



HAL
open science

Prise en compte du risque de propagation de l'emballage thermique dans le développement des modules de batteries. Approche expérimentale tenant compte de la génération de gaz

Natacha Darnet

► To cite this version:

Natacha Darnet. Prise en compte du risque de propagation de l'emballage thermique dans le développement des modules de batteries. Approche expérimentale tenant compte de la génération de gaz. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALI024 . tel-04659576

HAL Id: tel-04659576

<https://theses.hal.science/tel-04659576>

Submitted on 23 Jul 2024

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : MEP - Mécanique des fluides Energétique, Procédés

Unité de recherche : CEA Grenoble / LITEN

Prise en compte du risque de propagation de l'emballement thermique dans le développement des modules de batteries. Approche expérimentale tenant compte de la génération de gaz.

Risk of the thermal runaway propagation in the development of battery module Experimental approach taking into account gas generation.

Présentée par :

Natacha DARMET

Direction de thèse :

Magali REYTIER

Directeur de Recherche CEA-E5, Université Grenoble Alpes

Directrice de thèse

Rémi VINCENT

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Serge Pelissier

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Gustave Eiffel

Stéphanie De Persis

MAITRESSE DE CONFERENCES, Université d'Orléans

Thèse soutenue publiquement le **19 mars 2024**, devant le jury composé de :

Magali REYTIER

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA

Directrice de thèse

Serge Pelissier

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Gustave Eiffel

Rapporteur

Stéphanie De Persis

MAITRESSE DE CONFERENCES, Université d'Orléans

Rapporteuse

Yann Bultel

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes

Président

Julien Lallement

INGENIEUR DE RECHERCHE, Automotive Cells Company

Examineur

Invités :

Rémi Vincent

INGENIEUR DE RECHERCHE, CEA



Résumé de la thèse

Dans le cadre de la transition énergétique, les batteries au lithium-ion prennent une place prépondérante, notamment dans l'optique du stockage et du transport. L'analyse des modes de défaillance montre que même si la probabilité reste faible, l'auto-emballlement d'une batterie présente des conséquences à maîtriser. Il est donc indispensable d'étudier les phénomènes menant à la propagation de l'emballlement d'une cellule aux cellules voisines. Ainsi, cette thèse propose une évaluation fine des paramètres moteurs de la propagation de l'emballlement thermique dans un module de batteries. L'état actuel de l'état de l'art propose différentes approches basées sur une pluralité de méthodes de caractérisation. Cependant, certains mécanismes restent encore à approfondir via des mesures particulières à chaque étape de l'évènement.

Tout d'abord, lors d'incidents, la matière présente dans la cellule réagit en produisant du gaz, sollicitant ainsi mécaniquement les parois de la cellule. Un dispositif expérimental de mesure de pression interne de la cellule a ainsi été développé, permettant un suivi *operando* de cette génération de gaz. Le couplage de cette mesure aux déformations des parois a confirmé par ailleurs l'impact non négligeable des phénomènes de gonflement des électrodes sur la tenue mécanique du godet.

A partir d'une température critique, l'emballlement thermique de la cellule lithium-ion se déclenche, suivi de l'éjection de matière (gaz, flamme, particules) à haute température. La dynamique de ce jet a été analysée, de sa genèse, dans la cellule, à son éjection par l'utilisation de capteurs de pression et caméras rapides à différents spectres.

Des transferts thermiques s'opèrent ensuite entre les éjectas et les cellules proches, pouvant provoquer la propagation de l'emballlement thermique. Afin de prévoir ces échanges thermiques, l'énergie libérée par la 1^{ère} cellule a été caractérisée par calorimétrie selon différentes configurations. Puis, à partir de la connaissance de ce paramètre clef et de la dynamique d'éjection, un calcul de flux thermique émis a alors été proposé. Par ailleurs, l'observation aux rayons X de la matière active pendant l'évènement a mis en évidence le lien direct entre la cinétique de dégradation et la génération de gaz, tout en soulevant l'importance des particules de la cellule gâchette dans l'étude thermique des risques de propagation.

