux

Nous avons choisi d'établir cette comparaison avec les manipulations de pyrolyse effectuées à 300°C car cette température se situe dans la gamme de température atteinte au sein de la cellule lors des essais de surcharge (au-delà de 250°C selon le

raisonnement présenté dans le § 3.1.1 du chapitre III).

3.1.1. Dégradation DMC/Essais globaux réalisés dans cette étude

La figure V-21 montre sur le schéma réactionnel de pyrolyse du DMC les espèces à la fois observées dans les manipulations de pyrolyse du DMC à 300°C (en vert) et dans les essais de surcharge globaux (cellules grisées). Les résultats des essais par parties (pyrolyse du DMC et de l'EMC) et des essais globaux (surcharge sur la cellule d'étude) sont ici comparés.

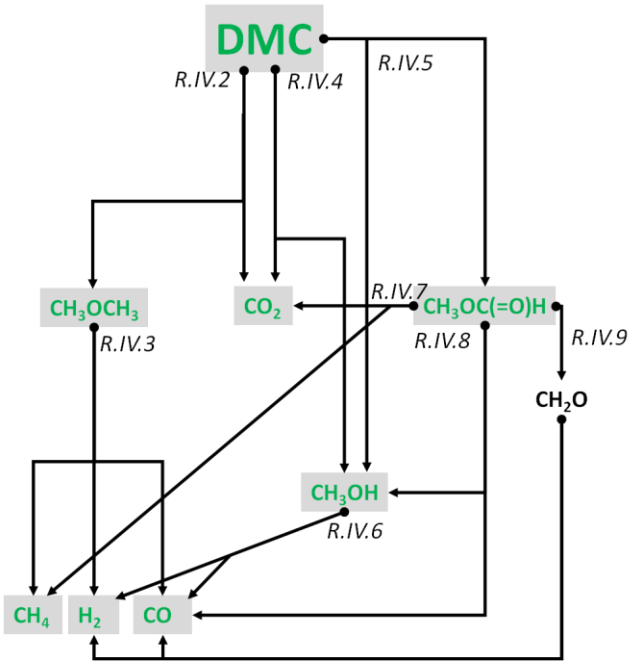


Figure V-21 : Schéma réactionnel établi pour la pyrolyse du DMC. Espèce en vert : espèce détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C ; espèce en noir : espèce non détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C ; espèce encadrée en gris : espèce détectée dans les essais de surcharge avec comportement typique.

La figure V-21 montre que la totalité des espèces gazeuses identifiées dans les essais par partie (pyrolyse du DMC à 300°C) l'ont également été dans les essais globaux (surcharge de la cellule d'étude).

3.1.2. Dégradation EMC/Essais globaux réalisés dans cette étude

La figure V-22 montre, sur le schéma réactionnel de pyrolyse de l'EMC les espèces observées à la fois lors des essais par partie (pyrolyse de l'EMC réalisés à 300°C, en vert) et lors des essais globaux (surcharge, cellules grisées).

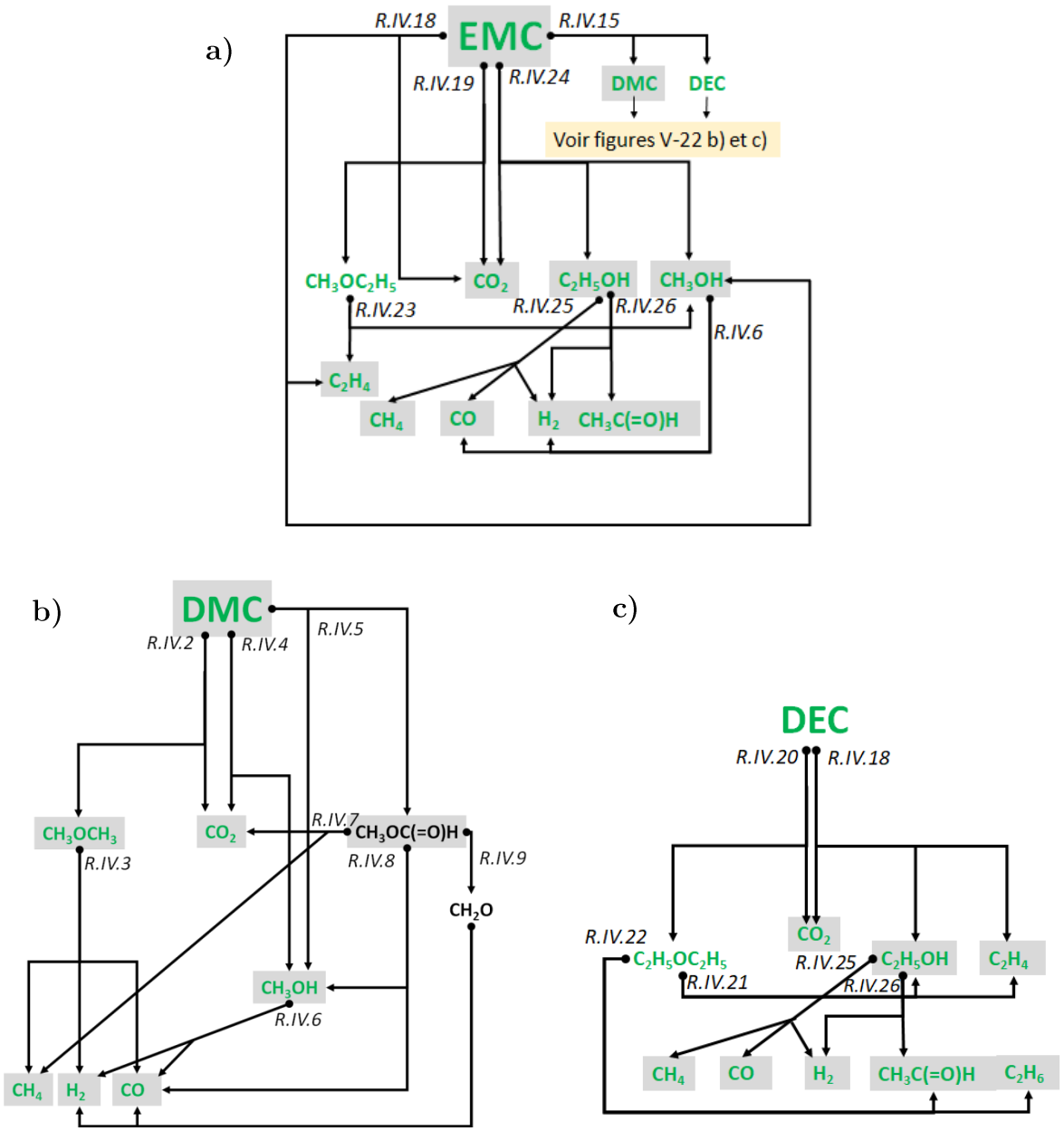


Figure V-22 : Schéma réactionnel établi pour la pyrolyse de l'EMC. Espèce en vert : espèce détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C ; espèce en noir : espèce non détectée dans les manipulations de pyrolyse à 300°C; espèces surlignée en gris : espèce détectée dans les essais de surcharge avec comportement typique.

La figure V-22 montre que les espèces gazeuses observées lors de la dégradation thermique de l'EMC à 300°C ont également été identifiées dans les essais globaux hormis le carbonate de diéthyle DEC, l'éther de diéthyle $C_2H_5OC_2H_5$ et l'éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$. Le µ-GC VARIAN CP-4900 utilisé pour analyser les émanations de la cellule lors des essais de surcharge ne dispose pas d'une colonne pouvant analyser les molécules de type carbonate, la présence éventuelle de carbonate de diéthyle DEC n'a donc pas pu être vérifiée dans ces analyses. En revanche, le µ-GC/SM SRA possède une colonne d'analyse OV1 qui permet d'analyser les carbonates et qui a permis de détecter et quantifier le DEC dans les essais de pyrolyse. De plus, le DEC possède une faible pression de vapeur (24 mbar à 25°C *[Hess, 2015]*), il a donc pu se condenser sur la ligne de prélèvement lors des essais de surcharge et donc ne pas être présent dans les bouteilles de prélèvement. Il est possible que l'éther de diéthyle $C_2H_5OC_2H_5$ et l'éther d'éthyle méthyle $CH_3OC_2H_5$ aient été formées lors des tests de surcharge avec comportement typique mais en quantité insuffisante pour permettre de les distinguer du bruit de fond. Cela est le cas pour l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ qui a été produit en quantité trop faible pour le distinguer nettement du bruit de fond dans les essais de surcharge avec comportement typique mais cette espèce a été produite en grande quantité dans l'essai atypique (voir tableau III-24), ce qui a permis de le rechercher dans le bruit de fond avec son temps de rétention et donc de l'identifier a posteriori dans les essais avec comportement typique.

3.1.3. Dégradation DMC/EMC/Essais abusifs de la littérature

Les observations réalisées dans les essais par partie de dégradation thermique des solvants volatils DMC et EMC peuvent également être comparées aux études de Golubkov et al. (2015) *[Golubkov, 2015]* et de Roth et al. (2008) *[Roth, 2008]* traitant d'essais abusifs avec analyse de gaz sur des cellules Li-ion comportant du DMC et/ou

de l'EMC.

Golubkov et al. (2015) *[Golubkov, 2015]* ont étudié la surcharge suivie de l'abus thermique sur des cellules d'étude de type LFP et NCA comportant du DMC et de l'EMC dans leurs électrolytes (cf. Tableau I-1), les résultats de cette étude sont présentés dans le tableau I–4. L'augmentation de la température de la surface des cellules (de 243 à 1075°C pour les cellules NCA et de 231 à 448°C pour les cellules LFP) dans ces essais abusifs a eu pour effet d'augmenter les proportions de dihydrogène H_2, de monoxyde de carbone CO, d'éthylène C_2H_4, de méthane CH_4 et de diminuer la proportion de dioxyde de carbone CO_2.

Roth et al. (2008) *[Roth, 2008]* ont dégradé thermiquement des cellules avec une cathode de type NCA et un électrolyte binaire constitué de $LiPF_6$ et d'un mélange de solvants constitué de carbonate d'éthylène et du carbonate d'éthyle méthyle (EC:EMC) de proportion molaire (1:2). Les dégradations ont été effectuées dans un calorimètre adiabatique de réaction (ARC) de 25°C jusqu'aux températures de 200°C, 300°C ou 400°C à une vitesse de chauffage de 5°C·min. Une analyse des gaz issus du déconfinement des cellules (hors espèces condensables) a été effectuée par chromatographie gazeuse à la fin de chacune des trois manipulations. Les auteurs ont remarqué que les proportions en éthylène C_2H_4, en méthane CH_4 et en dihydrogène H_2 augmentent avec l'élévation de la température de chauffage (de 200°C à 400°C) alors que celles du dioxyde de carbone CO_2 diminuent.

Dans ces deux études, l'évolution des proportions des différents gaz émis par les cellules Li-ion observée en fonction de la température maximale atteinte pendant ces essais suit donc la tendance observée dans les essais de pyrolyse que nous avons effectués sur les solvants DMC et EMC.

3.2. Comparaison des espèces quantifiées dans les essais par partie et les essais globaux

Afin de mesurer la contribution de la dégradation thermique des vapeurs de solvants à l'émanation de la cellule Li-ion d'étude, le tableau V-10 et la figure V-23 présentent une comparaison entre les proportions de gaz quantifiées dans l'émanation de la cellule d'étude soumise à la surcharge (résultats présentés dans la partie 1, chapitre III) et la pyrolyse des solvants volatils DMC et EMC à 300°C en phase gazeuse pendant une durée de chauffage de 30 min (ce chapitre). Nous avons choisi d'établir ces comparaisons avec les manipulations de pyrolyse effectuées à 300°C pendant 30 min car c'est la condition qui se rapproche le plus des conditions observées lors des essais de surcharge.

Pour comparaison, les proportions de gaz émis extrapolées à une cellule fictive contenant 70% de DMC et 30% d'EMC (ratio de la phase gazeuse de la cellule d'étude) dégradée thermiquement à 300°C sont aussi indiquées.

Tableau V-10 : Comparaison entre les émanations gazeuses quantifiées lors de la surcharge de la cellule d'étude avec comportement typique et celles quantifiées lors de la pyrolyse du DMC et de l'EMC à 300°C pendant 30 min (case en vert : produit détecté et case en rouge : produit non détecté).

	Essai global	**Essai de pyrolyse par partie**		
Espèce gazeuse	Proportion dans l'émanation de la cellule d'étude (%)	Proportion dans l'émanation du DMC 30 min/300°C (%)	Proportion dans l'émanation de l'EMC 30 min/300°C (%)	Extrapolation à une proportion fictive contenant un mélange 70% de DMC et 30% d'EMC 30 min/300°C (%)
CO_2	44,8	28,3	35,4	30,4
H_2	22,3	19,4	9,9	16,6
C_2H_4	9,5		7,7	2,3
CO	4,7	20,4	1,6	14,8
C_2H_5F	4,4			
CH_3OCH_3	3	19,8	1,4	14,3
$CH_3OC(=O)H$	1,9	0,2		0,1
CH_4	1,4	4,0	3,6	3,9
C_2H_5OH	1		21,6	6,5
CH_3F	0,9			
C_2H_6	0,6		0,8	0,2
PF_3	0,4			
C_3H_6	0,3		0,1	0,0
CH_3OH	0,3	7,7	10,6	8,6
$CH_3C(=O)H$	< 0,15		7,3	2,2
Autres	0,3			
HF	4,4			
Total	**100**	**99,8**	**100**	**99,9**

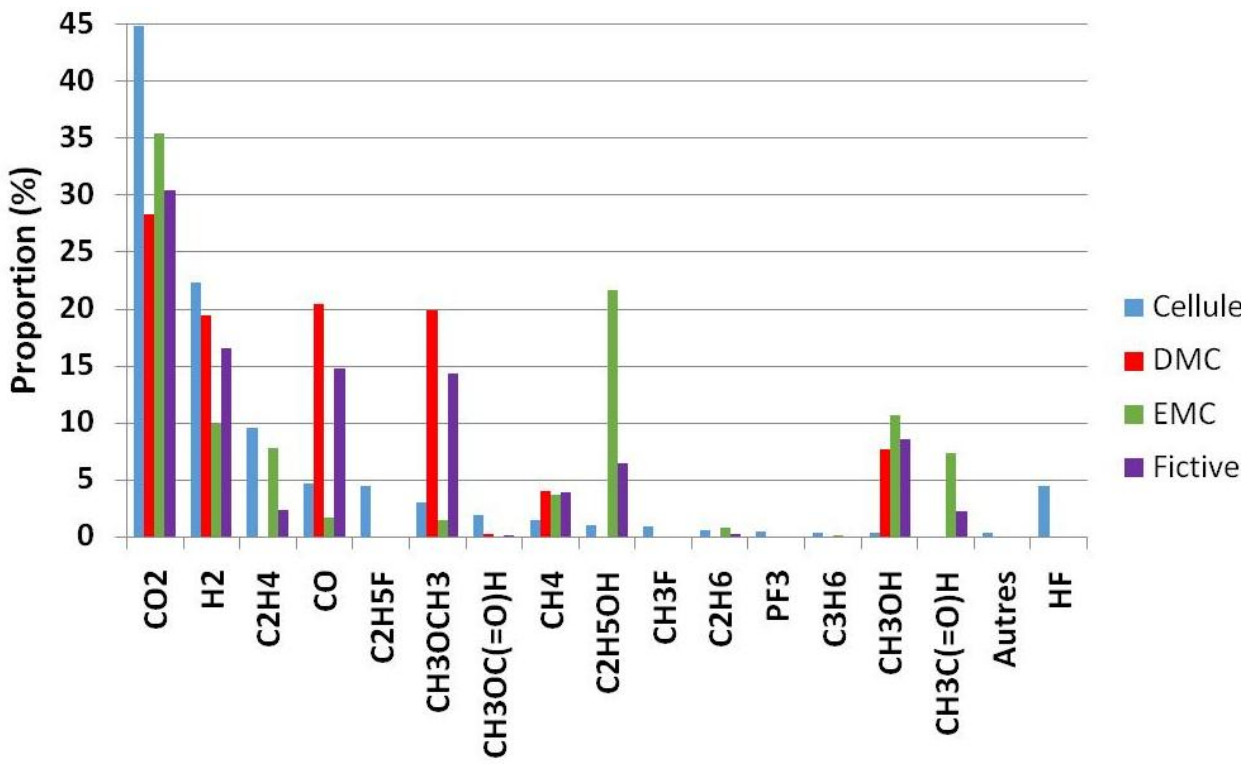


Figure V–23 : Comparaison de l'émanation gazeuse, issue de la surcharge de la cellule d'étude avec comportement typique (en bleu), avec celle mesurée lors de la pyrolyse du DMC (en rouge) et de l'EMC (en vert) à 300°C pendant 30 min. Pour comparaison, les proportions extrapolées à une cellule fictive contenant 70% de DMC et 30% d'EMC sont aussi présentées (en violet).

A partir de la comparaison présentée sur le tableau V-10 et la figure V-23, il est possible de faire les observations suivantes :

- L'ensemble des espèces non fluorées issues de la dégradation thermique des solvants DMC et EMC à 300°C a été identifié dans l'émanation globale de la cellule d'étude soumise à la surcharge.
- Le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4 et le méthanol CH_3OH sont des espèces formées en proportions quasi-identiques par la dégradation thermique du DMC et de l'EMC.
- Le dihydrogène H_2, le monoxyde de carbone CO et l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 sont des espèces formées en plus grandes proportions par la dégradation thermique du DMC que par celle de l'EMC.

- L'éthylène C_2H_4, l'éthanol C_2H_5OH et l'éthane C_2H_6 ont été observés uniquement dans les manipulations de pyrolyse de l'EMC.
- La cellule fictive, constituée de DMC et d'EMC dans le ratio de la phase gazeuse de la cellule d'étude, dégradée thermiquement à 300°C pendant 30 min produit, par rapport à la cellule d'étude surchargée : i) des proportions comparables de dioxyde de carbone CO_2 et de dihydrogène H_2 ; ii) des proportions inférieures d'éthylène C_2H_4, d'éthane C_2H_6, de propène C_3H_6 et de formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$; iii) des proportions supérieures de méthane CH_4, de monoxyde de carbone CO, d'éther de diméthyle CH_3OCH_3, d'éthanol C_2H_5OH, de méthanol CH_3OH et d'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$.

3.3. Discussion

Les comparaisons présentées dans ce chapitre permettent de formuler les remarques et les hypothèses suivantes :

- L'éthylène C_2H_4 et l'éthane C_2H_6 sont observés en quantité moindre dans la cellule fictive par rapport aux essais de surcharge. La production de ces deux espèces a été observée uniquement lors de la pyrolyse de l'EMC mais elles ont été décrites par Sun et al. (2016) *[Sun, 2016]* dans son mécanisme de pyrolyse du DMC. Ces espèces peuvent donc se former également lors de la pyrolyse du DMC au sein de la cellule d'étude à plus haute température que 300°C. Si la température interne de la cellule a dépassé les 300°C, on peut supposer que les proportions d'éthylène C_2H_4 et d'éthane C_2H_6 produites par la pyrolyse de l'EMC peuvent être augmentées par rapport aux proportions obtenues à 300°C car on a observé que la proportion d'éthylène C_2H_4 augmente de 240 à 300°C et que l'éthane C_2H_6 apparaît à partir de 300°C (cf. Tableau V-8).

- L'éthanol C_2H_5OH observé lors de la pyrolyse de l'EMC et le méthanol CH_3OH observé lors de la pyrolyse de l'EMC et du DMC sont produits en quantité supérieure dans la cellule fictive par rapport aux essais de surcharge. Il est possible que l'ajout du sel de lithium $LiPF_6$ diminue la production d'éthanol C_2H_5OH par rapport à la dégradation thermique de l'EMC seul et permette la formation de fluoroéthane C_2H_5F. Par analogie, la production de méthanol CH_3OH observée lors de la dégradation thermique du DMC et de l'EMC pourrait être diminuée en présence des espèces fluorées de l'électrolyte ce qui pourrait permettre la formation de fluorométhane CH_3F.
- Le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$ observé dans les essais globaux de surcharge est mesuré en quantité inférieure dans les essais de pyrolyse des solvants volatils. Cette espèce a été mentionnée dans le mécanisme de pyrolyse du DMC de Sun et al. (2016) *[Sun, 2016]*. Il se peut que cette espèce se forme à plus haute température ou qu'elle se soit décomposée majoritairement dans les essais de pyrolyse où le temps de chauffage est plus long que celui observé dans les essais globaux. Il est aussi possible que cette espèce minoritaire soit formée par le début de la dégradation thermique des solvants cycliques.
- L'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ est formé en faible quantité lors de la pyrolyse de l'EMC aux trois températures d'étude mais sa proportion augmente avec la température de dégradation (cf tableau V-8). Cette espèce a été quantifiée en faible proportion lors des essais de surcharge avec comportement thermo-électrique typique, mais en quantité importante dans le prélèvement effectuée dans l'essai atypique ayant atteint 351°C en température de peau. L'acétaldéhyde formé dans l'essai atypique pourrait donc provenir de la dégradation thermique de l'EMC à des températures supérieures à 300°C.
- Plus la température de dégradation augmente (pour une même durée), plus la

composition de l'émanation correspondante se rapproche de celle de la cellule d'étude soumise à la surcharge. Il a été montré par plusieurs auteurs *[Lamb, 2015] [Park, 2014]* que le sel de lithium $LiPF_6$ catalyse les réactions de dégradation ; cela signifie que les réactions observées à 300°C dans notre étude pourraient se produire à des températures inférieures.

- Lors des essais de surcharge nous avons observé que la cellule émet la majorité des gaz lors du phénomène d'emballement thermique qui se produit dans un laps de temps inférieur à 600 secondes (étapes 4 à 8 de la figure III-23). Il faudrait donc réaliser des tests de pyrolyse d'une durée inférieure à 600 secondes pour représenter au mieux l'effet thermique des essais globaux de surcharge. Ces tests n'ont pas été effectués avec le montage de pyrolyse mis au point dans le cadre de cette thèse car le temps nécessaire pour que l'atmosphère du dispositif atteigne la température de l'expérience est de 800 secondes.
- Le mandrin et l'emballage de la cellule d'étude sont en aluminium ; ces éléments encloisonnent le bobinot contenant l'électrolyte et les vapeurs de solvants lors d'un évènement de type emballement thermique. Nous avons vu dans le § 2.4 de ce chapitre que l'ajout de bandes d'aluminium dans le dispositif de dégradation thermique ne modifie pas les produits de pyrolyse du DMC. On conclut donc que la pyrolyse des solvants volatils DMC et EMC effectuée dans le dispositif d'étude est transposable aux mécanismes se produisant dans la cellule.
- Les tendances observées dans l'évolution des proportions des différents gaz émis lors de l'augmentation de température de dégradation thermique des solvants DMC et EMC sont aussi observées lorsque l'on réalise la comparaison avec d'autres essais abusifs comportant ces deux solvants. Les observations et les conclusions effectuées suite aux manipulations de pyrolyse des solvants DMC et EMC en phase gazeuse sont donc supposés être généralisables aux essais abusifs

sur des cellules Li-ion ayant entrainé une élévation de température suffisante pour dégrader les solvants DMC et EMC.

- Les schémas réactionnels de dégradation thermique du DMC et de l'EMC proposés (figures V-19 et V-20) montrent que le dioxyde de carbone CO_2 est majoritairement issu de la première étape de dégradation thermique de ces solvants.

Ces observations nous mènent à conclure que la dégradation thermique des solvants volatils est en partie à l'origine de la création des gaz observés lors de la surcharge de la cellule d'étude.

4. Bilan/Conclusion

Dans un premier temps, l'étude des pressions de vapeur saturantes des carbonates constituant l'électrolyte de la cellule d'étude en fonction de la température a été réalisée. Elle a permis de constater que le carbonate de diméthyle DMC et le carbonate d'éthyle méthyle EMC sont majoritairement présents en phase gazeuse au sein de la cellule Li-ion d'étude lors d'une élévation de sa température. Les analyses DSC ont montré qu'en milieu inerte et confiné, les solvants linéaires, le carbonate de diméthyle DMC et le carbonate d'éthyle méthyle EMC, se dégradent à des températures inférieures à celles des solvants cycliques : carbonate d'éthylène EC et carbonate de propylène PC. Par conséquent, le carbonate de diméthyle DMC et le carbonate d'éthyle méthyle EMC sont les solvants préférentiellement susceptibles de se décomposer thermiquement.

La dégradation thermique des solvants en phase gazeuse et en atmosphère inerte a ensuite été effectuée. Cette étude a nécessité la mise au point d'un montage spécifique visant à dégrader et à quantifier les produits de dégradation de ces solvants. La

décomposition thermique du DMC et de l'EMC a été observée dans toutes les conditions étudiées. Cette décomposition est maximale à la température de 300 °C et pour une durée de pyrolyse de 2 heures.

La pyrolyse du carbonate de diméthyle DMC forme essentiellement les espèces suivantes à 300°C : le dioxyde de carbone CO_2, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2. L'élévation de la température de dégradation de 180 à 300°C favorise l'augmentation des proportions de dihydrogène H_2, de monoxyde de carbone CO et de méthane CH_4 et baisse celles de dioxyde de carbone CO_2, d'éther de diméthyle CH_3OCH_3 et de méthanol CH_3OH.

La pyrolyse du carbonate d'éthyle méthyle l'EMC produit majoritairement les espèces suivantes à 300°C : le dioxyde de carbone CO_2, le carbonate de diéthyle DEC, le carbonate de diméthyle DMC, l'éthanol C_2H_5OH, le dihydrogène H_2, le méthanol CH_3OH, l'éthylène C_2H_4 et l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$. L'augmentation de sa température de dégradation de 180 à 300°C a notamment provoqué l'augmentation des proportions de dihydrogène H_2 et d'éthylène C_2H_4 et diminué celles d'éthanol C_2H_5OH et de méthanol CH_3OH dans la totalité des produits gazeux.

Les mécanismes de pyrolyse du DMC et de l'EMC que nous avons proposés semblent être adaptés aux observations réalisées dans les manipulations expérimentales effectuées dans la gamme de 180 à 300°C.

Les espèces issues de la pyrolyse du DMC et de l'EMC en phase gazeuse correspondent à celles identifiées lors des essais globaux de surcharge (hors espèces fluorées). La plus grande similitude a été observée pour les dégradations effectuées à 300°C, quelle que soit la durée. Il est probable que les solvants volatils et le sel de lithium soient les principaux constituants de la cellule à l'origine de la majorité de la création de gaz lors des essais de surcharge avec comportement typique. En effet, nous n'avons pas détecté

d'autres molécules de type C-H-O que celles identifiées lors des essais par partie.

La dégradation thermique des solvants volatils est donc jugée en partie responsable de la création de gaz lors des essais de surcharge effectués sur la cellule d'étude.

Annexe 1 – Equations donnant les pressions de vapeur des solvants de la cellule d'étude en fonction de la température

- Les pressions de vapeur saturantes du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate d'éthyle méthyle EMC sont données par l'équation d'Antoine *[Zhang, 2010]* :

$$\log(P) = A - \frac{B}{T + C}$$

Avec : P : pression de vapeur saturante en kPa
T : température en K
A, B et C : constantes d'Antoine

Connaissant les constantes d'Antoine pour ces deux espèces, il est possible de calculer leur pression de vapeur saturante en fonction de la température.

Les constantes d'Antoine de l'EMC et du DMC, ainsi que le domaine de validité en température de ces coefficients, sont indiqués dans le tableau suivant *[Zhang, 2010]*:

Paramètres de l'équation d'Antoine pour les espèces DMC et EMC

Solvant	A	B	C	Intervalle de température (°C)
DMC	6,4338	1413	-44,25	0 - 274,85
EMC	6,4308	1466,437	-49,461	44,41 - 273,64

- Pour les solvants cycliques, la relation utilisée est celle de Kulikov et al. (2001) *[Kulikov, 2001]* :

$$R\ ln p_i^{sat} = a + \frac{b}{T} + \Delta_l^g Cp \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

Avec : *R : constante des gaz parfaits (8,314 J.K^{-1}.mol^{-1})*
p_i^{sat} *: pression de vapeur saturante de l'espèce considérée (en Pa)*
a et b : paramètres ajustables (a en J.mol^{-1}.K^{-1} et b en J.mol^{-1})

$\Delta_l^g Cp$: différence entre la capacité thermique molaire de la phase gazeuse par rapport à la phase liquide (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$)
T_0 : température de référence choisi arbitrairement ($T_0 = 298,15K$ dans l'étude [Kulikov, 2001]

Les valeurs de a, b et $\Delta_l^g Cp$ pour les solvants non volatils ainsi que les domaines de validité en température (°C) sont donnés par Verevkin et al. (2008) *[Verevkin, 2008]*, elles sont rappelées dans le tableau suivant :

Paramètres de l'équation de Kulikov et al. (2001) pour les espèces PC et EC

Solvant	a ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	b ($J.mol^{-1}$)	$\Delta_l^g Cp$ ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	Intervalle de température (°C)
PC	277,7	77611,3	54,1	25 - 242
EC	264,13	74971,42	47,5	25 - 238

Annexe 2 – Détails des calculs effectués pour estimer la perte en solvant (cas de la dégradation thermique du DMC effectuée pendant 2h à 300°C)

1) Le CO_2 est un des produits formés lors de la dégradation du DMC pendant 2h à 300°C, l'aire de son pic est de 6,29 10^4 µV.min dans la manipulation choisie. A partir de la courbe d'étalonnage du CO_2 (aire du pic = 51994 × [CO_2]), on obtient la concentration du CO_2 dans le dispositif de dégradation : [CO_2] = 1,21%. Ainsi, il vient :

$$\mathrm{n(CO_2)} = \frac{P\ (assemblage) \times V\ (assemblage) \times C(espèce)}{RT \times 100}$$
$$= \frac{1{,}09.10^5 \times 50.10^{-6} \times 1{,}21}{8{,}314 \times 293\ \times 100} = 2{,}69.10^{-5} mol$$

De la même manière, on obtient les quantités de matière pour la totalité des autres produits formés exposés ci-dessous :

$\mathrm{n(CH_4)} = 3{,}86.10^{-6} mol$; $\mathrm{n(CH_3OCH_3)} = 2{,}14.10^{-5} mol$; $\mathrm{n(H_2)} = 1{,}36.10^{-5} mol$;
$\mathrm{n(CH_3OH)} = 8{,}91.10^{-6} mol$; $\mathrm{n(CH_3OC(=O)H)} = 1{,}30.10^{-7} mol$;
$\mathrm{n(CO)} = 1{,}78.10^{-5} mol$

2) La somme des quantités de matière de chacune des espèces formées, séparées en quantités de matière d'éléments carbone, oxygène et hydrogène est ensuite calculée.

$\mathrm{n(C\ créés)} = 2\ \mathrm{n}(CH_3OCH_3) + \mathrm{n}(CO_2) + 2\ \mathrm{n(CH_3OC(=O)H)} + \mathrm{n}(CH_4) +$
$\mathrm{n(CH_3OH)} +\ \mathrm{n(CO)} = 1{,}08.10^{-4} mol$

On obtient, par analogie :

$\mathrm{n(O\ créés)} = 1{,}02.10^{-4} mol$

$\mathrm{n(H\ créés)} = 2{,}08.10^{-4} mol$

3) La formule brute du produit final englobant tous les produits de dégradation est

$C_{1,06n}H_{2,04n}O_{1n}$ ce qui est en accord avec la formule $C_nH_{2n}O_n$.

4) La quantité de matière initiale de DMC injectée étant de $7{,}33.10^{-5}$ mol dans cette manipulation, on peut donc estimer la perte de chaque élément :

$$\%\,perte\ carbone = \frac{\text{n(C créés)}}{\text{n(carbone initial dans le DMC)}} \times 100 = \frac{1{,}08.10^{-4}}{2{,}20.10^{-4}} \times 100$$
$$= 45{,}83\%$$

Par similarité, on obtient :

$\%\,perte\ oxygène = 46{,}46\%$ et $\%\,perte\ hydrogène = 47{,}17\%$

La moyenne de ces trois valeurs donne le pourcentage de perte de solvant estimé lors de la manipulation :

$$\%\,perte\ DMC = 46{,}49\%$$

5) L'aire du pic de DMC restant après manipulation est de $4{,}53.10^{4}$ µV.min. A partir de la courbe d'étalonnage du DMC (aire du pic = 22268 × [DMC]), on obtient la concentration du DMC dans le dispositif de dégradation : [DMC] = 2,04%. On en déduit la quantité de matière de DMC restant dans le dispositif : $4{,}54.10^{-5}$ mol. Enfin, on calcul la perte de DMC en divisant cette valeur par la quantité de matière initiale injectée dans le dispositif de dégradation :

$$\%\,perte\ DMC = \left(1 - \frac{4{,}54.10^{-5}}{7{,}33.10^{-5}}\right) \times 100 = 42\%$$

Ce résultat est en accord avec l'estimation effectuée de la perte de DMC par la quantification des espèces formées (47%), le bilan matière du solvant et des produits formés lors de la manipulation est donc validé.

Références

[Agilent] : Agilent Technologies, *High and ultra-high vacuum for science research,* Seminar Handbook, https://www.agilent.com/cs/library/training/Public/UHV_Seminar_Handbook.pdf.

[Brocard, 1986] : J.C. Brocard, F. Baronnet, *Effets de parois dans la pyrolyse du méthyl tert-butyl éther (MTBE),* Journal de chimie physique, 84, 1, (1987), 19-25.

[Foucaut, 1979] : J.F. Foucaut, R. Martin, *Wall Effects in the Pyrolysis of Diethylether. A Case of HeteroHomogeneous Pyrolysis at 500°C,* International Journal of Chemical Kinetics, 11, 7, (1979), 789-798.

[Gnanaraj, 2003]: J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, M. Schmidt, W. Geissler, D. Aurbach, *A detailed investigation of the thermal reactions of $LiPF_6$ solution in organic carbonates using ARC and DSC*, Journal of the Electrochemical Society, 150, 11, (2003), A1533-A1537.

[Golubkov, 2015]: A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A.Thalera, V. Hacker, *Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*, RSC Advances, 5, (2015), 57171.

[Hess, 2015]: S. Hess, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler, *Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements*, Journal of the Electrochemical Society, 162, 2, (2015), A3084-A3097.

[Kulikov, 2001]: D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols. Experimental results and values predicted by the ERAS-model*, Fluid Phase Equilibria, 192, (2001), 187–207.

[Lamb, 2015]: J. Lamb, C.J. Orendorff, E.P.Roth, J. Langendorf, *Studies on the Thermal Breakdown of Common Li-Ion Battery Electrolyte Components*, Journal of the Electrochemical Society, 162, 10, (2015), A2131-A2135.

[Li, 2012]: H. Li, M. Wen, Z-X. Wang, Computational mechanistic study of the hydrogenation of carbonate to methanol catalyzed by the $Ru^{II}PNN$ complex, Inorganic Chemistry, 51, (2012), 5716—5727.

[Park, 2014]: C.K. Park, R. Rubino, *Thermally Stable Electrolyte for Lithium Ion Batteries*, ECS Transactions, 58, 26, (2014), 1-9.

[Ravdel, 2003]: B.Ravdel, K.M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B.Lucht, C. Campion, *Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes*, Journal of Power Sources, 119–121, (2003), 805–810.

[Roth, 2008]: E.P. Roth, *Abuse response of 18650 Li-ion Cells with different cathodes using EC:EMC/LiPF$_6$ and EC:PC:DMC/LiPF$_6$ electrolytes*, ECS Transactions, 11, 19, (2008), 19-41.

[Sun, 2016]: W. Sun, B. Yang, N. Hansen, C. Westbrook, F. Zhang, G. Wang, K. Moshammer, C.K. Law, *An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion.* Combustion and Flame, 164, (2016), 224 – 238.

[Verevkin, 2008]: S.P. Verevkin, A.V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *Vapour pressure and enthalpy of vaporization of cyclic alkylene carbonates*, Fluid Phase Equilibria, 268, (2008), 1-6.

[Wijnen, 1961]: M.H.J. Wijnen, *Decomposition of dimethyl carbonate on quartz*, The Journal of Chemical Physics, 34, (1961), 1465.

[Yoshida, 2006]: Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO_2 with methanol and ethanol over CeO_2 catalysts*, Catalysis Today, 115, (2006), 95-101.

[Zhang, 2010] : X. Zhang, J. Zuo, C. Jian, *Experimental Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Ethyl Methyl Carbonate + Methanol, + Ethanol, + Dimethyl Carbonate, or + Diethyl Carbonate at 101.3 kPa*, Journal of Chemical & Engineering data, 55, (2010), 4896–4902.

Chapitre VI

Apport de la modélisation à la compréhension des mécanismes réactionnels

Dans ce chapitre, l'apport possible des modèles de cinétique chimique à la compréhension des mécanismes réactionnels est abordé. Deux aspects seront abordés. D'une part, la simulation des expériences de dégradation thermique exposées dans le chapitre précédent sera envisagée. D'autre part, l'étude numérique de la combustion du mélange gazeux émis par la cellule abusée sera effectuée dans le but d'évaluer le risque d'inflammabilité.

Table des matières

1. Introduction 254

2. Etat de l'art 255

3. Dégradation thermique du DMC 256

3.1. Outils numériques 256

3.2. Calculs thermodynamiques 257

3.3. Etude cinétique 0D 260

4. Etude de sécurité 265

4.1 Données de la littérature 265

4.2. Etude numérique de la combustion du mélange gazeux issu du déconfinement de la cellule Li-ion d'étude.....268

5. Conclusion 278

Annexe 1 – Mesure de vitesses fondamentales de flammes DMC/air..... **Error! Bookmark not defined.**

Références.....279

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons souhaité évaluer l'apport possible d'une modélisation fondée sur la cinétique chimique, en utilisant des mécanismes cinétiques détaillés, à :

- la compréhension des mécanismes réactionnels de dégradation thermique des solvants en rapport avec l'étude présentée dans le chapitre V ;
- l'évaluation du risque d'inflammation des gaz rejetés par la batterie en cas d'un abus de type surcharge avec comportement typique, en relation avec les résultats présentés dans le chapitre III.