Enfin, la propagation de l'emballlement thermique entre cellules tout solide reconstituées a été évaluée expérimentalement, pour la première fois. Ces travaux ont démontré que la propagation est possible sur ces nouvelles technologies de batterie et que cette étude doit être approfondie.

Résumé en anglais

Lithium-ion batteries are playing a prominent role in the energy transition, particularly in terms of storage and transportation. The analysis of failure modes reveals that despite a low probability, the battery self-heating has consequences that requires mitigation. Studying the phenomena that lead to the propagation from a cell's thermal runaway to neighboring cells is essential. The key parameters involved in the thermal runaway propagation for a battery module are evaluated in detail in this thesis. Different approaches based on a plurality of characterization methods are proposed. Still, some mechanisms need further developments through specific measures at each stage of the phenomenon.

When incidents occur, the cell's materials react by producing gas, which mechanically affects the cell casing. An experimental device has been developed to measure the internal pressure of the cell, allowing an *operando* monitoring of this gas generation. The correlation of this measurement with the casing deformations also confirms the significant impact of electrode swelling on the casing's mechanical strength.

At a critical temperature, the lithium-ion cell initiates thermal runaway, which leads to the ejection of materials (gas, flame, particles) at high temperature. Pressure sensors and fast cameras at different spectra have been used to analyze the jet dynamics, from its genesis in the cell to its ejection.

Heat transfers then occur between the ejecta and surrounding cells, which can result in a thermal runaway propagation. Calorimetry has been used to characterize the first cell in order to predict its thermal exchanges in different configurations. Then, based on the knowledge of this energy release and the jet dynamics, a calculation of the emitted heat flow is proposed. The X-rays observations of the active material during the thermal runaway propagation reveal that degradation kinetics and gas generation are linked. It also stresses the importance of trigger cell particles in the thermal propagation risks.

Lastly, the thermal runaway propagation between rebuilt charged all-solid-states batteries cells have been evaluated experimentally, for the first time. This research has demonstrated that the propagation is feasible with these new battery technologies. The study must be conducted further.

Remerciement

Je souhaite tout d'abord remercier ma directrice de thèse Magali Reytier, qui m'a accompagné, encouragé et soutenue durant ces trois ans. Merci Magali pour ces années et pour ta grande gentillesse. Mes remerciements vont également à mon encadrant Rémi Vincent, qui m'a permis de découvrir le monde de la sécurité des batteries et me donner l'occasion de faire des essais expérimentaux dont je me souviendrais à jamais.

Je remercie Yann Bultel pour avoir présidé mon jury de thèse, Serge Pelissier et Stéphanie de Persis pour avoir été rapporteurs de ce mémoire, et Julien Lallement pour avoir accepté de prendre part au jury. Je les remercie tous pour leurs commentaires et remarques qui ont permis d'améliorer mes recherches et d'envisager des points de vue différents pour la suite.

Si ce travail est accompli aujourd'hui, ce n'est pas sans l'aide précieuse et indispensable des locataires, présents et passés, du bâtiment X, David, Kamel, Manon, Pierre, Jérôme, Adrien, Maria, Marco, Lucas, Julien et Gael. Ils m'ont tout appris, et notamment à faire exploser des batteries en toute sécurité. J'ai eu l'occasion et la chance de les rencontrer et de travailler avec eux, dans une ambiance très chaleureuse. Ils ont tous sans conteste contribué à la réussite de cette thèse.

Un grand merci également à toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de mes travaux de thèses, aux discussions scientifiques. Parmi eux, j'ai beaucoup apprécié les moments passés avec mes collègues du LAP durant nos pauses cafés et déjeuners et les sorties proposées. J'ai aussi pris beaucoup de plaisir à côtoyer toutes les personnes du SAMA et du STB et d'autres directions du CEA, mais également de l'ESRF. Avec eux, j'ai pu vivre des expériences de vie unique, découvrir des idées, des concepts et thématiques, et assouvir ma curiosité.

Ces trois années ont été possible par le soutien au quotidien de mes amies, Elise, Bouthayna et Cécile que je remercie énormément, et qui ont été les sources de ma motivation et d'épanouissement lors de nos escapades musicales, culinaires, montagnardes et par-delà les frontières.