D'abord, un état de l'art portant sur les mécanismes réactionnels détaillés, disponibles dans la littérature, décrivant la pyrolyse ou la combustion des carbonates composant l'électrolyte de la cellule d'étude a été effectué. Puis, une étude numérique portant sur la pyrolyse du DMC a été menée. Il s'est agi de savoir si les mécanismes réactionnels disponibles dans la littérature pouvaient être utilisés afin de modéliser, puis d'extrapoler, les résultats obtenus dans le chapitre précédent. Enfin, l'évaluation du risque d'inflammation des gaz émis par la cellule lors des abus décrits dans le chapitre III a été effectuée.

2. Etat de l'art

La recherche de mécanismes réactionnels de dégradation thermique des solvants de type carbonate utilisés communément dans les électrolytes de batteries Li-ion nous a menés vers le domaine de la combustion. En effet, le carbonate de diméthyle DMC est un biocombustible (obtenu à partir de la biomasse) utilisé, entre autres, dans le secteur automobile comme additif *[Cheung, 2011]*. Le premier mécanisme réactionnel décrivant la combustion du DMC a été développé par Glaude et al. *[Glaude, 2005]*. Ce modèle contient des paramètres thermodynamiques (propriétés thermodynamiques : enthalpie de formation, entropie et capacité calorifique formulées à l'aide des polynômes NASA *[NASA]*), cinétiques (réactions et constantes de vitesse associées) et de transport (viscosité, diffusivité thermique, coefficient de diffusion massique). Ce mécanisme a été validé sur des profils d'espèces obtenues en flammes de diffusion dans une configuration de brûleurs à jets opposés *[Sinha, 2004]* (étude décrite dans le paragraphe 2.2.1.a) du chapitre IV. Par la suite, le mécanisme de Glaude a été modifié par Hu et al. *[Hu, 2015]*. Ces auteurs ont réalisé des mesures de délais d'inflammation. Ils ont également mis à jour le mécanisme de Glaude et al. *[Glaude, 2005]* en le confrontant aux mesures de délais et aux mesures de vitesses de flammes réalisées par Bardin et al. *[Bardin, 2013]*. En 2016, le mécanisme a été modifié par Sun et al. *[Sun, 2016]* et étendu à la pyrolyse. Les conditions expérimentales sur lesquelles ce mécanisme a été validé sont résumées dans le tableau VI-1. C'est ce dernier mécanisme que nous avons utilisé pour l'étude numérique de la dégradation thermique du DMC.

Tableau VI-1 : Tableau récapitulatif des données expérimentales disponibles d'après *[Sun, 2016]*.

Référence	Expérience	Température (K)	Pression (mbar)	Richesse	Paramètres mesurés
	PYROLYSE				
[Sun, 2016]	Réacteur d'écoulement laminaire de pyrolyse	939 - 1490; 842-1337; 903-1221	40; 200; 1040	-	Profils d'espèces
	COMBUSTION				
[Sun, 2016]	Flamme laminaire prémélangée à basse pression / brûleur de type McKenna	500 - 2242; 500 - 2319	26,6; 33,3	1; 1,5	Profils d'espèces
[Glaude, 2005]	Flamme de diffusion / brûleur à contre-courant	300 - 1624	1013	-	Profils d'espèces
[Bardin, 2013]	Flamme laminaire / brûleur à flux de chaleur	298 ; 318 ; 338 ; 358	1013	0,6 –1,6	Vitesses de flamme
[Hu, 2015]	Tube à choc	1100 - 1600	1200; 5000; 10000	0,5; 1,0; 2,0	Délais d'inflammation

A notre connaissance, il n'existe pas de mécanismes réactionnels détaillés décrivant la pyrolyse ou la combustion de l'EMC.

3. Dégradation thermique du DMC

3.1. Outils numériques

Les outils de calcul que nous avons utilisés sont couramment employés dans le domaine de la combustion (outils de la suite CHEMKIN *[Kee, 1989]* et Chemical Workbench *[CWB]*).

Les calculs thermodynamiques ont été effectués avec le code de calcul

thermodynamique STANJAN de la suite CHEMKIN II. Le principe du calcul est la minimisation de l'énergie libre de Gibbs pour différents types de conditions : isotherme et isobare, isotherme et isochore, isobare et adiabatique, isochore et adiabatique... Les propriétés thermodynamiques sont celles incluses dans les mécanismes réactionnels : enthalpie de formation, entropie et capacité calorifique formulées à l'aide des polynômes NASA *[NASA]*. Les calculs cinétiques 0D ont été effectués à l'aide du logiciel Chemical Workbench *[CWB]*. Ces calculs permettent d'évaluer l'évolution d'un mélange réactif homogène en fonction du temps pour différentes conditions.

3.2. Calculs thermodynamiques

Dans un premier temps, des calculs thermodynamiques ont été effectués en conditions isotherme (de 300 à 1500K i.e. de 27 à 1227°C) et isobare (à 1 et 10 atm) pour simuler la dégradation thermique du DMC pur. Les propriétés thermodynamiques des 102 espèces incluses dans le mécanisme réactionnel de Glaude et al. ont été utilisées (elles sont identiques à celles du mécanisme de Sun et al.). La figure VI-1 présente l'évolution des fractions molaires des espèces stables issues de la pyrolyse du DMC à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour les deux conditions de pression.

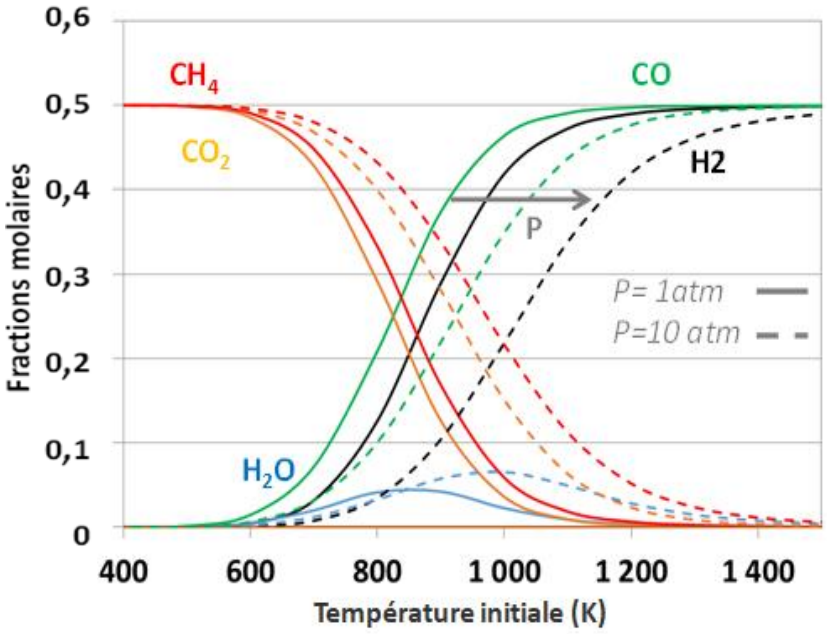


Figure VI-1 : Evolution des fractions molaires des espèces stables à l'équilibre thermodynamique issus de la pyrolyse du DMC en fonction de la température initiale et en conditions isobare et isotherme pour les pressions P=1 atm = 1,01 bar (ligne continue) et P=10 atm = 10,1 bar (tirets).

Les résultats présentés sur la figure VI-1 montrent qu'à l'équilibre thermodynamique et à basse température (inférieure à 600 K i.e. 327°C), les espèces les plus stables formées sont le méthane CH_4 et le dioxyde de carbone CO_2, quelle que soit la pression. Entre 600 et 1200 K (327-927°C), la proportion de ces espèces diminue au profit du monoxyde de carbone CO et de l'hydrogène H_2. L'eau H_2O n'est présente que sur l'intervalle de température intermédiaire avec un pic à 800 K (527°C) à P = 1 atm et 1000 K (727°C) à 10 atm. Au-delà de 1200 K (927°C), les espèces les plus stables sont le monoxyde de carbone CO et l'hydrogène H_2.

Afin de se rapprocher des conditions de l'étude décrite au chapitre V, des calculs ont été réalisés en conditions isochore et isotherme (de 400 à 1400 K soit de 127 à 1127°C) pour une pression initiale de 1 atm, ils sont présentés sur la figure VI-2.

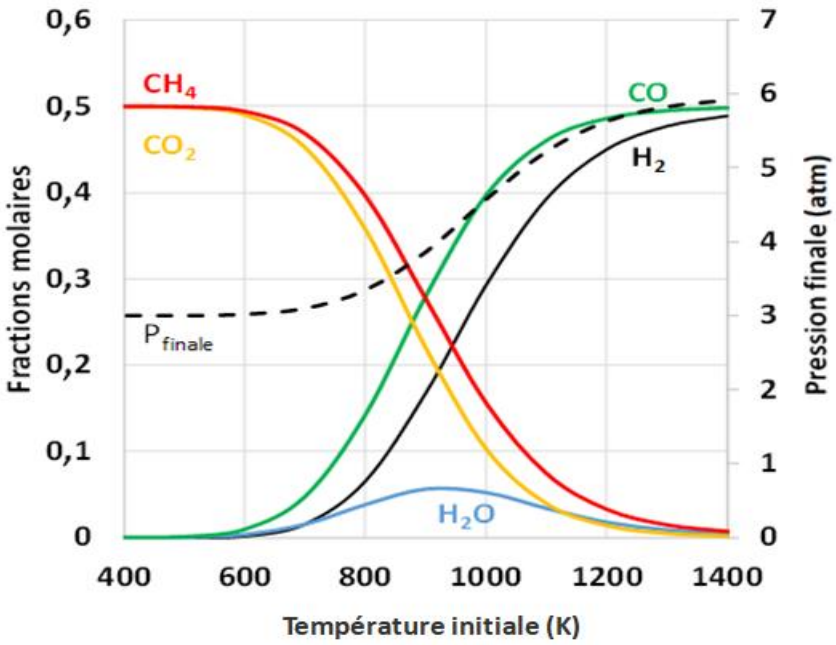


Figure VI-2 : Evolution des fractions molaires des espèces stables à l'équilibre thermodynamique issus de la pyrolyse du DMC en fonction de la température initiale et en conditions isochore et isotherme à la pression initiale P=1 atm =1,01 bar.

Les mêmes tendances sont observées dans les conditions isochore et isobare : les espèces les plus stables formées par la pyrolyse du DMC à basse température sont le méthane CH_4 et le dioxyde de carbone CO_2, les espèces les plus stables à haute température sont le monoxyde de carbone CO et l'hydrogène H_2. L'eau H_2O apparaît avec un pic à 900 K (627°C). La pression finale augmente de 3 atm à 400 K (127°C) jusqu'à 6 atm à 1400 K (1127°C).

Les résultats des calculs thermodynamiques réalisés en conditions isochore ou isobare sont différents des résultats obtenus dans les manipulations de pyrolyse effectuées dans le chapitre V et des résultats des essais de surcharge globaux présentés dans le chapitre III. Ces résultats montrent que l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint dans les essais de surcharge (en considérant que le DMC est le principal responsable de la création de gaz) et dans les essais de dégradation thermique par partie du DMC.

3.3. Etude cinétique 0D

Des calculs cinétiques ont été effectués en conditions isochore et isobare (afin de se rapprocher des conditions de l'étude présentée dans le chapitre V) avec le logiciel CWB et le mécanisme réactionnel de Sun et al. *[Sun, 2016]*. Les calculs ont été réalisés entre 300 et 800 K (entre 27 et 527°C), pour trois conditions de pression initiale : 1, 5 et 10 atm (pressions supposées atteintes pendant les essais de surcharge). Les fractions molaires de DMC obtenues après 24 heures de simulation sont rassemblées dans le tableau VI-2 pour les différentes conditions étudiées.

Tableau VI-2 ; Fractions molaires résiduelles de DMC après un temps de 24 heures.

	300 K 27°C	400 K 127°C	500 K 227°C	600 K 327°C	650 K 377°C	700 K 477°C	800 K 577°C
P_i=1 atm	1	1	1	9,99 x10^{-1}	9,70x10^{-1}	3,27x10^{-1}	0
P_i=10 atm	1	1	1	9,98 x10^{-1}	7,77x10^{-1}	7,60x10^{-2}	0

Le tableau VI-2 montre qu'aucune dégradation de DMC n'a lieu en dessous de 600 K (327°C), même après 24 heures. A partir d'une température de 650 K (377°C) une dégradation est observée. A 700 K (477°C), le DMC se décompose à hauteur de 67 % à 1 atm et de 92 % à 10 atm. A partir de 800 K (577°C), le DMC se dégrade totalement. Ces résultats montrent aussi que, comme indiqué par Sun et al., la température de dégradation augmente quand la pression diminue.

La composition de la phase gazeuse après 24h de dégradation, à 700 K (477°C) pour 1, 5 et 10 atm est donnée sur la figure VI-3.

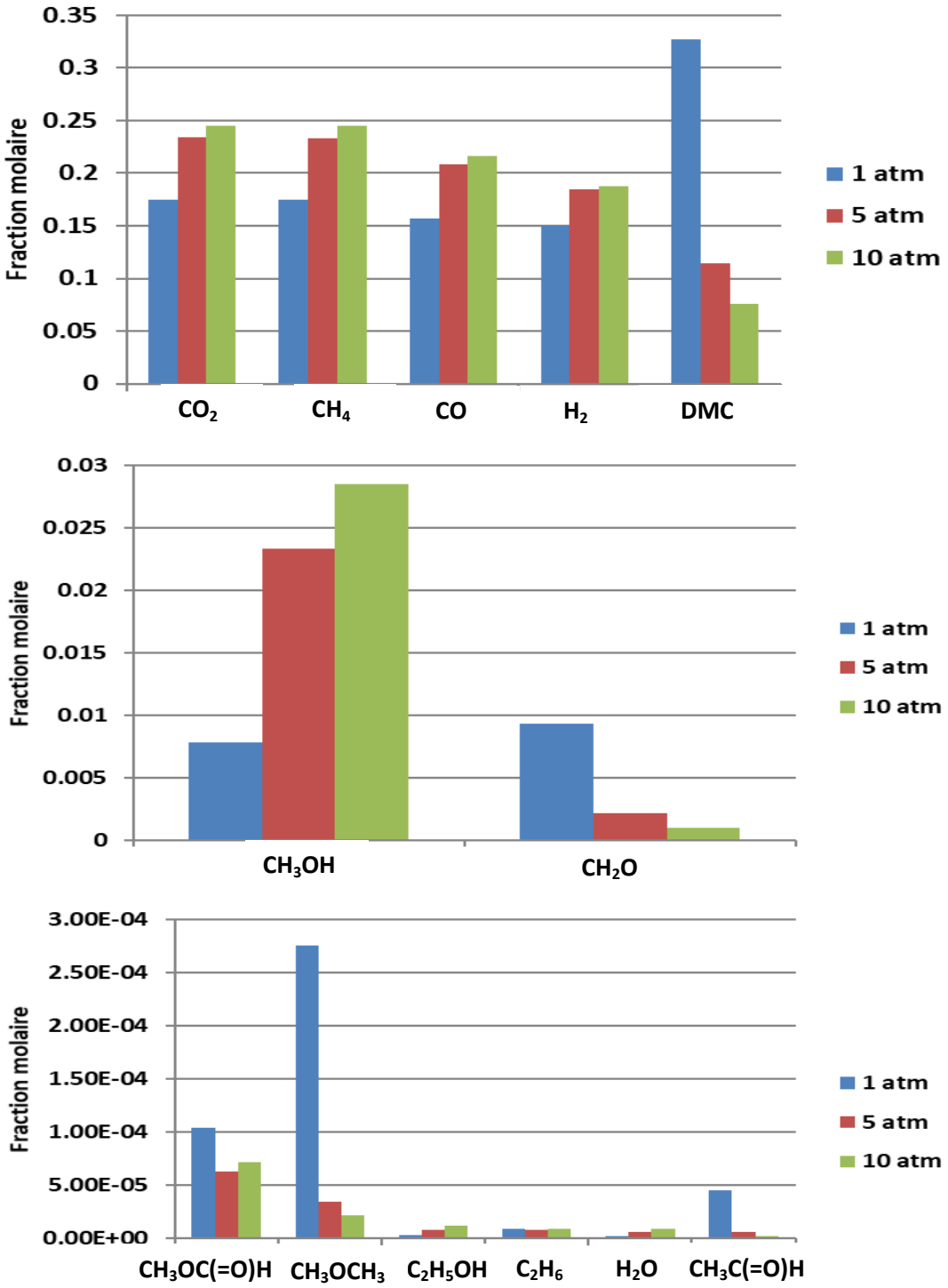


Figure VI-3 : Composition de la phase gazeuse lors de la dégradation thermique du DMC pendant 24h à 700 K (477°C) aux pressions P= 1 atm = 1,01 bar (en bleu), P= 5 atm = 5,05 bar (en rouge) et P= 10 atm = 10,1 bar (en vert).

La figure VI-3 montre qu'au bout de 24 h pour une pression initiale de 1 atm et une température de 700 K (477°C), 67 % du DMC se sont dégradés, 88% à 5 atm et 92% à 10 atm.

L'évolution des fractions molaires des différentes espèces en fonction du temps, pour le cas 700 K (477°C) et 10 atm est présentée sur la figure VI-4.

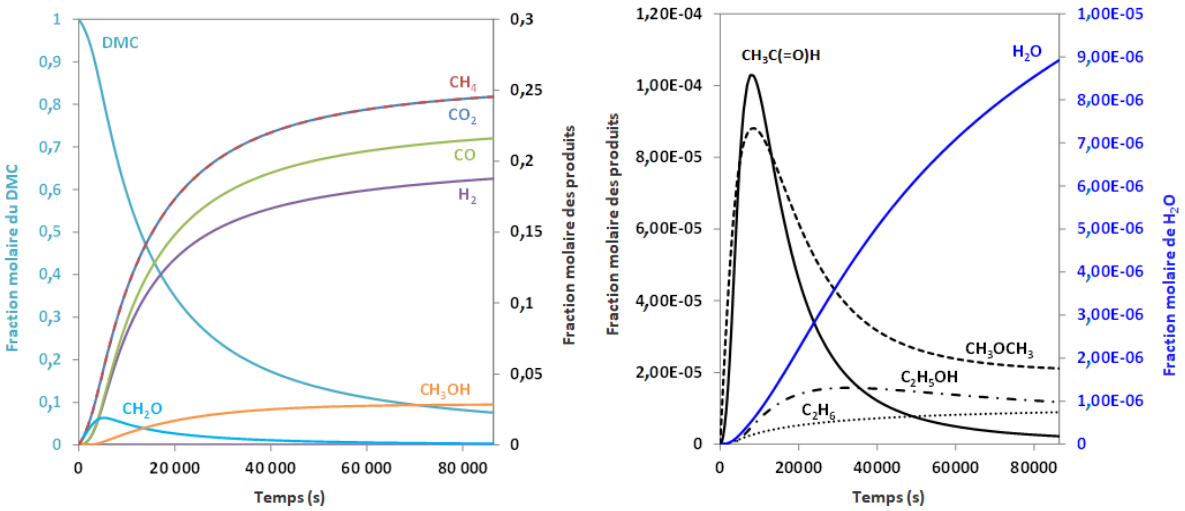


Figure VI-4 : Evolution des fractions molaires des principales espèces (fraction molaire > 10^{-6}) en fonction du temps (jusqu'à 24 h de décomposition du DMC). Conditions : Température T = 700 K (477°C), Pression initiale P_i = 10 atm, volume constant.

Ces résultats montrent que, au bout de 24 heures, les principales espèces produites (supérieures à 1% molaire) lors de la dégradation thermique du DMC sont, par ordre d'importance : le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4, le monoxyde de carbone CO, le dihydrogène H_2 et le méthanol CH_3OH. Les espèces minoritaires (inférieures à 1% molaire) produites sont, par ordre d'importance : le formaldéhyde CH_2O, le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, l'éthanol C_2H_5OH, l'éthane C_2H_6 et l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$.

Le tableau VI-3 présente les fractions molaires des espèces significatives (ramenées à 100%) créées à 700 K et 1 atm pour les mêmes durées (30, 60 et 120 min) ce qui correspond respectivement à 1, 3 et 7% de DMC décomposés.

Tableau VI-3 : Evolution des fractions molaires des espèces majoritaires créées par la dégradation du DMC à 700 K (477°C) et 1 atm pour les durées de 30, 60 et 120 min.

Espèce majoritaire créée	Temps de dégradation (min)		
	30	60	120
CO_2	33%	32%	30%
CH_4	32%	31%	30%
CH_2O	30%	27%	20%
H_2	3%	5%	9%
CO	3%	5%	10%

La figure VI-5 présente, pour mémoire, les espèces créées lors des manipulations expérimentales de dégradation thermique du DMC réalisées à 300°C.

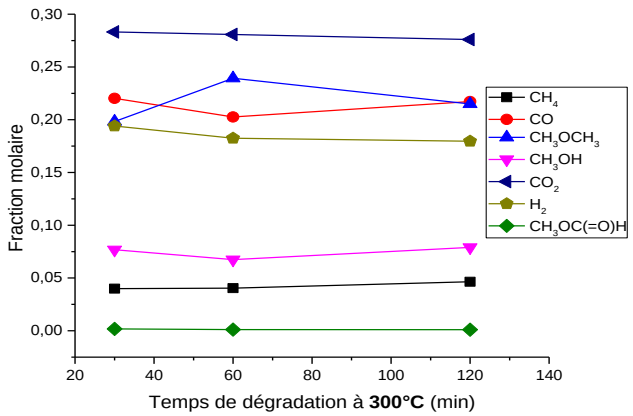


Figure VI-5 : Espèces créées lors des manipulations expérimentales de dégradation thermique du DMC réalisées à 300°C pendant 30, 60 et 120 min.

On observe que le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4, le dihydrogène H_2 et le monoxyde de carbone CO prédites par les calculs de dégradation thermique du DMC à 477°C sont observées dans les manipulations expérimentales réalisées à 300°C. Le

dioxyde de carbone CO_2 obtenu par les calculs est retrouvé en fraction similaire dans les manipulations expérimentales, le méthane CH_4 est lui surestimé par les calculs alors que le monoxyde de carbone CO et le dihydrogène H_2 sont sous-estimés par les calculs.

Le formaldéhyde CH_2O est une espèce intermédiaire présente en grande proportion dans les résultats de la simulation mais non détectée dans les manipulations de pyrolyse.

Les espèces suivantes ont été détectées dans les manipulations expérimentales mais n'ont pas été prédites par les simulations : le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3 et le méthanol CH_3OH.

Dans les mêmes conditions (477°C et 1 atm), nous avons également comparé les calculs aux résultats expérimentaux (300°C et 1 atm initialement) pour une même quantité de DMC dégradé, soit 13,24% pour 30 min, 24,19% pour 60 min et 42,13% pour 120 min obtenus dans les essais expérimentaux (valeurs issues du Tableau V-4).

Tableau VI-4 : Prédiction des espèces formées selon les calculs pour une même quantité de DMC dégradé entre les résultats expérimentaux (300°C et 1 atm initialement) et les calculs (477°C et 1 atm).

DMC dégradé dans les essais par partie =>	13,24% 30 mn/300°C	24,19% 1 h/300°C	42,13% 2 h/300°C
Espèce gazeuse	Proportion d'espèces formées selon les calculs (%)		
CO_2	26,43	27,45	28,78
CH_4	26,30	27,24	28,50
CO	21,58	18,31	14,16
H_2	20,80	17,82	14,04
CH_2O	3,93	8,41	13,89
CH_3OH	0,80	0,53	0,32
CH_3OCH_3	0,11	0,17	0,23
$CH_3OC(=O)H$	0,03	0,03	0,02
$CH_3C(=O)H$	0,02	0,04	0,04

On observe que les calculs et les résultats expérimentaux comportent des espèces similaires : le dioxyde de carbone CO_2, le méthane CH_4, le monoxyde de carbone CO, le dihydrogène H_2, le méthanol CH_3OH, l'éther de diméthyle CH_3OCH_3, et le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$.
En revanche, le formaldéhyde CH_2O et l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ sont des espèces prédites par les simulations mais non détectées expérimentalement.

Le mécanisme cinétique détaillé ne permet pas de reproduire les résultats présentés dans le chapitre précédent. Aucune dégradation du DMC n'a lieu numériquement en dessous de 650 K (377°C) pour 1 atm alors que sa dégradation a été observée dès 180°C dans nos essais. En revanche, les espèces majoritaires observées lorsqu'une dégradation a lieu sont les mêmes dans les deux cas. Le mécanisme réactionnel n'est donc pas capable de prédire quantitativement les cinétiques expérimentales obtenues à basse température. Cela est probablement dû au fait que les mécanismes développés pour la pyrolyse et la combustion sont valides à plus haute température. Une réévaluation du mécanisme à basse température devrait donc être envisagée. C'est actuellement ce qui fait l'objet de nombreuses recherches, notamment dans le domaine des flammes froides. Cette réévaluation sort évidemment des champs d'application de cette thèse.

4. Etude de sécurité

4.1 Données de la littérature

Les espèces gazeuses constituant l'émanation de la cellule commerciale lors d'un test abusif de surcharge normée avec comportement typique ont été identifiées et quantifiées dans la 1ère partie de ce manuscrit. Le tableau VI-5 dresse le récapitulatif du volume de chaque espèce gazeuse issue de ce déconfinement. Le volume est de 1643,0

mL. Dans un premier temps, afin d'évaluer le risque sécuritaire du mélange final, les paramètres d'inflammabilité des espèces le composant ont été recherchés, ils sont listés dans le tableau VI-5.

Tableau VI–5 : Paramètres de sécurité des espèces gazeuses relâchées par la cellule d'étude selon *[INRS], [IPCS], [GESTIS]. F+ : extrêmement inflammable, F : facilement inflammable, T+ : très toxique, T : toxique, C : corrosif, N.D : non disponible dans la littérature.*
**** : Quantification sur 22500 s après le début de l'essai avec le montage continu sur 2 essais typiques (essais 7 et 8). * : Quantification sur 7200 s après le début de l'essai avec le montage statique sur 3 essais typiques (essais 1, 2 et 3).***

Espèce gazeuse	Volume dégagé par la cellule (mL dans les STP à 20°C)	Proportion dans l'émanation totale (%)	LII en %vol dans l'air	Risques principaux liés	
				Inflammabilité	Toxicité
*DMC	688,0 ± 3,4	41,9	4,2	F	
*CO_2	302,7 ± 9,3	18,4	Aucune		
*EMC	287,0 ± 0,6	17,5	N.D	F	
*H_2	150,3 ± 4,7	9,1	4	F+	
*C_2H_4	64,0 ± 9,0	3,9	2,7	F+	
*CO	31,7 ± 2,2	1,9	12,5	F+	T
*C_2H_5F	29,5 ± 3,3	1,8	3,5	F+	
*CH_3OCH_3	20,0 ± 2,5	1,2	N.D	F+	
*$CH_3OC(=O)H$	12,5 ± 1,3	0,8	5,0	F	
*CH_4	9,7 ± 1,6	0,6	5	F+	
*C_2H_5OH	6,8 ± 1,3	0,4	3,3	F	
*CH_3F	5,8 ± 0,9	0,4	N.D	F+	
*C_2H_6	4,1 ± 0,6	0,2	2,4	F+	
*PF_3	2,7 ± 0,7	0,2	Aucune		T+
*C_3H_6	2,0 ± 0,2	0,1	1,8	F+	
*CH_3OH	1,8 ± 0,2	0,1	6,7	F	T
*Autres	2,3 ± 1,4	0,1			
*HF (minimal)	22,1 ± 7,1	1,3	Aucune		T+/C
Somme	1643,0 ± 50,3	100,0			

Le tableau VI-5 montre que la toxicité de l'émanation est essentiellement liée à la production d'acide fluorhydrique HF, du trifluorure de phosphore PF_3, du monoxyde de carbone CO et du méthanol CH_3OH. Si l'exposition à ce mélange est très longue et si

plusieurs cellules entrent en emballement thermique, ce facteur peut représenter un danger majeur pour les utilisateurs, particulièrement en milieu clos. Les espèces acides (comme l'acide fluorhydrique HF) sont également corrosives ce qui peut endommager le matériel.

Une grande partie des espèces composant le mélange final, notamment le DMC et l'EMC, sont inflammables. Plusieurs conditions sont nécessaires pour avoir existence d'une flamme :

- Disposer d'un mélange combustible/comburant.
- Le combustible de ce mélange doit être présent dans des concentrations adéquates comprises dans l'intervalle d'inflammabilité de celui-ci. En effet, il existe une proportion minimale (LII : limite inférieure d'inflammabilité) et une proportion maximale (LSI : limite supérieure d'inflammabilité), propre à chaque combustible, délimitant une gamme où le mélange peut s'enflammer. Ces grandeurs dépendent du mélange réactif, de la pression et de la température considérés ; elles sont déterminées expérimentalement.
- Fournir une énergie suffisante, supérieure à l'énergie minimale d'inflammation, afin d'initier la combustion. Cette énergie dépend de la pression, de la composition et de la température du mélange initial.

Le mélange final présente donc un risque majeur d'inflammation selon la teneur en oxygène dans lequel il est présent. En effet, s'il y a présence d'une flamme ou d'un point suffisamment chaud dans le voisinage direct de la cellule, le mélange pourra s'enflammer ou détoner. Ce risque est accru si la cellule est placée dans un milieu confiné. Une étude de la combustion du mélange est nécessaire pour déterminer les conditions dans lesquelles ce mélange peut s'enflammer ou non.

4.2. Etude numérique de la combustion du mélange gazeux issu du déconfinement de la cellule Li-ion d'étude

Dans la partie précédente, nous avons montré que la cellule Li-ion d'étude émet des solvants volatils (DMC et EMC) inflammables et des gaz inflammables tels que le dihydrogène H_2 et le monoxyde de carbone CO lors de tests abusifs de surcharge. Dans cette partie, les propriétés thermochimiques et les propriétés de combustion des espèces gazeuses relâchées par la cellule sont étudiées afin de déterminer si elles sont susceptibles de s'enflammer et de brûler. C'est dans ce but qu'une étude numérique de la combustion des espèces gazeuses de déconfinement de la cellule Li-ion d'étude a été réalisée. La composition du mélange gazeux initial a été déterminée à partir du tableau VI-5 en considérant uniquement les espèces de type $C_xH_yO_z$. A notre connaissance, il n'existe pas de mécanisme réactionnel de combustion de l'EMC dans la littérature, nous considérons donc, en première approximation, que les vapeurs de solvants sont uniquement constituées de DMC. Le mélange considéré dans cette partie est, par conséquent, composé de : 64% de DMC ; 19,8% de CO_2 ; 9,8% de H_2 ; 4,2% de C_2H_4 et 2,2% de CO. Dans le but de décrire la chimie de combustion avec un mécanisme réactionnel détaillé, les calculs ont été réalisés avec les codes Chemical Workbench *[CWB]* et CHEMKIN-II *[Kee, 1989]*. Parmi les mécanismes réactionnels décrivant la combustion du DMC disponibles dans la littérature nous avons choisi celui de Sun et al. *[Sun, 2016]*. En effet, nous avons réalisé une campagne de mesures de vitesses de flammes en bombe sphérique à ICARE (les résultats sont présentés dans l'annexe 1 de ce chapitre) et nous avons montré que le mécanisme de Sun et al. *[Sun, 2016]* est le plus performant.

L'étude de Harris et al. *[Harris, 2009]*, consacrée aux risques d'inflammation des

batteries Li-ion, suggère que pour déterminer, d'un point de vue énergétique, comment les espèces gazeuses vont brûler, il faut utiliser les paramètres de combustion et thermochimiques suivants :

- la température adiabatique de flamme, représentant la température théorique de la flamme atteinte par le mélange dans des conditions adiabatiques et isobares ;
- la vitesse de flamme laminaire ;
- le taux de dégagement de chaleur (ou HRR en anglais pour Heat Release Rate), correspondant à une quantité de chaleur dégagée par une flamme dans un volume et un laps de temps définis.

Les résultats obtenus avec l'étude du mélange gazeux issu du déconfinement de la cellule Li-ion d'étude ont été comparés systématiquement avec ceux obtenus dans le cas d'une émanation constituée uniquement de DMC dans le but d'établir si la quantité de dioxyde de carbone CO_2 relâchée par la cellule d'étude est suffisante pour empêcher la combustion des espèces gazeuses de déconfinement. Les valeurs de richesses utilisées dans cette étude sont les mêmes que celles utilisées dans l'étude de Sun et al. *[Sun, 2016]* ($\Phi_{DMC} = 0{,}5$, 1 et 2), elles ont été déterminées à partir de l'équation (R.VI.1) de combustion du DMC (air de composition 21% de dioxygène O_2 et 79% de diazote N_2).

$$C_3H_6O_3\ (DMC) + 3\ O_2 + 11{,}28\ N_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 3\ H_2O + 11{,}28\ N_2 \quad (R.VI.1)$$

Les richesses 0,5 et 2 sont, respectivement, proches des valeurs limites d'inflammabilité inférieure LII et supérieure LSI du DMC.

Le tableau VI-6 présente les valeurs correspondantes de fractions molaires des espèces aux différentes richesses d'étude.

Tableau VI–6 : Fractions molaires des espèces composant les mélanges initiaux d'étude

		DMC	O_2	N_2	CO_2	H_2	C_2H_4	CO
Φ_{DMC}=0,5	*DMC*	0,0338	0,2030	0,7632				
	Mélange gazeux	0,0319	0,1996	0,7505	0,0099	0,0049	0,0021	0,0011
Φ_{DMC}=1	*DMC*	0,0654	0,1963	0,7382				
	Mélange gazeux	0,0608	0,1901	0,7148	0,0188	0,0093	0,0040	0,0021
Φ_{DMC}=2	*DMC*	0,1229	0,1843	0,6929				
	Mélange gazeux	0,1111	0,1736	0,6528	0,0344	0,0170	0,0073	0,0039

Les calculs de température adiabatique de flamme et de vitesse de flamme laminaire, calculées en conditions adiabatique et isobare, ont été réalisés pour une gamme de température initiale T_0 de 300 à 600 K (27 à 327°C) et pour 3 conditions initiales de pression : 1, 5 et 10 atm. Cette gamme de température correspond à la gamme de température supposée atteinte pendant le test de surcharge. La gamme de pression représente les pressions pouvant être atteintes dans un environnement d'application de la batterie, car le phénomène de surpression peut se produire quand l'émission des espèces gazeuses a lieu dans un environnement confiné. Les résultats des calculs de la température adiabatique de flamme (T_{ad}) sont donnés dans le tableau VI-7. Dans ce tableau, la pression initiale n'est pas mentionnée car entre 300 et 600 K, la pression n'a pas d'influence sur la température adiabatique de flamme. Cela s'explique par le fait que la composition des gaz brûlés ne varie pas en fonction de la pression. Ainsi, le calcul de la température adiabatique est le même, à température initiale constante, quelle que soit la pression. La température adiabatique est celle qui annule le bilan thermique du système, décrit comme le produit des quantités de matière de chaque espèce présente dans les gaz brûlés par la capacité calorifique molaire correspondante.

Tableau VI–7 : Température adiabatique de flamme du mélange gazeux et du DMC pur pour trois cas de richesses et 4 conditions de température.

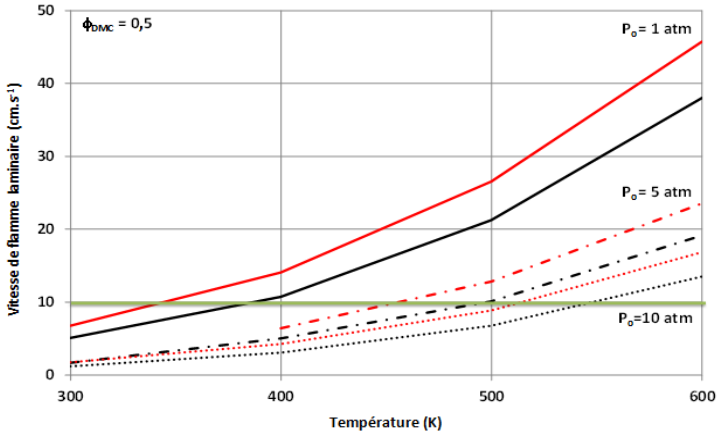
	T_{ad} (K) du mélange gazeux			*T_{ad} (K) du* DMC		
Température initiale T_0 (K)	Φ_{DMC}=0,5	Φ_{DMC}=1	Φ_{DMC}=2	Φ_{DMC}=0,5	Φ_{DMC}=1	Φ_{DMC}=2
300	1561	2176	1527	*1599*	*2185*	*1518*
400	1638	2227	1596	*1668*	*2233*	*1596*
500	1717	2276	1671	*1742*	*2280*	*1676*
600	1798	2323	1749	*1820*	*2326*	*1757*

Comme attendu, quel que soit le cas, la température adiabatique de flamme augmente avec la température initiale. La température adiabatique de flamme atteinte par le DMC pur est légèrement supérieure à celle atteinte par le mélange gazeux issu du déconfinement de la cellule d'étude dans tous les cas sauf pour $T_0 = 300K$ et $\Phi_{DMC} = 2$. La température adiabatique de flamme est obtenue en ne considérant aucune perte de chaleur, c'est donc une valeur théorique. A partir de ce résultat, comme l'ont mentionné Harris et al. *[Harris, 2009],* on peut déduire que plus la température adiabatique de flamme est élevée, plus le taux de chaleur dégagée va être brusque.