Enfin, merci Papa, Maman et Irina pour votre soutien et amour inconditionnel.

Abréviations et variables

| | |
|-------------|--|
| AIE | Agence internationale de l'énergie |
| ARC | Accelerating Rate Calorimeter |
| ARIA | Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents (base de données) |
| ASSB | Batterie tout-solide (All-solid-state-battery) |
| ATEX | Atmosphère explosive |
| BMS | Battery Management System |
| C | Capacité (Ampère-heure) |
| C_D | Coefficient de décharge volumique |
| C_p | Capacité thermique (J/g.K) |
| CCE | Court-circuit externe |
| CCI | Court-circuit interne |
| CEA | Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives |
| CID | Current Interrupt Device |
| CSB | Copper Slug Battery |
| d | Déplacement des particules (m) |
| DMC | Carbonate de diméthyle |
| DSC | Calorimétrie Différentielle à Balayage (Differential Scanning Calorimetry) |
| EC | Carbonate d'éthylène |
| E_{acier} | Module d'Young de l'acier (GPa) |
| eMARS | Major Accident Reporting System (base de données) |
| ESRF | European Synchrotron Radiation Facility |
| ESS | Système de stockage d'énergie (Energy Storage System) |
| ET | Emballage thermique |
| FFC | Correction de champ plat (Flat-Field Correction) |
| FTIR | Fourier Transform InfraRed spectroscopy |
| FTRC | Fractional Thermal Runaway Calorimeter |
| HRR | Heat Release Rate (Watt) |
| INERIS | Institut national de l'environnement industriel et des risques |
| L_{tot} | Longueur totale de la couche d'électrode captées par la caméra (mm) |
| L_{TR} | Longueur de la couche d'électrode ayant déjà réagi (mm) |
| LCO | Dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO ₂) |
| LFP | Phosphate de fer lithié (LiFePO ₄) |

| | |
|------------------------|--|
| Li-ion | Lithium-ion |
| LMO | Lithium-manganèse (LiMn_2O_4) |
| LLZO | Lithium Lanthanum Zirconium Oxide |
| LTO | Lithium-titane ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) |
| m | Masse (kg) |
| M_a | Nombre de Mach |
| NASA | National Aeronautics and Space Administration |
| NCA | Lithium nickel-manganèse-cobalt (LiNiCoAlO_2) |
| Ni-MH | Nickel-hydrure métallique |
| NMC | Dioxyde de cobalt, manganèse, nickel et de lithium ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) |
| P | Pression (bar) |
| P_{atm} | Pression atmosphérique (bar) |
| P_b | Pression ambiante (bar) |
| P_{max} | Pression maximale (bar) |
| PC | Polycarbonate |
| PE | Polyéthylène |
| PIV | Vélocimétrie par images de particules |
| PP | Polypropylène |
| PR | Capteur de pression |
| PTC | Positive Temperature Coefficient |
| PTV | Vélocimétrie par suivi de particules (Particle Tracking Velocimetry) |
| Q | Energie libérée (kJ) |
| Q_{conv} | Energie transférée par convection (kJ) |
| Q_f | Energie transférée par les flammes (kJ) |
| Q_p | Energie transférée par les particules (kJ) |
| Q_{rad} | Energie transférée par radiation (kJ) |
| Q_{tab} | Energie transférée par le busbar (kJ) |
| Q_{th} | Energie thermique libérée par une cellule lors d'emballage thermique (kJ) |
| $Q_{\text{transfert}}$ | Energie thermique transférée d'une cellule gâchette à une cellule cible (kJ) |
| Q_v | Energie transférée par les gaz chauds (kJ) |
| \dot{Q} | Flux thermique issue du flux de matière (kW) |
| rm | Pourcentage de matière ayant réagit (%) |
| R_{cell} | Rayon de la cellule (mm) |
| Re_{acier} | Limites d'élasticité de l'acier (MPa) |
| RASSB | Batterie tout-solide réassemblée (Reassembled All-Solid-State-Battery) |

| | |
|----------------|--|
| SEI | Solid Electrolyte Interphase |
| SOC | Etat de charge (%) – State Of Charge |
| SSB | Solid state battery |
| t_{cell} | Epaisseur de la cellule (μm) |
| t_{end} | Temps de fin de propagation de l'emballement thermique (ms) |
| t_{ini} | Temps d'initialisation de l'emballement thermique (ms) |
| t_p | Temps de propagation de l'emballement thermique (ms) |
| t | Temp (s) |
| T | Température en surface de la cellule ($^{\circ}\text{C}$) |
| T_{amb} | Température ambiante ($^{\circ}\text{C}$) |
| T_{ini} | Température d'initialisation de l'emballement thermique d'une cellule ($^{\circ}\text{C}$) |
| T_{max} | Température maximale d'une cellule lors d'emballement thermique ($^{\circ}\text{C}$) |
| TC/TCR | Thermocouple |
| TR | Thermal runaway |
| TRP | Thermal runaway propagation |
| U | Tension (V) |
| u | Vitesse de l'écoulement (m/s) |
| $V_{montage}$ | Volume d'air dans le montage (L) |
| V | Volume de gaz (L) |
| \dot{V} | Débit volumique de gaz (L/s) |
| VSP2 | Vent Sizing Package 2 |
| ZEMA | Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen (base de données) |
| ϵ | Déformation d'un matériau ($\mu\text{m}/\text{m}$) |
| γ | Coefficient adiabatique |
| μGC | Micro Gas Chromatograph |
| ν_{acier} | Coefficient de poisson de l'acier |
| ρ | Masse volumique (kg/m^3) |
| σ | Contraintes mécaniques (MPa) |
| 18650 | Cellule cylindrique (18mm de diamètre et 650mm de hauteur) |
| 21700 | Cellule cylindrique (21mm de diamètre et 700mm de hauteur) |

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 13 |
| 1. Contexte | 13 |
| 2. Objectifs et approche expérimentale | 15 |
| 3. Bibliographie | 17 |
| Chapitre I : L'emballage thermique, moteur de la propagation dans un module de batterie – Etat de l'art | 18 |
| 1. Introduction sur les batteries lithium-ion | 18 |
| a. Rappels succincts sur la composition d'une batterie | 18 |
| b. Principe de fonctionnement et limitations | 20 |
| c. Architecture d'une batterie lithium-ion | 21 |
| 2. L'emballage thermique, un processus majeur à l'origine des accidents de batteries | 22 |
| a. Incidents répertoriés – origine des sinistres et conséquences | 22 |
| b. Etudes des risques associés à l'emballage thermique | 24 |
| 3. Emballage thermique – processus et analyse | 26 |
| a. Comment apparait l'emballage thermique d'une cellule ? | 26 |
| b. Phénomènes de dégradations à l'intérieur de la cellule | 28 |
| c. Cas du vieillissement des batteries | 29 |
| d. Ejection de matières pendant l'emballage thermique | 30 |
| e. Les différents éléments de sécurité d'une cellule prévus pour arrêter ou retarder le processus d'emballage thermique | 31 |
| f. Rôle de l'électrolyte liquide dans les incidents de batterie et développement de nouvelles technologies | 32 |
| 4. Caractérisation de l'emballage thermique – approches et démarches méthodologiques | 33 |
| a. Caractérisation multi-physique de l'emballage thermique | 33 |
| b. Méthodes de caractérisation d'un emballage thermique | 33 |
| c. Variabilité des résultats obtenus selon les caractéristiques de la cellule | 35 |
| 5. De la cellule au module : propagation de l'emballage thermique | 37 |
| a. Deux phénomènes majeurs à la base de la propagation de l'emballage thermique | 37 |
| b. Etude et caractérisation multi-physique de la propagation de l'emballage thermique dans la littérature | 38 |
| c. Conditions propices à la propagation de l'emballage thermique dans un module | 38 |
| d. Les différents dispositifs de sécurité conçus pour stopper ou retarder le processus de propagation de l'emballage thermique [33] | 39 |
| 6. Conclusion | 41 |
| 7. Bibliographie | 43 |