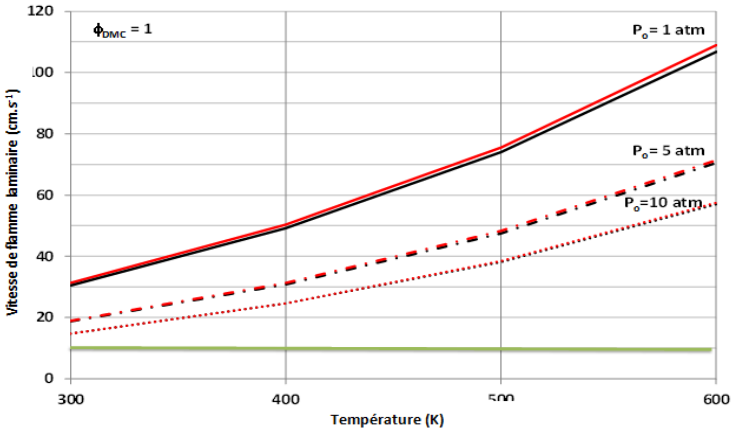
La vitesse fondamentale de flamme laminaire est un paramètre de combustion global qui, dans le cas d'une flamme plane, correspond à la vitesse de consommation des réactifs. Il s'agit d'une grandeur caractéristique du mélange combustible, se définissant comme la vitesse d'une flamme plane se propageant librement dans un mélange combustible homogène. C'est une grandeur essentielle à la validation des mécanismes réactionnels et à la modélisation de la combustion turbulente (voir annexe 1). Elle contient en effet un grand nombre d'informations sur la réactivité et la diffusivité du mélange combustible. Elle dépend des conditions thermodynamiques, en termes de pression et de température, du milieu. Une vitesse trop faible indique que la flamme ne

va pas se propager et va s'éteindre. La limite inférieure est de l'ordre de 5 à 10 cm.s^{-1}. La figure VI-6 montre les vitesses fondamentales de flammes laminaires calculées avec le code CWB et le mécanisme réactionnel de Sun et al. *[Sun, 2016]* pour toutes les conditions étudiées dans le cas des flammes DMC/air et mélange gazeux/air (T_0 = 300 à 600 K, P_0 = 1, 5 et 10 atm et Φ_{DMC} = 0,5 – 1 – 2).

a)



b)



c)

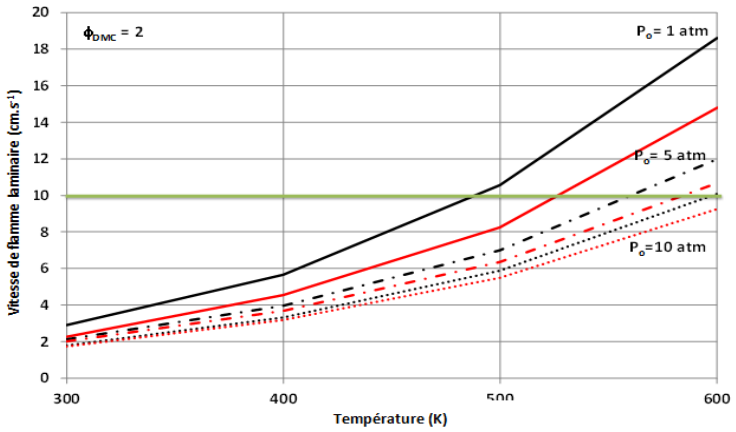


Figure VI–6 : Vitesses de flamme laminaires calculées avec le code CWB avec le mécanisme de Sun et al. pour des flammes de DMC/air (en rouge) et de mélange gazeux/air (en noir) pour les conditions suivantes : a) pauvre (Φ_{DMC}= 0,5) ; b) stœchiométriques (Φ_{DMC}= 1) ; et c) riche (Φ_{DMC}= 2) en fonction de la température initiale (T_0 = 300 à 600 K) et pour P_0 = 1 atm (ligne continue), P_0 = 5 atm (tirets) P_0 = 10 atm (ligne en pointillée). La ligne verte montre la limite inférieure de vitesse de flamme laminaire (10 cm.s^{-1}).

La figure VI-6 montre que pour les mélanges pauvres et stœchiométriques, quelle que soit la pression initiale, les vitesses des flammes DMC/air sont plus grandes que celles du mélange gazeux/air. L'inverse se produit pour le mélange riche.

Le tableau VI-8 résume les conditions pour lesquelles la vitesse de flamme laminaire est supérieure à 10 cm.s^{-1}.

Tableau VI-8 : Conditions de pression initiale P_0, de richesse et de température initiale T_0 pour lesquelles la vitesse de flamme laminaire S_L^0 est supérieure à 10 cm.s^{-1} (en orange). Le coin supérieur gauche d'une case fait référence à un mélange de DMC-air tandis que le coin inférieur gauche d'une case fait référence à un mélange émanation de la cellule-air.

DMC/Mélange gazeux		To (K)			
Po (atm)	ϕ_{DMC}	300	400	500	600
1	0.5				
	1				
	2				
5	0.5				
	1				
	2				
10	0.5				
	1				
	2				

$S_L° > 10$ cm.s^{-1}

$S_L° < 10$ cm.s^{-1}

Dans les conditions stœchiométriques, les vitesses fondamentales de flammes laminaires sont supérieures à 10 cm.s^{-1} dans tous les cas présentés. Dans les conditions pauvres (Φ_{DMC}=0,5), les vitesses de flammes laminaires sont supérieures à 10 cm.s^{-1} lorsque : $T_0 \geq 400$ K à P_0=1 atm; $T_0 \geq 500$ K à $P_0 = 5$ atm, et $T_0 \geq 600$ K à $P_0 = 10$ atm. Dans les conditions riches (Φ_{DMC}=2), les vitesses de flammes laminaires sont supérieures à 10 cm.s^{-1} lorsque : $T_0 \geq 500$ K à P_0=1 atm pour le mélange DMC-air et $T_0 \geq 600$ K à P_0=1 atm pour le mélange gazeux de la cellule-air; et $T_0 > 600$ K à P_0=5 et 10 atm. Parmi les différentes conditions exposées dans le tableau VI-8, il n'en existe qu'une pour laquelle on note une différence dans la vitesse de la flamme (condition Φ_{DMC}=2, T_0=500K et P=1 atm). Le CO_2 présent dans l'émanation gazeuse de la cellule ne semble donc pas influencer les conditions pour lesquelles la vitesse de flamme laminaire est supérieure à 10 cm.s^{-1}. En considérant que l'émanation des espèces gazeuses se produit à pression atmosphérique, cela implique que si une flamme naît, elle pourra se propager dans la majorité des cas étudiés.

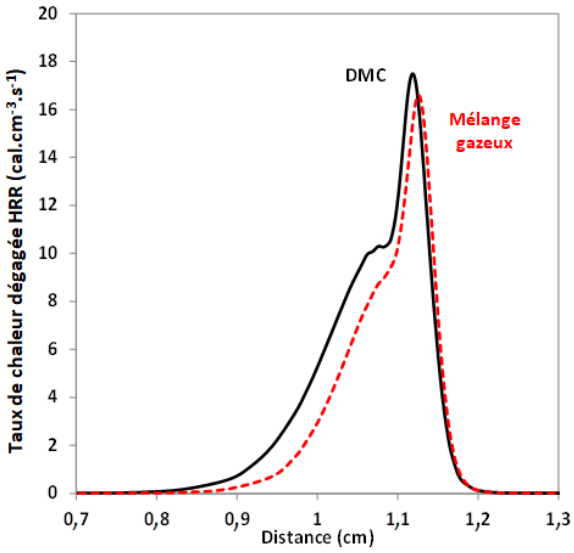
Enfin, le paramètre de taux de chaleur dégagée (HRR) a été calculé. Harris et al. *[Harris, 2009]* ont montré que c'est un paramètre utile pour évaluer si la flamme d'une cellule peut initier la combustion d'une cellule voisine. Comme montré précédemment par ces auteurs, le HRR en $cal.cm^{-3}s^{-1}$ a été estimé dans le cas d'une flamme de diffusion *[Glaude, 2005]*. Une flamme de diffusion peut simuler l'éjection d'espèces gazeuses d'une cellule lorsque le mélange inflammable rencontre le comburant (air). Les calculs ont été réalisés avec le code OPPDIF *[Lutz, 1997]* de la suite CHEMKIN-II. OPPDIF permet de modéliser des brûleurs à jets opposés. Initialement développé pour simuler des flammes à contre-courants non prélémangées (de diffusion1), il permet également de simuler des flammes à contre-courants prémélangées. Dans tous les cas, les profils de fractions molaires des espèces intervenant dans le mécanisme cinétique, les profils de température et les profils de vitesse en fonction de la distance entre les brûleurs sont calculés. Le code nécessite des données cinétiques, thermodynamiques et de transport. Il est possible de calculer un profil de température dans le cas d'une hypothèse d'adiabaticité ou d'imposer un profil de température.

Afin de comparer nos résultats avec ceux de Harris et al. *[Harris, 2009]*, nous avons utilisé le mécanisme réactionnel de Glaude et al. *[Glaude, 2005]* et les mêmes conditions que celles utilisées par Glaude et al. dans son étude, à savoir :

- une vitesse d'entrée du combustible et du comburant de 10 $cm.s^{-1}$ et température d'entrée de 315K (42°C) ;
- un mélange initial de combustible composé de 8% de combustible et de 92% de N_2 ;
- un mélange initial de comburant composé de 39% de O_2 et de 61% de N_2 ;
- une distance de 2 cm entre les 2 brûleurs.

Dans les calculs, le modèle de diffusion dit du mélange (MIX) couplé à l'effet Soret (apparition de gradients de fractions molaires dans un mélange soumis à un gradient de température) a été utilisé et l'équation d'énergie a été résolue. La figure VI-7 montre les prédictions du profil de taux de chaleur dégagée HRR avec les prédictions des profils de température pour les flammes de DMC et du mélange gazeux issu de la cellule. Les HRR calculés dans le cas de la flamme de DMC et du mélange gazeux sont similaires (le HRR maximum est d'environ 17,5 cal.s^{-1}.cm^{-3} pour la flamme du DMC et 16,6 cal.s^{-1}.cm^{-3} pour la flamme du mélange gazeux) alors que les profils de température sont légèrement différents, plus faible dans le cas du mélange gazeux (la température maximale est respectivement d'environ 1600 K pour la flamme de DMC et d'environ 1420 K pour la flamme du mélange gazeux).

a)



b)

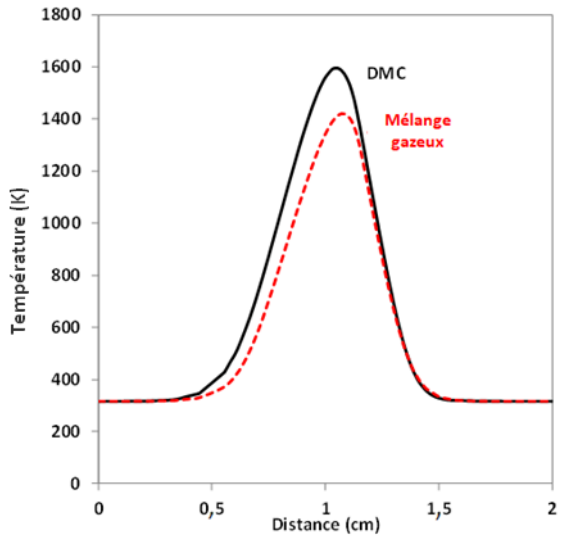


Figure VI-7 : a) Taux de chaleur dégagée HRR et b) Température. Les profils sont donnés en fonction de la flamme de diffusion de DMC/air (ligne continue noire) et du mélange gazeux/air (ligne rouge en pointillé).

Les résultats sont en accord avec l'étude de Harris et al. *[Harris, 2009]* et montrent que le HRR, comme conclu par les auteurs, est un paramètre utile pour comparer la capacité d'un solvant à initier une flamme dans les cellules voisines. Les résultats présentés ici montrent que les gaz relâchés pendant la surcharge, malgré la présence de dioxyde de carbone CO_2, ont le même HRR qu'une flamme de DMC. Comme l'ont mentionné Harris et al. *[Harris, 2009]*, même si les solvants de type carbonate comme le DMC possèdent un HRR plus faible que des hydrocarbures analogues, la chaleur dégagée par une flamme de DMC peut être suffisante pour initier l'inflammation des cellules voisines. Dans notre cas, on a montré que la quantité de CO_2 présente dans le mélange gazeux de la cellule d'étude abusée par les tests de surcharge n'est pas suffisante pour empêcher l'inflammabilité. La présence de CO_2 est probablement contrebalancée par celle des gaz inflammables tel que le dihydrogène H_2. Le mélange gazeux peut donc facilement s'enflammer et dégager de la chaleur qui peut initier la naissance d'une flamme dans une cellule voisine. Comme l'ont souligné Harris et al.

[Harris, 2009], une étude fondamentale de combustion est requise pour étudier l'inflammabilité du mélange gazeux. L'étude réalisée ici est une étude numérique et il serait nécessaire d'effectuer des mesures d'inflammabilité, afin d'alimenter les bases de données expérimentales et numériques relatives aux compositions d'électrolyte.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons évalué l'apport possible de la modélisation, fondée sur la cinétique chimique, à l'investigation des mécanismes réactionnels de dégradation d'une batterie Li-ion.

Après avoir listé les mécanismes réactionnels disponibles dans la littérature, nous avons étudié numériquement la dégradation thermique du DMC. Des calculs thermodynamiques et cinétiques ont été réalisés, notamment pour être comparés aux résultats obtenus dans le chapitre précédent. Malheureusement, nous avons montré que les mécanismes réactionnels disponibles actuellement dans les domaines de la pyrolyse ou de la combustion ne permettaient pas de décrire la décomposition du DMC à basse température. Nous n'avons donc pas pu établir un modèle capable d'être extrapolé à des conditions proches de celles rencontrées dans nos essais de dégradation thermique.

Nous avons ensuite effectué une étude sécuritaire grâce à l'étude numérique de combustion du mélange gazeux issu du déconfinement de la cellule Li-ion d'étude. La vitesse fondamentale de flamme, la température adiabatique de flamme et le taux de chaleur dégagée par une flamme DMC/air et mélange gazeux/air ont été comparés. Il a été montré que la quantité de CO_2 présente dans le mélange gazeux n'est pas suffisante pour empêcher l'inflammabilité. Le risque d'inflammabilité est donc confirmé.

Références

[Bardin, 2013] : M.E. Bardin, E.V. Ivanov, E.J.K. Nilsson, V.A. Vinokurov, A.A. Konnov, *Laminar Burning Velocities of Dimethyl Carbonate with Air*, Energy Fuels, 27, (2013), 5513 – 5517.

[Burke, 2009] : M.P. Burke, Z. Chen, Y. Ju, F.L. Dryer, *Effect of cylindrical confinement on the determination of laminar flame speeds using outwardly propagating flames*, Combustion and Flame, 156, 4 (2009), 771-779.

[Cheng, 2015] : Z. Cheng , *On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: methane/air at normal temperature and pressure*, Combustion and Flame, 162, (2015), 2442–2453 .

[Cheung, 2011] : C. Cheung, R. Zhu, Z. Huang, *Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with diesel–dimethyl carbonate blends,* Science of the Total Environment, 409, (2011), 523 – 529.

[Clavin, 1982] : P. Clavin, F.A. Williams, *Effects of molecular-diffusion and of thermal expansion on the structure and dynamics of premixed flames in turbulent flows of large-scale and low intensity*, Journal of Fluid Mechanics, 116, (1982), 251- 282.

[Clavin, 1985] : P. Clavin , *Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows*, Progress in Energy and Combustion Science, 11, 1, (1985), 1-59.

[Coudoro, 2012] : K. Coudoro, *Etude expérimentale et modélisation de la propagation de flamme en milieu confiné ou semi-confiné,* Thèse, Université d'Orléans, (2012).

[CWB] : Kintech Laboratory, *Chemical Workbench*, http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/.

[Egolfopoulos, 2014] : F.N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qie, *Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry*, Progress in Energy and Combustion Science, 43, (2014), 36-67.

[Eschenbach, 1958] : R.C. Eschenbach , J.T. Agnew ,*Use of the constant volume bomb technique for measuring burning velocity*, Combustion and Flame, 2 (1958), 273–285.

[Fitzgibbon, 1999] : A. Fitzgibbon, M. Pilu, R.B. Fisher, *Direct least square fitting of ellipses,* IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 21, 5, (1999), 476-480.

[Galmiche, 2014] : B. Galmiche, *Caractérisation expérimentale des flammes laminaires et turbulentes en expansion*, Thèse, Université d'Orléans, (2014).

[GESTIS] : GESTIS Substance Database, *Information system on hazardous substances of the German Social Accident Insurance,* http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp.

[Glaude, 2005] : P. Glaude, W. Pitz, M. Thomson, *Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame*, Proceedings of the Combustion Institute, 30, (2005), 1111 - 1118.

[Goulier, 2016] : J. Goulier, K. Bizon, N. Chaumeix, N. Meynet, G. Continillo, *Numerical Assessment of Accurate Measurements of Laminar Flame Speed,* AIP Conference Proceedings, 1790, 110006, (2016).

[Harris, 2009] : S.J. Harris, A. Timmons, W.J. Pitz, *A combustion chemistry analysis of carbonate solvents used in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 193, (2009), 855-858.

[Hu, 2015] : E. Hu, Y. Chen, Z. Zhang, L. Pan, Q. Li, Y. Cheng, Z. Huang, *Experimental and kinetic study on ignition delay times of dimethyl carbonate at high temperature*. Fuel, 140, (2015), 626 - 632.

[INRS] : J.M. Petit, J.L. Poyard, Les *mélanges explosifs 1. Gaz et vapeurs*, Rapport INRS, ED 911, (2004).

[IPCS] : International Program on Chemical Safety, *Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, http://www.who.int/ipcs/publications/icsc/fr.*

[Karlovitz, 1953] : B. Karlovitz, D. W. Denniston, D. H. Knapschaefer, F. E. Wells, *Studies on Turbulent flames*, Symposium of Combustion, 4, 1, (1953), 613–620.

[Kee, 1989] : R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Report No. SAND89-8009B, Sandia National Laboratories, (1989).

[Kelley, 2009] : A.P. Kelley, C.K. Law, *Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames,* Combustion and Flame 156, (2009), 1844-1851.

[Lefebvre, 2017] : A. Lefebvre, *Analyses théorique, numérique et expérimentale de la détermination de la vitesse de combustion laminaire à partir de flammes en expansion sphériques*, Thèse, Université d'Orléans, (2017).

[Lutz, 1997] : E. Lutz, R.J. Kee, J.F. Grcar, F.M. Rupley, *OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-flow Diffusion Flames*, Sandia National Laboratories, (1997).

[Markstein, 1964] : G. H. Markstein, *Non steady flame propagation,* Advisory Group for Aeronautical Research and Development, North Atlantic Treaty Organization by Pergamon Press, Oxford, (1964).

[Matalon, 1982] : M. Matalon, B.J. Matkowsky , *Flames as gas dynamic discontinuities*, Journal of Fluid Mechanics, 124, (1982), 239-259.

[Mével, 2009] : R. Mével, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, C.E. Paillard, "*Flame speed measurement in H_2-N_2O-Ar mixtures*", Proceeding of the European Combustion Meeting, Vienna, 4, (2009).

[NASA] : B.J. McBride, S. Gordon, M.A. Reno, *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species,* NASA Technical Memorandum 4513, (1993)

[Natively, 2016] : D. Nativel, M. Pelucchi, A. Frassoldati, A. Comandini, A. Cuoci, E. Ranzi, N. Chaumeix, T. Faravelli, *Laminar flame speeds of pentanol isomers: An experimental and modeling study,* Combustion and Flame, 166, (2016), 1-18.