| | |
|--|-----------|
| Chapitre II : Etude <i>in situ</i> des phénomènes mécaniques induits par abus électrique avant emballement thermique | 50 |
| 1. Introduction | 50 |
| 2. Suivi des phénomènes mécaniques et chimiques in-situ | 51 |
| a. Jauges de déformation : mesure de déformations de la paroi de la cellule | 51 |
| b. Capteur de pression : mesure de la génération de gaz lors d'un incident sur la batterie | 54 |
| 3. Développement d'un dispositif expérimental afin d'étudier la dynamique de génération des gaz | 56 |
| a. Choix du capteur de pression | 56 |
| b. Instrumentation de la cellule | 57 |
| c. Acquisition des mesures durant une surcharge 2C2U et validation du montage expérimental | 58 |
| 4. Impact de la génération des gaz sur la paroi de la cellule durant une surcharge : couplage des mesures de pression avec des mesures de déformations | 59 |
| a. Choix des jauges de déformations | 59 |
| b. Instrumentation de rosettes sur la cellule | 60 |
| c. Mesures de déformation sur les parois de la cellule durant une surcharge 2C2U | 61 |
| 5. De la mesure des déformations à la mesure de la pression mécanique appliquée sur la paroi de la cellule | 62 |
| a. Rappel des conditions de mesure | 62 |
| b. Premiers calculs de la direction non principale des déformations | 63 |
| c. Déformations et contraintes dans direction principale | 65 |
| d. Calcul de la pression mécanique mesurée sur les parois de la cellule | 65 |
| e. Validations des calculs et hypothèses | 65 |
| 6. Effets mécaniques mesurés sur les parois de la cellule – origine et corrélations | 68 |
| a. Comparaison des deux méthodes de mesures de pression | 68 |
| b. Gonflement des électrodes de graphites | 69 |
| c. Dégradation des électrodes et génération de gaz | 70 |
| d. Forces mécaniques surfaciques appliquées sur les parois de la cellule pendant une surcharge – phénomènes en cause | 71 |
| 7. Conclusions et perspectives | 71 |
| 8. Bibliographie | 74 |
| Chapitre III : Etude de la dynamique du jet de matières durant l'emballement thermique | 77 |
| 1. Introduction | 77 |
| 2. Suivi des phénomènes de dégradation de la matière et de génération de gaz durant l'emballement thermique | 79 |
| a. Etude de la dégradation de la matière par imagerie rapide aux rayons X dans la littérature | 79 |
| b. Etude du jet de matière dans la littérature | 81 |
| c. Développement d'un montage expérimental permettant l'observation de la dégradation des électrodes durant l'emballement thermique | 83 |
| d. Acquisition et traitement de l'image | 84 |

| | |
|---|-----|
| 3. Résultats - Observations de la dégradation des matériaux dans la cellule et de l'éjection de matière durant un emballement thermique _____ | 85 |
| a. Etude de la génération de gaz et de l'évolution de la température _____ | 85 |
| b. Observation de la délamination des électrodes et génération de gaz et particules sous rayons X _____ | 86 |
| c. Détermination du volume et débit de gaz instantané généré durant l'emballement thermique _____ | 88 |
| d. Corrélation entre les dégradations observées dans la cellule par rayons X et la dynamique d'éjection des gaz _____ | 89 |
| 4. Zoom sur la génération des gaz à l'intérieur de la cellule _____ | 91 |
| a. Capteur de pression interne et préparation de la cellule _____ | 92 |
| b. Mesures de la pression interne lors de l'agression thermique _____ | 92 |
| c. Mesures de la pression de gaz interne – comparaison avec les résultats de la littérature par simulation _____ | 93 |
| d. Zoom sur la surpression lors de l'emballement thermique _____ | 94 |
| 5. Evaluation de la dynamique d'éjection des gaz _____ | 95 |
| a. Hypothèse d'une tuyère à écoulement isentropique _____ | 95 |
| b. Caractérisation du nombre de Mach au col _____ | 97 |
| c. Caractérisation des paramètres dynamiques selon l'écoulement au col _____ | 98 |
| d. Caractérisation des paramètres dynamiques pour le cas d'étude _____ | 99 |
| e. Comparaison entre les vitesses expérimentales obtenues et celles issues de simulations _____ | 100 |
| 6. Etude de la dynamique d'éjection des particules dans la littérature _____ | 102 |
| a. Intérêt de l'étude de la dynamique d'éjection des particules _____ | 102 |
| b. Visualisation des particules et mesures de vitesse dans la littérature _____ | 103 |
| c. Vélocimétrie par suivie de particules : limites _____ | 104 |
| 7. Caractérisation des vitesses de particules et du coefficient de décharge volumique dans mon cas d'étude _____ | 105 |
| a. Dispositif expérimental _____ | 105 |
| b. Observation générale du phénomène d'éjection de matières lors de l'emballement thermique _____ | 106 |
| c. Analyse du phénomène d'éjection de particules _____ | 107 |
| d. Analyse du phénomène de génération des gaz enflammés _____ | 108 |
| e. Mesures des vitesses de particules et gaz enflammés par PTV (vélocimétrie par suivi de particules) _____ | 109 |
| f. Couplage de la vitesse des particules à la vitesse d'éjection des gaz ; calcul du coefficient de décharge volumique _____ | 110 |
| 8. Conclusions et perspectives _____ | 111 |
| 9. Bibliographie _____ | 113 |