[Ronney, 1989] : P.D. Ronney, G.I. Sivashinsky, *A theoretical study of propagation and extinction of nonsteady spherical flame fronts,* Journal of Applied Mathematics, 49, 4, (1989), 1029-1046.

[Sabard, 2013] : J. Sabard, N. Chaumeix, A. Bentaib, *Hydrogen explosion in ITER: Effect of oxygen content on flame propagation of $H_2/O_2/N_2$ mixtures*, Fusion Engineering and Design, 88, (2013), 2669-2673.

[Santner, 2014] : J. Santner , F.M. Haas , Y. Ju , F.L. Dryer , *Uncertainties in interpretation of high pressure spherical flame propagation rates due to thermal radiation*, Combustion and Flame, 161, (2014), 147–153 .

[Sinha, 2004] : A. Sinha, M.J. Thomson, *The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C3 oxygenanted hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures*. Combustion and Flame, *136*, (2014), 548 - 556.

[Sun, 2016] : W. Sun, B. Yang, N. Hansen, C.K. Westbrook, F. Zhang, G. Wang, K. Moshammer, C.K. Law, *An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion*, Combustion and Flame, 164, (2016), 224–238.

[Williams, 1975] : F. A. Williams, *A review of some theretical considerations of turbulent flame structure*, Agard Conference Procedings, *164*, (1975).

[Yu, 2014] : H. Yu , W. Han , J. Santner , X. Gou , C.H. Sohn , Y. Ju , Z. Chen , *Radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measured from propagating spherical flames*, Combustion and Flame, 161, (2014), 2815–2824 .

[Zhang, 2010] : X. Zhang, J. Zuo, C. Jian, *Experimental Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Ethyl Methyl Carbonate + Methanol, + Ethanol, + Dimethyl Carbonate, or + Diethyl Carbonate at 101.3 kPa*, Journal of Chemical & Engineering data, 55, (2010), 4896–4902.

Conclusion générale

Avec l'émergence des énergies renouvelables et des applications électriques mobiles, le stockage de l'énergie électrique est devenu un enjeu majeur dans notre société. Actuellement, la technologie lithium-ion est la plus utilisée dans notre quotidien pour répondre à ce besoin de stockage car elle possède la meilleure combinaison entre énergie spécifique et puissance spécifique. Malheureusement, plusieurs accidents, pouvant conduire à des conséquences importantes envers les utilisateurs et la filière industrielle, ont été recensés. Assurer la sécurité des batteries est donc un enjeu important. Dans cette optique, des tests abusifs de nature mécanique, électrique ou thermique sont pratiqués pour attester de la conformité des batteries et mieux comprendre leur réactivité. Ces études permettent d'améliorer la sécurité des batteries Li-ion et de prévenir des accidents, mais des efforts de recherche restent encore à fournir dans ce domaine. Cette thèse s'inscrit dans cette thématique. Elle vise à comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une rupture de confinement d'une batterie Li-ion soumise à une situation abusive. Afin de répondre à cet objectif, deux études complémentaires ont été menées : i) des essais abusifs globaux réalisés sur des cellules Li-ion couplés à l'analyse des gaz émis par la cellule (décrits dans la 1ère partie de ce manuscrit), et ii) des essais par partie de dégradation des solvants de l'électrolyte dans le but d'apporter des éléments de réponse pour la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu (décrits dans la 2ème partie du manuscrit).

S'agissant de la 1ère partie de cette thèse, elle s'est organisée comme suit. D'abord, une étude bibliographique a été réalisée afin, d'une part, de choisir la nature de la cellule Li-ion, et, d'autre part, de valider le choix initial du type d'essai abusif à appliquer..

Cette revue de la littérature a conforté notre choix d'effectuer des tests de surcharge avec analyse de gaz sur une cellule commerciale de type $LiFePO_4$, réputée sécuritaire car c'est la cathode commerciale la plus stable thermiquement. Puis, deux types de montages complémentaires ont été mis au point pour analyser la totalité de l'émanation gazeuse relâchée par la cellule lors de la surcharge. Le premier montage, dit statique, a permis de quantifier les gaz, hors vapeurs de solvant, émanant de la cellule. Les principaux résultats obtenus, sont les suivants :

- la production gazeuse de la cellule, lorsqu'elle suit le même comportement thermo-électrique, est répétable ;

- le volume de gaz émis par la cellule a été quantifié, il est de 645,8 ± 37,1mL (hors HF et vapeurs de solvants) ;

- cette émanation gazeuse est constituée quasiment pour moitié de dioxyde de carbone CO_2, le reste étant composé essentiellement de dihydrogène H_2, d'éthylène C_2H_4, de monoxyde de carbone CO, de fluoroéthane C_2H_5F et d'éther diméthylique CH_3OCH_3.

Le second montage, dit continu, a permis de compléter l'analyse obtenue avec le montage statique, en quantifiant les vapeurs de solvants volatils DMC et EMC. En outre, l'analyse en fonction du temps nous a conduit à émettre des hypothèses sur l'origine de la formation des gaz, en particulier le dioxyde de carbone CO_2, l'éthylène C_2H_4, le monoxyde de carbone CO, l'éther diméthylique CH_3OCH_3, le formiate de méthyle $CH_3OC(=O)H$, le méthane CH_4 et l'acide fluorhydrique HF. Les principaux résultats obtenus avec ce second montage sont les suivants :

- le volume moyen de carbonate de diméthyle DMC émis, sous forme de vapeur, est de 688 mL, celui de carbonate d'éthyle méthyle EMC est de 287 mL ;

- le suivi de l'acide fluorhydrique HF montre que ce gaz est produit jusqu'à l'arrêt de l'acquisition du moyen d'analyse du montage continu. Le volume d'acide fluorhydrique HF gazeux produit pendant ce laps de temps (environ 6 h) est de 22,1 mL ;

- la totalité du volume des espèces gazeuses émises par la cellule d'étude lors des essais de surcharge avec comportement thermo-électrique type est donc de 1643,0 ± 50,3 mL.

Globalement, l'étude expérimentale que nous avons mise en œuvre nous a permis de déterminer que :

- l'émanation gazeuse est constituée essentiellement de solvants volatils de nature inflammable (59%) ;
- la perte de masse totale de la cellule moyenne lors des essais de surcharge avec comportement thermo-électrique typique est de 6,5 g ;
- les espèces gazeuses émises représentent 70% de cette perte de masse, les 30% restant sont supposés être constitués du liquide non volatil parsemé de particules solides restant dans l'enceinte d'essai à la fin de celui-ci.

La détection des gaz en continu dans l'essai de surcharge a montré que l'émanation gazeuse s'effectuait en 3 étapes. La première intervient lors de la montée en température de la cellule dans la plage de température de surface de 25 à 110°C et lorsque le courant de surcharge circule encore au sein de la cellule. La seconde comprend la quasi-totalité du volume de l'émanation gazeuse, elle se produit à courant nul et dans la plage de température de surface de la cellule maximale (110 - 144°C). La troisième correspond à la production d'acide fluorhydrique HF et à l'arrêt de la production des autres gaz (hormis des vapeurs de solvants). La production de gaz observée lors de la surcharge de la cellule Li-ion d'étude est donc supposée être

principalement corrélée à l'augmentation de la température en son sein. Le mécanisme à l'origine de la production d'acide fluorhydrique HF a été jugé indépendant du mécanisme de production des autres gaz car la détection du HF est observée à partir du moment où la production des autres gaz est arrêtée. En outre, sa production est continue et stable en fonction du temps, elle n'est donc pas influencée par le comportement thermo-électrique de la cellule. A partir de ces observations, nous avons émis l'hypothèse que l'arrêt du flux de gaz sortant de la cellule permet à l'air ambiant humide de rentrer au sein de la cellule et de réagir avec le sel de lithium de l'électrolyte contribuant ainsi à la formation de l'acide fluorhydrique HF.

L'émanation gazeuse émise par la cellule d'étude lors des essais de surcharge a été comparée avec les résultats de la littérature des essais abusifs avec analyse de gaz sur des cellules Li-ion. Nous avons observé que la nature des gaz émis dans les autres tests de surcharge est identique mais que leurs proportions et quantités diffèrent sensiblement d'un essai à un autre. Nous avons comparé nos résultats avec des tests abusifs thermiques en atmosphère inerte sur des cellules Li-ion à différents états de charge comportant une cathode et un électrolyte similaires à celui de notre cellule d'étude. Il a été observé que la cathode et l'état de charge de la cellule influencent la température atteinte lors du phénomène d'emballement thermique de la cellule, typique dans les essais de surcharge. La nature et la proportion des différents gaz retrouvés dans ces essais sont similaires à ceux observés dans nos essais de surcharge. Cette observation confirme que la contribution de la dégradation thermique en atmosphère inerte est un paramètre important dans la création de gaz dans les essais de surcharge pratiqués sur la cellule Li-ion d'étude.

La seconde partie de ce manuscrit a été consacrée à la réalisation d'essais par partie pour la compréhension des mécanismes réactionnels responsables de la création de gaz

au sein de la cellule. Dans ce but, la cellule a été décomposée en ses constituants afin de découpler les phénomènes responsables de la création de gaz. L'examen de la littérature existante permet de recenser les réactions chimiques principales pouvant contribuer à la formation d'espèces en phase gazeuse à partir des éléments constitutifs d'une cellule Li-ion soumise à des conditions abusives. Cette revue de la littérature a montré que l'anode de graphite et la cathode $LiFePO_4$ sont thermiquement stables aux températures présumées atteintes dans les essais de surcharge et ne contribuent donc pas à la production d'espèces gazeuses. Cela a permis de cibler la dégradation thermique de l'électrolyte comme potentiel responsable de la création de gaz. Une analyse bibliographique des études portant sur la dégradation thermique des solvants et/ou des électrolytes avec analyse de gaz a ensuite été effectuée. Nous avons constaté que ces études sont peu nombreuses et que les résultats ne sont pas concordants quant à la dégradation thermique des solvants volatils. Nous nous sommes donc orientés vers la mise en place d'un moyen expérimental afin d'étudier la dégradation thermique des solvants de l'électrolyte de la cellule d'étude. L'étude préliminaire des pressions de vapeurs saturantes des solvants de la cellule a montré que la phase gazeuse de la cellule est constituée en quasi-totalité de DMC et d'EMC. Une étude DSC en milieu inerte et confiné a montré que les solvants volatils DMC et EMC se dégradent en premier, par rapport aux deux autres solvants non volatils, lors d'une montée en température pouvant être assimilée à un évènement de type emballement thermique. L'étude de la dégradation thermique des solvants volatils DMC et EMC a donc été effectuée. Un montage permettant, d'une part, de chauffer ces solvants en phase gazeuse et en atmosphère inerte à plusieurs températures (180°C, 240°C et 300°C) et pendant plusieurs durées (30 mn, 1 h et 2 h) et, d'autre part, de quantifier par chromatographie les produits gazeux de décomposition a été développé. Les dégradations thermiques du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate d'éthyle méthyle EMC ont ainsi été effectuées et les produits de décomposition ont été quantifiés. Nous avons remarqué que

plus la température de dégradation augmente, entre 180 et 300°C, plus la composition de la phase gazeuse analysée s'apparente à celle de la cellule d'étude soumise à la surcharge. L'ensemble des espèces non fluorées issues de la dégradation thermique des solvants DMC et EMC à 300°C sous atmosphère inerte ont été identifiées dans l'émanation globale de la cellule d'étude soumise à la surcharge. La dégradation thermique du carbonate de diméthyle DMC forme essentiellement du dioxyde de carbone CO_2, de l'éther diméthylique CH_3OCH_3, du monoxyde de carbone CO et du dihydrogène H_2 à 300°C, température où sa dégradation est maximale. L'augmentation de la température de dégradation de 180 à 300°C augmente la proportion de dihydrogène H_2, de monoxyde de carbone CO et de méthane CH_4 et diminue celles de dioxyde de carbone CO_2, d'éther diméthylique CH_3OCH_3 et de méthanol CH_3OH. La dégradation thermique du carbonate d'éthyle méthyle l'EMC produit majoritairement du dioxyde de carbone CO_2, du carbonate de diéthyle DEC, du carbonate de diméthyle DMC, de l'éthanol C_2H_5OH, du dihydrogène H_2, du méthanol CH_3OH, de l'éthylène C_2H_4 et de l'acétaldéhyde $CH_3C(=O)H$ à 300°C. L'augmentation de la température de dégradation de 180 à 300°C a notamment provoqué l'augmentation de la proportion de dihydrogène H_2 et d'éthylène C_2H_4 et diminué celles d'éthanol C_2H_5OH et de méthanol CH_3OH. Cette étude a permis de montrer que les mêmes espèces gazeuses ont été identifiées dans les deux types d'essais : les essais de surcharge globaux effectués sur la cellule et les essais par partie de dégradation thermique réalisés sur les solvants volatils DMC et EMC. Il est alors possible de conclure que la dégradation thermique des solvants volatils DMC et EMC contribue à la production des gaz observés lors de la surcharge de la cellule d'étude. Des schémas réactionnels de pyrolyse du carbonate de diméthyle DMC et du carbonate d'éthyle méthyle EMC en phase gazeuse à 300°C ont été proposés pour expliquer la formation de gaz au sein de la cellule Li-ion soumise à la surcharge. L'apport de la cinétique chimique à la compréhension des mécanismes réactionnels a également été étudié. Il n'a pas été possible, grâce aux mécanismes

cinétiques détaillés actuellement disponibles dans la littérature, de reproduire les dégradations thermiques à basse température. Néanmoins, la modélisation n'est pas sans intérêt puisqu'une étude de sécurité des gaz émis par la cellule dans le cas d'abus de surcharge a pu être réalisée. Cette étude sécuritaire a été réalisée à partir d'un mécanisme réactionnel décrivant la combustion du DMC, solvant prépondérant dans la phase gazeuse de la cellule et de l'émanation gazeuse. Le choix du mécanisme a été confirmé par son aptitude à prédire des vitesses de flammes mesurées dans une bombe sphérique à ICARE. L'étude sécuritaire a porté sur le risque d'inflammation du mélange gazeux issu de la surcharge de la cellule Li-ion d'étude. Cette étude a montré que la quantité de CO_2 présente dans le mélange gazeux de la cellule d'étude abusée par les tests de surcharge n'est pas suffisante pour empêcher l'inflammation du mélange gazeux.

Les résultats originaux obtenus dans le cadre de cette thèse montrent que le volume et la nature des gaz produits lors des déconfinements de la cellule sont fortement liés à l'emballement thermique. Apporter des solutions afin de limiter l'effet de la température sur une cellule Li-ion semble donc primordial pour sécuriser les batteries Li-ion. Parmi celles envisageables, voici quelques exemples :

- utiliser des solvants moins volatils afin de limiter l'augmentation de la pression interne de la cellule en cas d'augmentation de la température ;
- ajouter un dispositif de refroidissement externe à la cellule permettant d'évacuer rapidement la chaleur accumulée par cette dernière ;
- ajouter un dispositif de suivi de la pression interne des cellules couplé à un système automatique d'arrêt du courant ;
- ajouter des additifs sécuritaires dans la composition de l'électrolyte afin de limiter la surcharge ou de favoriser la stabilité thermique de l'électrolyte ;

- utiliser des solvants résistant à la décomposition thermique pour limiter le volume de gaz de décomposition.

Afin de poursuivre les investigations menées dans le cadre de cette thèse, plusieurs perspectives de recherche pourraient être envisagées. A l'échelle du laboratoire, il serait intéressant, lors des essais abusifs de surcharge, de suivre systématiquement l'émission du dihydrogène H_2 en continu car il est majoritaire dans l'émanation gazeuse de la cellule et revêt un caractère de dangerosité important. Par ailleurs, le protocole et les outils d'analyse mis au point et validés dans le cadre de cette thèse dans le cas d'essais de surcharge pourraient être couplés à d'autres types d'essais abusifs de nature thermique, mécanique ou électrique. S'agissant des essais par partie, deux pistes pourraient être suivies : i) étudier la pyrolyse des solvants volatils en présence de sel de lithium $LiPF_6$ afin de s'approcher au plus près de la composition de l'électrolyte de la batterie et ainsi comprendre la formation des gaz. Cela permettrait également de s'intéresser à la chimie des espèces fluorées. ii) étendre l'étude réalisée ici à d'autres types de solvants afin d'alimenter les bases de données expérimentales.

D'un point de vue plus général, les données sécuritaires sur les solvants sont peu nombreuses. En particulier, les limites d'inflammabilité des solvants sont des données très précieuses. Une étude expérimentale, menée par exemple en bombe sphérique, permettant d'établir les limites d'inflammabilité des solvants et des mélanges de solvants, serait particulièrement précieuse. Cette étude, couplée à une approche numérique, pourrait conduire à la construction d'un modèle prédictif d'inflammabilité d'un électrolyte.

Enfin, une modélisation globale dédiée à l'amélioration de la sécurité des batteries pourrait être envisagée. Son intérêt serait multiple, elle permettrait notamment de :

- comprendre l'origine et le déroulement du phénomène d'emballement thermique ;
- aider à la compréhension des mécanismes réactionnels responsables de la création de gaz au sein d'une batterie Li-ion soumise à un environnement agressif ;
- prédire la nature et le volume des gaz produits lors d'un phénomène d'emballement thermique à partir de la composition de la batterie Li-ion ;
- renseigner sur les paramètres d'inflammabilité du mélange gazeux issu de l'abus de la batterie Li-ion ;
- prédire la température en plusieurs points de la batterie pour différentes conditions de fonctionnement (dont des conditions extrêmes).

Cette modélisation éviterait ainsi des expériences longues, difficiles à mettre en œuvre et nécessitant d'importantes précautions. A terme, ce modèle global pourrait orienter la conception des batteries commerciales. Evidemment, cela représente une tâche très ardue, nécessitant encore de nombreuses avancées expérimentales et théoriques, auxquelles le travail réalisé dans le cadre de cette thèse a commencé à contribuer.

Bibliographie générale

[Abraham, 2006] : D.P. Abraham, E.P. Roth, R. Kostecki, S. MacLaren, D.H. Doughty, *Diagnostic examination of thermally abused high-power lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, 161, (2006), 648 – 657.

[AFNOR] : Afnor, *NF X 43-304 : Émissions de sources fixes - Mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimée en HF - Méthode manuelle,* (2007).

[Agilent] : Agilent Technologies, *High and ultra-high vacuum for science research,* Seminar Handbook,
https://www.agilent.com/cs/library/training/Public/UHV_Seminar_Handbook.pdf.

[Andreassen, 1999] : E. Andreassen, *Infrared and Raman spectroscopy of polypropylene*, Polymer Science and Technology Series, 2, (1999).

[Aurbach, 1991] : D. Aurbach, Y. Gofer, *The behavior of lithium electrodes in mixtures of alkyl carbonates and ethers*, Journal of the Electrochemical Society, 138, 12, (1991), 3529-3536.

[Aurbach, 1995] : D. Aurbach, A. Zaban, Y. Gofer, Y.E. Ely, I. Weissman, O. Chusid, O. Abramson, *Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface. Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems*, Journal of Power Sources, 54, 1, (1995), 76-84.

[Aurbach, 1997] : D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Granot, *Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems*, Journal of Power Sources, 68, 1, (1997), 91–98.

[Aurbach, 2007] : D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis , D. Kovachev, *Review on electrode–electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 165, (2007), 491–499.

[Balakrishan, 2006] : P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, *Safety mechanisms in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 155, (2006), 401-414.

[Bardin, 2013] : M.E. Bardin, E.V. Ivanov, E.J.K. Nilsson, V.A. Vinokurov, A.A. Konnov, *Laminar Burning Velocities of Dimethyl Carbonate with Air*, Energy Fuels, 27, (2013), 5513 – 5517.

[BCG, 2010] : The Boston Consulting Group, *Batteries for electric cars. Challenges, opportunities, and the outlook to 2020*, (2010).

[Belov, 2008] : D. Belov, M.-H. Yang, *Failure mechanism of a Li-ion battery at overcharge conditions*, Solid State Electrochem, 12, (2008), 885-894.

[Belov(2), 2008] : D. Belov, M.-H. Yang, *Investigation of the kinetic mechanism in overcharge process for Li-ion battery*, Solid State Ionics, 179, (2008), 1816-1821.

[Bertilsson, 2017] : S. Bertilsson, F. Larsson, M.Furlani, I. Albinsson, B-E. Mellander, *Lithium-ion battery electrolyte emissions analyzed by coupled thermogravimetric/Fourier-transform infrared spectroscopy*, Journal of Power Sources, 365, (2017), 446-455.

[Botte, 2003] : G-G. Botte, T-J. Bauer, *MRSST a new method to evaluate thermal stability of electrolytes for lithium ion batteries*, Journal of Power Sources, 119-121, (2003), 815–820.

[Brocard, 1986] : J.C. Brocard, F. Baronnet, *Effets de parois dans la pyrolyse du méthyl tert-butyl éther (MTBE),* Journal de chimie physique, 84, 1, (1987), 19-25.

[Burke, 2009] : M.P. Burke, Z. Chen, Y. Ju, F.L. Dryer, *Effect of cylindrical confinement on the determination of laminar flame speeds using outwardly propagating flames*, Combustion and Flame, 156, 4 (2009), 771-779.

[Calcmet] : Gasmet, *Calcmet 4040 professional version,* https://www.gasmet.com/products/software/calcmet-professional-version.

[Campion, 2004] : C.L. Campion, W. Li, W.B. Euler, B.L. Lucht, B. Ravdel, J.F. DiCarlo, R. Gitzendanner, K.M. Abraham, *Suppression of Toxic Compounds Produced in the Decomposition of Lithium-Ion Battery Electrolytes*, Electrochemical and Solid-State Letters, 7, 7, (2004), A194-A197.

[Chen, 2010] : G. Chen, T. J. Richardson, *Thermal instability of Olivine-type $LiMnPO_4$ cathodes*, Journal of Power Sources, 195, (2010), 1221–1224.

[Chen, 2011] : Z. Chen, Y. Qin, Y. Ren, W. Lu, C. Orendorff, E.P. Roth, K. Amine, *Multi-scale study of thermal stability of lithiated graphite*, Energy Environmental Science, 4, (2011), 4023-4030.

[Cheng, 2015] : Z. Cheng , *On the accuracy of laminar flame speeds measured from outwardly propagating spherical flames: methane/air at normal temperature and pressure*, Combustion and Flame, 162, (2015), 2442–2453 .

[Cheung, 2011] : C. Cheung, R. Zhu, Z. Huang, *Investigation on the gaseous and particulate emissions of a compression ignition engine fueled with diesel–dimethyl carbonate blends,* Science of the Total Environment, 409, (2011), 523 – 529.

[Choi, 2002] : T. Choi, H. Stenger, *Kinetics of methanol decomposition and water gas shift reaction on a commercial Cu-ZnO/Al_2O_3 catalyst*, Fuel Chemistry Division Preprints, 47, 2, (2002), 723.

[Church, 1951]: J.M. Church, H.K. Joshi, *Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol,* Industrial and Engineering Chemistry, 43, 8, (1951), 1804-1811.

[Clavin, 1982] : P. Clavin, F.A. Williams, *Effects of molecular-diffusion and of thermal expansion on the structure and dynamics of premixed flames in turbulent flows of large-scale and low intensity*, Journal of Fluid Mechanics, 116, (1982), 251- 282.

[Clavin, 1985] : P. Clavin , *Dynamic behavior of premixed flame fronts in laminar and turbulent flows*, Progress in Energy and Combustion Science, 11, 1, (1985), 1-59.

[Coudoro, 2012] : K. Coudoro, *Etude expérimentale et modélisation de la propagation de flamme en milieu confiné ou semi-confiné,* Thèse, Université d'Orléans, (2012).

[CSPC] : United States Consumer Product Safety Commission, *Recall list*, https://www.cpsc.gov/Recalls

[CWB] : Kintech Laboratory, *Chemical Workbench*, http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/.

[Dahn, 1994] : J.R. Dahn, E.W. Fuller, *Thermal stability of $LixCoO_2$, $LixNiO_2$ and MnO_2 and consequences for the safety of Li-ion cells*, Solid State Ionics, 69, (1994), 265-270.

[Delacourt, 2005] : C. Delacourt, P. Poizot, J-M. Tarascon, C. Masquelier, *The existence of a temperature-driven solid solution in Li_xFePO_4 for $0 \leq x \leq 1$*, Nature Materials, 4, (2005), 254-260.

[Doughty, 2005] : D.H. Doughty, E.P. Roth, C.C. Crafts, G. Nagasubramanian, G.Henriksen, K. Amine, *Effects on additives on thermal stability of Li ion cells*, Journal of Power Sources, 146, (2005), 116-120.

[Doughty, 2012] : D.H. Doughty, *Vehicle battery safety roadmap guidance*, (2012).

[Duval, 2004] : C. Duval, *Polypropylènes (PP)*, Les techniques de l'ingénieur, (2004).

[Ecker, 2017] : M. Ecker, P. S. Sabet, D. U. Sauer, *Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem analysis*, Applied Energy, 206, (2017), 934–946.

[Egolfopoulos, 2014] : F.N. Egolfopoulos, N. Hansen, Y. Ju, K. Kohse-Höinghaus, C.K. Law, F. Qie, *Advances and challenges in laminar flame experiments and implications for combustion chemistry*, Progress in Energy and Combustion Science, 43, (2014), 36-67.

[Eschenbach, 1958] : R.C. Eschenbach , J.T. Agnew ,*Use of the constant volume bomb technique for measuring burning velocity*, Combustion and Flame, 2 (1958), 273–285.

[Eshetu, 2013] : 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*, Physical Chemistry Chemical Physics, 15, (2013), 9145-9155.

[Eshetu, 2014] : G.G. Eshetu, J.-P. Bertrand, A. Lecoq, 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 $LiPF_6$ and LiFSI salt,* Journal of Power Sources, 269, (2014), 804-811.

[Feng, 2018] : X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, *Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review*, Energy Storage Materials, 10, (2018), 246-267.

[Finegan, 2016] : D.P. Finegan, M. Scheel, J.B. Robinson, B.Tjaden, M. Di Michiel, G. Hinds, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, *Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale X-ray CT study*, Physical Chemistry Chemical Physics, 18, (2016), 30912--30919.

[Fitzgibbon, 1999] : A. Fitzgibbon, M. Pilu, R.B. Fisher, *Direct least square fitting of ellipses,* IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 21, 5, (1999), 476-480.

[Foucaut, 1979] : J.F. Foucaut, R. Martin, *Wall Effects in the Pyrolysis of Diethylether. A Case of HeteroHomogeneous Pyrolysis at 500°C,* International Journal of Chemical Kinetics, 11, 7, (1979), 789-798.

[Francisco, 2003] : J.S. Francisco, *Mechanistic Study of the Gas-Phase Decomposition of Methyl Formate*, American Chemical Society, 125, (2003), 10475-10480.

[Fu, 2015] : Y. Fu, S. Lu, K. Li, C. Liu, X. Cheng, H. Zhang, *An experimental study on burning behaviors of 18650 lithium ion batteries using a cone calorimeter*, Journal of Power Sources, 273, (2015), 216-222.

[Gachot, 2011] : G. Gachot, P. Ribière, D. Mathiron, S. Grugeon, M. Armand, J-B. Leriche, S. Pilard, S. Laruelle, *Gas Chromatography/Mass Spectrometry as a suitable tool for the Li-ion Battery Electrolyte Degradation Mechanisms Study,* Analytical Chemistry, 83, 2, (2011), 478-485.

[Gachot, 2014] : G. Gachot, S. Grugeon, I. Jimenez-Gordon, G.G. Eshetu, S. Boyanov, A. Lecocq, G. Marlair, S. Pilard, S. Laruelle, *Gas chromatography/Fourier transform infrared/ mass spectrometry coupling: a tool for Li-ion battery safety field investigation*, Analytical Methods, 6, (2014), 6120-6124.

[Galmiche, 2014] : B. Galmiche, *Caractérisation expérimentale des flammes laminaires et turbulentes en expansion*, Thèse, Université d'Orléans, (2014).

[GESTIS] : GESTIS Substance Database, *Information system on hazardous substances of the German Social Accident Insurance,* http://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index-2.jsp.

[Glaude, 2005] : P. Glaude, W. Pitz, M. Thomson, *Chemical kinetic modeling of dimethyl carbonate in an opposed-flow diffusion flame*, Proceedings of the Combustion Institute, 30, (2005), 1111 - 1118.

[Gnanaraj, 2003] : J.S. Gnanaraj, E. Zinigrad, L. Asraf, H.E. Gottlieb, M. Sprecher, M. Schmidt, W. Geissler, D. Aurbach, *A detailed investigation of the thermal reactions of $LiPF_6$ solution in organic carbonates using ARC and DSC*, Journal of the Electrochemical Society, 150, 11, (2003), A1533-A1537.

[Golubkov, 2014] : A.W. Golubkov, D. Fuchs, J. Wagner, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, G. Voitic, A. Thaler, V. Hacker, *Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes*, RSC Advances, 4, (2014), 3633-3642.

[Golubkov, 2015] : A.W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A.Thalera, V. Hacker, *Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge*, RSC Advances, 5, (2015), 57171.

[Goodenough, 2013] : J.B. Goodenough, K.-S. Sung Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective*, Journal of the American Chemical Society, 135, (2013), 1167-1176.

[Gordon, 1965] : A.S. Gordon, W.P. Norris, *A Study of the Pyrolysis of Methyl Ethyl and Diethyl Carbonates in the Gas Phase*, The Journal of Physical Chemistry, 69, (1965), 3013-3017.

[Goulier, 2016] : J. Goulier, K. Bizon, N. Chaumeix, N. Meynet, G. Continillo, *Numerical Assessment of Accurate Measurements of Laminar Flame Speed,* AIP Conference Proceedings, 1790, 110006, (2016).

[GOUV, 2017] : Ministère de l'environnement, de l'énergie et de la mer en charge des relations internationales sur le climat, *Chiffres clés de l'énergie*, Edition 2016, (2017).

[Guibert, 2010] : A. de Guibert,*Les matériaux dans les batteries aujourd'hui et demain,* Colloque Panorama 2010 ifp Energies nouvelles, (2010).

[Gulbinska, 2014] : M. Gulbinska, B. Ravdel, F.J. Puglia, S.H. Cohen, S. Santee, J.S. Gnanaraj, *Lithium-ion battery materials and engineering*, (2014).

[Haik, 2011] : O. Haik, F.S. Amalraj, D. Hirshberg, L. Burlaka, M. Talianker, B. Markovsky, E. Zinigrad, D. Aurbach, J.K. Lampert, J-Y. Shin, M. Schulz-Dobrick, A. Garsuch, *Thermal processes in the systems with Li-battery cathode materials and $LiPF_6$ -based organic solutions*, Journal of Solid State Electrochemistry, 18, (2014), 2333-2342.

[Harris, 2009] : S.J. Harris, A. Timmons, W.J. Pitz, *A combustion chemistry analysis of carbonate solvents used in Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 193, (2009), 855-858.

[Hendricks, 2015] : C. Hendricks, N. Williard, S. Mathew, M. Pecht, *A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 297, (2015), 113-120.

[Hess, 2015] : S. Hess, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Wachtler, *Flammability of Li-Ion Battery Electrolytes: Flash Point and Self-Extinguishing Time Measurements*, Journal of the Electrochemical Society, 162, 2, (2015), A3084-A3097.

[Hinshelwood, 1927] : C.N. Hinshelwood, P.J. Askey, *Homogeneous reactions involving complex molecules. The kinetics of the decomposition of gaseous dimethyl ether*, Proceedings of the royal society, 115, 770, (1927).

[Hu, 2015] : E. Hu, Y. Chen, Z. Zhang, L. Pan, Q. Li, Y. Cheng, Z. Huang, *Experimental and kinetic study on ignition delay times of dimethyl carbonate at high temperature.* Fuel, 140, (2015), 626 - 632.

[Inoue, 2017] : T. Inoue, K. Mukai *Roles of positive or negative electrodes in the thermal runaway of lithium-ion batteries: Accelerating rate calorimetry analyses with an all-inclusive microcell*, Electrochemistry Communications, 77, (2017), 28-31.

[INRS] : J.M. Petit, J.L. Poyard, Les *mélanges explosifs 1. Gaz et vapeurs*, Rapport INRS, ED 911, (2004).

[IPCS] : International Program on Chemical Safety, *Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, http://www.who.int/ipcs/publications/icsc/fr.*

[Jablow, 2015] : L.M. Jablow, R.J. Sexton, *Spontaneous Electronic Cigarette Explosion: A Case Report*, American Journal of Medical Case Reports, 3, No. 4, (2015), 93-94.

[Jana, 2015] : A. Jana, D.R. Ely, R.E. Garcia, *Dendrite-separator interactions in lithium-based batteries*, Journal of Power Sources, 275, (2015), 912-921.

[Jiang, 2004] : J. Jiang, J.R. Dahn, *ARC studies of the thermal stability of three different cathodes materials: $LiCoO_2$; $Li[Ni_{0.1}Co_{0.8}Mn_{0.1}]O_2$; and $LiFePO_4$ in $LiPF_6$ and LiBoB EC/DEC electrolytes,* Electrochemistry Communications, 6, (2004), 39-43.

[Kanamura, 1999] : K. Kanamura, *Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources, 81-82, (1999), 123-129.

[Karlovitz, 1953] : B. Karlovitz, D. W. Denniston, D. H. Knapschaefer, F. E. Wells, *Studies on Turbulent flames*, Symposium of Combustion, 4, 1, (1953), 613–620.

[Kee, 1989] : R.J. Kee, F.M. Rupley, J.A. Miller, *CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*, Report No. SAND89-8009B, Sandia National Laboratories, (1989).

[Kelley, 2009] : A.P. Kelley, C.K. Law, *Nonlinear effects in the extraction of laminar flame speeds from expanding spherical flames,* Combustion and Flame 156, (2009), 1844-1851.

[Kim, 2001] : J-W. Kim, H-G. Lee, *Thermal and carbothermic decomposition of Na_2CO_3 and Li_2CO_3*, Metallurgical and Materials Transactions B, 32, 1, (2001), 17–24.

[Kim, 2009] : S-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, *Phase stability study of $Li_{1-x}MnPO_4$ ($0 \leq x \leq 1$) cathode for Li rechargeable battery*, Journal of the Electrochemical Society, 156, 8, (2009), A635-A638.

[Kong, 2005] : W. Kong, H. Li, X. Huang, L. Chen, *Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 142, (2005), 285-291.

[Kulikov, 2001] : D. Kulikov, S. P. Verevkin, A. Heintz, *Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols. Experimental results and values predicted by the ERAS-model*, Fluid Phase Equilibria, 192, (2001), 187–207.

[Kumai, 1999] : K. Kumai, H. Miyashiro, Y. Kobayashi, K. Takei, R. Ishikawa, *Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell*, Journal of Power Sources, 81-82, (1999), 715-719.

[Laidler, 1963] : K.J. Laidler, D.J. McKenney *Kinetics and Mechanisms of the Pyrolysis of Diethyl Ether. I. The Uninhibited Reaction* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 278, 1375, (1964).

[Lamb, 2014] : J. Lamb, C.J. Orendorff, K. Amine, G. Krumdick, Z. Zhang, L. Zhang, A.S. Gozdz, *Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of $LiFePO_4$*, Journal of Power Sources, 247, (2014), 1011-1017.

[Lamb, 2015] : J. Lamb, C.J. Orendorff, E.P.Roth, J. Langendorf, *Studies on the Thermal Breakdown of Common Li-Ion Battery Electrolyte Components*, Journal of the Electrochemical Society, 162, 10, (2015), A2131-A2135.

[Lammer, 2017] : M. Lammer, A. Königseder, V. Hacker, *Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells*, RSC Advances, 7, (2017), 24425-24429.

[Larsson, 2014] : F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén, B.-E. Mellander, *Characteristics of lithium-ion batteries during fire test*, Journal of Power Sources, 271 (2014), 414-420.

[Larsson(2), 2014] : F. Larsson, B. Mellander, *Abuse testing by external heating, overcharge and short circuit of commercial Lithium-Ion Battery Cells*, Journal of the Electrochemical Society, 161, 10, (2014), A1611-A1617.

[Larsson, 2017] : F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.-E. Mellander, *Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires*, Nature, 7: 10018, (2017).

[Lee, 2004] : H.H. Lee, C.C. Wan, Y.Y. Wang, *Thermal stability of the solid electrolyte interface on carbon electrodes of lithium batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 151, (2004), A542-A547.

[Lefebvre, 2017] : A. Lefebvre, *Analyses théorique, numérique et expérimentale de la détermination de la vitesse de combustion laminaire à partir de flammes en expansion sphériques*, Thèse, Université d'Orléans, (2017).

[Leising, 2001] : R.A. Leising, M.J. Palazzo, E.S. Takeuchi, K.J. Takeuchi, *A study of the overcharge reaction of lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 97-98, (2001), 681-683.

[Li, 2008] : H.-F. Li, J.-K. Gao, S.-L. Zhang, *Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells*, Chinese Journal of Chemistry, 26, (2008), 1585-1588.

[Li, 2009] : Z. Li, D. Zhang, F. Yang, *Developments of lithium-ion batteries and challenges of $LiFePO_4$ as one promising catode material*, Journal of materials science, 44, 10, (2009), 2435-2443.

[Li, 2012] : H. Li, M. Wen, Z-X. Wang, Computational mechanistic study of the hydrogenation of carbonate to methanol catalyzed by the $Ru^{II}PNN$ complex, Inorganic Chemistry, 51, (2012), 5716−5727.

[Liu, 2016] : X. Liu, Z. Wu, S. I. Stoliarov, M. Denlinger, A. Masias, K. Snyder *Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery: Impact of cathode composition*, Fire Safety Journal, 85, (2016), 10-22.

[Love, 2011] : C.T. Love, *Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators*, Journal of Power Sources, 196, (2011), 2905-2912.

[Lutz, 1997] : E. Lutz, R.J. Kee, J.F. Grcar, F.M. Rupley, OPPDIF: ortran Program for Computing Opposed-flow Diffusion Flames, Sandia National Laboratories, 1997.

[MacNeil, 2001] : D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *The reactions of charged cathodes with nonaqueous solvents electrolytes: I. $Li_{0.5}CoO_2$*, Journal of the Electrochemical Society, 148, 11, (2001), A1205-A1210.

[MacNeil, 2002] : 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*, Journal of Power Sources, 108, (2002), 8-14.

[MacNeil(2), 2002] : D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *The reactions of $Li_{0.5}CoO_2$ with nonaqueous solvents at elevated temperatures*, Journal of the Electrochemical Society, 149, 7, (2002), A912-A919.

[Maier, 1998] : C.Maier, T. Calafut, *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook,* William Andrew, 1st Edition, (1998), page 36.

[Mankowski, 2016] : P. J. Mankowski, J. Kanevsky, P. Bakirtzian, S. Cugno, *Cellular phone collateral damage: A review of burns associated with lithium battery powered mobile devices*, Journal of the International Society for Burn Injuries, 42, 4, (2016).

[Markstein, 1964] : G. H. Markstein, *Non steady flame propagation,* Advisory Group for Aeronautical Research and Development, North Atlantic Treaty Organization by Pergamon Press, Oxford, (1964).

[Matalon, 1982] : M. Matalon, B.J. Matkowsky , *Flames as gas dynamic discontinuities*, Journal of Fluid Mechanics, 124, (1982), 239-259.

[Mével, 2009] : R. Mével, F. Lafosse, N. Chaumeix, G. Dupré, C.E. Paillard, "*Flame speed measurement in H_2-N_2O-Ar mixtures*", Proceeding of the European Combustion Meeting, Vienna, 4, (2009).

[Mizushima, 1980] : K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Li_xCoO_2 (O<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density*, Materials Research Bulletin, 15, 6, (1980), 783-789.

[NASA] : B.J. McBride, S. Gordon, M.A. Reno, *Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport Properties of Individual Species,* NASA Technical Memorandum 4513, (1993)

[Nativel, 2016] : D. Nativel, M. Pelucchi, A. Frassoldati, A. Comandini, A. Cuoci, E. Ranzi, N. Chaumeix, T. Faravelli, *Laminar flame speeds of pentanol isomers: An experimental and modeling study,* Combustion and Flame, 166, (2016), 1-18.

[Nazri, 2003] : M. Nazri, *Liquid Electrolytes: Some Theoretical and Practical Aspect, (*2009).

[Nitta, 2015] : N. Nitta, F. Wu, J. Tae Lee, G. Yushin, *Li-ion battery materials: present and future*, Materials Today, 18, (2015).

[Ohsaki, 2005] : T. Ohsaki, T. Kishi, T. Kuboki, N. Takami, N. Shimura, Y. Sato, M. Sekino, A. Satoh, *Overcharge reaction of lithium-ion batteries,* Journal of Power Sources, 146, (2005), 97-100.

[Ong,2010] : S. P. Ong, A. Jain, G. Hautier, B. Kang, G. Ceder, *Thermal stabilities of delithiated olivine MPO_4 (M = Fe, Mn) cathodes investigated using first principles calculations*, Electrochemistry Communications, 12, (2010), 427–430.

[Onuki, 2008] : M. Onuki, S. Kinoshita, Y. Sakata, M. Yanagidate, Y. Otake, M. Ue, M. Deguchi, *Identification of the Source of Evolved Gas in Li-Ion Batteries Using ^{13}C-labeled Solvents*, Journal of the Electrochemical Society, 155, 11, (2008), A794-A797.

[OPUS] : Bruker, *Logiciel de spectroscopie OPUS, https://www.bruker.com/fr/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/opus-spectroscopy-software.html.*

[Padhi, 1996] : A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *$LiFePO_4$: A novel cathode material for rechargeable batteries*, Electrochemical Society Meeting Abstracts, 96-1, (1996), 73.

[Parandaman, 2017] : A. Parandaman , B. Rajakumar, *Shock tube study and RRKM calculations on thermal decomposition of 2-chloroethyl methyl ether*, Combustion and Flame, 186, (2017), 263-276.

[Parimalam, 2017] : B.S. Parimalam, A.D. MacIntosh, R. Kadam, B.L. Lucht, *Decomposition reactions of anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) components with $LiPF_6$*, The Journal of Physical Chemistry, 121, (2017), 22733-22738.

[Park, 2008] : H. E. Park, C. H. Hong, W. Y. Yoon, *The effect of internal resistance on dendritic growth on lithium metal electrodes in the lithium secondary batteries*, Journal of Power Sources, 178, (2008), 765–768.

[Park, 2014] : C.K. Park, R. Rubino, *Thermally Stable Electrolyte for Lithium Ion Batteries*, ECS Transactions, 58, 26, (2014), 1-9.

[Pasquier, 1998] : A. Pasquier, F. Disma, T. Bowner, A.S. Gozdz, G. Amatucci, J-M. Tarascon, *Differential scannig calorimetry study of the reactivity of carbon anodes in plastic Li-ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 145, (1998), 472-477.

[Peng, 2016] : P. Peng, F. Jiang, *Thermal safety of lithium-ion batteries with various cathode materials: A numerical study*, International Journal of Heat and Mass Transfer, 103, (2016), 1008–1016.

[Petibon, 2015] : R. Petibon, L.M. Rotermund, J.R. Dahn, *Evaluation of phenyl carbonates as electrolyte additives in lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 287, (2015), 184-195.

[Ping, 2014] : P. Ping, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, C. Chen, *Thermal behaviour analysis of lithium-ion battery at elevated temperature using deconvolution method*, Applied Energy, 129, (2014), 261-273.

[PROSIM] : PROSIM, *Logiciel de calcul thermodynamique et propriétés physique: Simulis Thermodynamics,* http://www.prosim.net/fr/logiciels-simulis-thermodynamics-3.php.

[Ravdel, 2003] : B.Ravdel, K.M. Abraham, R. Gitzendanner, J. DiCarlo, B.Lucht, C. Campion, *Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes*, Journal of Power Sources, 119–121, (2003), 805–810.

[Recharge, 2013] : The European Association for Advanced Rechargeable Batteries, *Safety of lithium ion batteries*, (2013), http://www.rechargebatteries.org/wp-content/uploads/2013/07/Li-ion-safety-July-9-2013-Recharge-.pdf.

[Ribière, 2011] : 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 Environmental Science, 5, (2011), 5271-5280.

[Richard, 1999] : M.N. Richard, J.R. Dahn, *Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte*, Journal of the Electrochemical Society, 146, (1999), 2068-2077.

[Roth, 2008] : E.P. Roth, *Abuse response of 18650 Li-ion Cells with different cathodes using EC:EMC/LiPF$_6$ and EC:PC:DMC/LiPF$_6$ electrolytes*, ECS Transactions, 11, 19, (2008), 19-41.

[Roth, 2012] : E.P. Roth, C.J. Orendorff, *How electrolyte influence battery safety*, The Electrochemical Society, (2012), 45-48.

[Ruiz, 2018] : V. Ruiz, *A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid vehicles,* Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, (2018), 1427-1452.

[Sabard, 2013] : J. Sabard, N. Chaumeix, A. Bentaib, *Hydrogen explosion in ITER: Effect of oxygen content on flame propagation of $H_2/O_2/N_2$ mixtures*, Fusion Engineering and Design, 88, (2013), 2669-2673.

[Sadtler] : Sadtler Research Laboratories*, Sadtler FTIR Databases Infrared Spectral Libraries.*

[Saito, 2001] : Y. Saito, K. Takano, A. Negishi, *Thermal behaviors of lithium ion cells during overcharge*, Journal of Power Sources, 97-98, (2001), 693-696.

[Santner, 2014] : J. Santner , F.M. Haas , Y. Ju , F.L. Dryer , *Uncertainties in interpretation of high pressure spherical flame propagation rates due to thermal radiation*, Combustion and Flame, 161, (2014), 147–153 .

[Sekine, 2009] : Y. Sekine, M. Tomioka, M. Matsukata, E. Kikuchi, *Catalytic degradation of ethanol in an electric fiel*, Catalysis Today, 146, (2009), 183–187.

[Sharifi-Asl, 2017] : S. Sharifi-Asl, F. A. Soto, A. Nie, Y. Yuan, H. Asayesh-Ardakani, T. Foroozan, V. Yurkiv, B. Song, F. Mashayek, R. F. Klie, K. Amine, J. Lu, P. B. Balbuena, R. Shahbazian-Yassar, *Facet-Dependent Thermal Instability in $LiCoO_2$*, ACS Nano Lett., 17, (2017), 2165−2171.

[Shim, 2007] : E-G. Shim, T-H. Nam, J-G. Kim, H-S. Kim, S-I. Moon, *Effects of functionnal electrolyte additives for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources, 172, (2007), 901-907.

[Sinha, 2004] : A. Sinha, M.J. Thomson, *The chemical structures of opposed flow diffusion flames of C3 oxygenanted hydrocarbons (isopropanol, dimethoxy methane, and dimethyl carbonate) and their mixtures.* Combustion and Flame, *136*, (2014), 548 - 556.

[Sloop, 2003] : S-E. Sloop, J-B. Kerr, K. Kinoshita, *The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge*, Journal of Power Sources, 119–121, (2003), 330–337.

[Socrates, 2001] : G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, Edition Wiley, (2001).

[Somandepalli, 2014] : V. Somandepalli, K.C. Marr, Q. Horn, *Quantification of Combustion Hazards of Thermal Runaway Failures in Lithium-Ion Batteries*, SAE International Journal of Alternative Powertrains, 3, 1, (2014), 98-104.

[Spinner, 2015] : N.S. Spinner, C.R. Field, M.H. Hammond, B.A. Williams, K.M. Myers, A.L. Lubrano, S.L. Rose-Pehrsson, S.G. Tuttle, *Physical and chemical analysis of lithium-ion battery cell-to-cell failure events inside custom fire chamber*, Journal of Power Sources, 279, (2015), 713-721.

[Spotnitz, 2003] : R. Spotnitz, J. Franklin, *Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells*, Journal of Power Sources, 113, (2003), 81-100.

[Steacie, 1930] : E.W.R. Steacie, *The Kinetics of the Heterogeneous Thermal Decomposition of Methyl Formate*, Proceedings of the Royal Society of London, 127, (1930), 314-330.

[Sun, 2016] : W. Sun, B. Yang, N. Hansen, C.K. Westbrook, F. Zhang, G. Wang, K. Moshammer, C.K. Law, *An experimental and kinetic modeling study on dimethyl carbonate (DMC) pyrolysis and combustion*, Combustion and Flame, 164, (2016), 224–238.

[Sun(2), 2016] : J. Sun, J. Li, T. Zhou, K. Yang, S. Wei, N. Tang, N. Dang, H. Li, X. Qiu, L. Chen, *Toxicity, a serious concern of thermal runaway from commercial Li-ion battery*, Nano Energy, 27, (2016), 313-319.

[Sun, 2017] : W. Sun, C. Huang, T. Tao, F. Zhang, N. Hansen, B. Yang, *Exploring the high temperature kinetics of diethyl carbonate (DEC) under pyrolisis and flame conditions,* Combustion and Flame, 181, (2017), 71-81.

[Takahashi, 2002] : M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, *Reaction behavior of $LiFePO_4$ as a cathode material for rechargeable lithium batteries*, Solid State Ionics, 148, (2002), 283-289.

[Thynne, 1962] : J.C.J. Thynne, P. Gray, *The Methyl-Radical-Sensitized Decomposition of Gaseous Dimethyl Carbonate*, Transactions of the Faraday Society, 58, (1962), 2403.

[Tobishima, 1999] : S. Tobishima, J. Yamaki, *A consideration of lithium cell safety*, Journal of Power Sources, 81–82 (1999), 882–886.

[Tudela Ribes, 1996] : A. Tudela Ribes , P. Beaunier, P. Willmann , D. Lemordant, *Correlation between cycling efficiency and surface morphology of electrodeposited lithium. Effect of fluorinated surface active additives.*, Journal of Power Sources, 58, (1996), 189-195.

[Verevkin, 2008] : S.P. Verevkin, A.V. Toktonov, Y. Chernyak, B. Schäffner, A. Börner, *Vapour pressure and enthalpy of vaporization of cyclic alkylene carbonates*, Fluid Phase Equilibria, 268, (2008), 1-6.

[Vogdanis, 1990] : L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, *Synthetic and thermodynamic investigations in the polymerization of ethylene carbonate*, Macromolecular Chemistry and Physics, 191, 3, (1990), 465–472.

[Wang, 2011] : H. Wang, A. Tang, K. Huang *Oxygen evolution in overcharged $Li_xNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ electrode and its thermal analysis kinetics*, Chinese Journal of Chemistry, 29, 8, (2011), 27-32.

[Wang, 2012] : Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, C. Chen, *Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery*, Journal of Power Sources, 208, (2012), 210-224.

[Wijnen, 1961] : M.H.J. Wijnen, *Decomposition of dimethyl carbonate on quartz*, The Journal of Chemical Physics, 34, (1961), 1465.

[Williams, 1975] : F. A. Williams, *A review of some theretical considerations of turbulent flame structure*, Agard Conference Procedings, *164*, (1975).

[Xu, 2004] : K. Xu, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, Chemical Review, 104, (2004), 4303-4417.

[Yang, 2005] : H. Yang, H. Bang, K. Amine, J. Prakash, *Investigations of the exothermic reactions of natural graphite anode for li-ion batteries during thermal runaway*, Journal of the Electrochemical Society, 152, (2005), A73-A79.

[Yang, 2006] : H. Yang, G.V. Zhuang, P.N. Ross, *Thermal stability of $LiPF_6$ salt and Li-ion battery electrolytes containing $LiPF_6$,* Journal of Power Sources, 161 (2006), 573-579.

[Ye, 2016] : J. Ye, H. Chen, Q. Wang, P. Huang, J. Sun, S. Lo, *Thermal behavior and failure mechanism of lithium ion cells during overcharge under adiabatic conditions*, Applied Energy, 182, (2016), 464–474.

[Yoshida, 1997] : H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *Degradation mechanism of alkyl carbonate slvents used in lithium-ion cells during initial charging*, Journal of Power Sources, 68, (1997), 311-315.

[Yoshida, 2006] : Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Direct synthesis of organic carbonates from the reaction of CO_2 with methanol and ethanol over CeO_2 catalysts*, Catalysis Today, 115, (2006), 95-101.

[Yu, 2014] : H. Yu, W. Han, J. Santner, X. Gou, C.H. Sohn, Y. Ju, Z. Chen, *Radiation-induced uncertainty in laminar flame speed measured from propagating spherical flames*, Combustion and Flame, 161, (2014), 2815–2824 .

[Yu, 2017] : Y. Yu, J. Wang, P. Zhang, J. Zhao, *A detailed thermal study of usual $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiMn_2O_4$ and $LiFePO_4$ cathode materials for lithium ion batteries,* Journal of Energy Storage, 12, (2017), 37-44.

[Yuan, 2015] : Q. F. Yuan, F. Zhao, W. Wang, Y. Zhao, Z. Liang, D. Yan, *Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries,* Electrochimica Acta, 178 (2015), 682–688.

[Zhang, 2006] : S.S. Zhang, *A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries*, Journal of Power Sources, 162, (2006), 1379-1394.

[Zhang, 2010] : X. Zhang, J. Zuo, C. Jian, *Experimental Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Binary Systems of Ethyl Methyl Carbonate + Methanol, + Ethanol, + Dimethyl Carbonate, or + Diethyl Carbonate at 101.3 kPa*, Journal of Chemical & Engineering data, 55, (2010), 4896–4902.

[Zheng, 2016] : Y. Zheng, K. Qian, D. Luo, Y. Li, Q. Lu, B. Li, Y.-B. He, X. Wang, J. Li, F. Kang, *Influence of over-discharge on the lifetime and performance of $LiFePO_4$/graphite batteries*, RSC Advances, 6, (2016), 30474–30483.

Yann CARVALHAIS FERNANDES

Etude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'une rupture de confinement d'une batterie Li-ion soumise à un essai abusif

Résumé :

Garantir la sécurité des batteries Li-ion en situation accidentelle est un des enjeux majeurs pour leur déploiement dans des systèmes embarqués. De nombreux essais abusifs (agressions mécaniques, thermiques ou électriques) conduisent à l'émanation de gaz dont la quantité et la nature dépendent, notamment, des matériaux constitutifs de la batterie. Dans ce contexte, il est proposé d'étudier le lien agression-émanation gazeuse via la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un essai abusif de type surcharge. Une meilleure connaissance des gaz émis permettra d'orienter en amont les choix des matériaux de conception des batteries et d'améliorer en aval l'aspect inflammabilité après déconfinement.
Dans une première partie, les deux types de montage mis au point afin de réaliser des tests de surcharge couplés à l'identification et la quantification des gaz émis suite au déconfinement de la cellule Li-ion commerciale étudiée sont décrits. Le montage statique permet l'analyse en fin de test et le montage continu permet l'analyse des gaz en continu pendant le test. Les résultats de ces essais sont ensuite discutés et confrontés à ceux de la littérature.
Dans une seconde partie, un montage de dégradation thermique des solvants volatils de l'électrolyte de la cellule Li-ion d'étude est développé afin d'évaluer la contribution de cette agression thermique dans l'émanation totale de la cellule d'étude soumise aux tests de surcharge pratiqués est présenté.
Enfin, l'apport possible de la modélisation à la compréhension des mécanismes réactionnels et à l'étude de la sécurité après déconfinement est discuté.

Mots clés : batterie Li-ion, essai abusif, surcharge, analyse émanation gazeuse, dégradation thermique, inflammabilité

Investigation of the reaction mechanisms occurring during Li-ion battery overcharge

Abstract :

Many devices involve Li-ion batteries (cell phones, laptops, electric vehicles, airplanes…). As hazardous situations can occur during the life of the battery, it is of great importance to understand its behavior under abusive conditions (mechanical, thermal or electrical). In particular, the study of overcharge, which consists in forcing a current through the cell, can be very helpful in improving battery safety. Very few studies in the literature have focused on the chemical reaction mechanisms responsible for failure during overcharge. Nevertheless, this is of great interest because a Li-ion battery can produce reactions in a sealed container and thus appears as a very reactive system.
In this study, experimental and numerical approaches were employed to understand the reaction mechanisms that occur during overcharge testing. Experiments consisted in studying:
- the overcharge kinetics of a 35 cm3 commercial battery at an initial state of charge (SOC) of 100%. The battery was maintained in a known volume and the gaseous sample was withdrawn continuously and at the end of the test. The main gaseous species (inert gases such as CO_2, flammable and toxic gases such as CO, H_2, solvent vapors) were identified and quantified by gas phase chromatography coupled with mass spectrometry and FTIR spectroscopy.
- thermal stability of electrolytes in order to quantify the influence of the solvent in the total gas cell emission.
Experimental results were compared with simulations based on thermodynamic and kinetic calculations carried out using a detailed reaction mechanism.

Keywords : Li-ion battery, abuse test, overcharge, vent gas analyses, thermal degradation, flammability

CEA, Le Ripault
BP 16, 37260 Monts
Institut de Combustion, Aérothermique, Réactivité et Environnement
1C Avenue de la recherche scientifique
45071 Orléans Cédex 2