| | |
|--|------------|
| Chapitre IV : Quantification de l'apport thermique du jet de matières, moteur de la propagation de l'emballage thermique | 117 |
| 1. Introduction | 117 |
| 2. Mesures calorimétriques de l'emballage thermique dans la littérature | 119 |
| a. Calorimétrie : principes | 119 |
| b. Différentes techniques de calorimétrie | 120 |
| 3. Quantification de l'énergie thermique générée par une cellule LGHG2 lors d'un emballage thermique initié par surtempérature | 121 |
| a. Description du montage expérimental : calorimètre adiabatique | 121 |
| b. Calculs et bilan thermique | 122 |
| c. Caractérisation des paramètres thermiques de la cellule LGHG2 lors d'un essai en surtempérature à 6°C/min | 124 |
| 4. Etude de la propagation de l'emballage thermique dans un mini-module | 125 |
| a. Description du montage expérimental : adaptation du montage ESRF pour la propagation | 125 |
| b. Emballage thermique de deux cellules – résultats expérimentaux | 126 |
| c. Observation et analyse d'un essai de propagation de l'emballage thermique sous rayons X avec deux cellules LGHG2 | 127 |
| d. Calcul du flux thermique généré par un emballage thermique | 130 |
| e. Mesure de la puissance thermique générée durant les différents emballages thermiques | 131 |
| 5. Etude de l'influence du flux thermique de jets de matières sur la propagation de l'emballage thermique dans un pack de batterie | 132 |
| a. Propagation de l'emballage thermique - essais sur deux types de batteries | 133 |
| b. Impact de la technologie de la cellule sur le temps de propagation | 133 |
| c. Impact du flux thermique généré par la cellule gâchette sur la propagation de l'emballage thermique | 138 |
| 6. Conclusions et perspectives | 142 |
| 7. Bibliographie | 143 |
| Synthèse et conclusion générale | 146 |
| Annexe | 146 |

Prise en compte du risque de propagation de l'emballage thermique dans le développement des modules de batteries. Approche expérimentale tenant compte de la génération de gaz.

Introduction générale

1. Contexte

Depuis les années 1990, les batteries au lithium-ion se sont largement répandues dans tous les secteurs industriels et technologiques. La demande, le besoin et son utilisation sont en constante augmentation dans le monde (Figure 1 ; Agence Internationale de l’Energie) [1]. Simples et relativement faciles d’emploi, ces batteries sont utilisées comme stockage d’énergie électrochimique. De par leurs dimensions, elles ont permis le développement et notamment la portabilité de nombreuses technologies électroniques [2], telles que le téléphone, l’ordinateur, l’appareil photo... Cette technologie est également mobilisée et développée pour le stockage d’énergie à plus grande échelle (stockages stationnaires en particulier) [3].

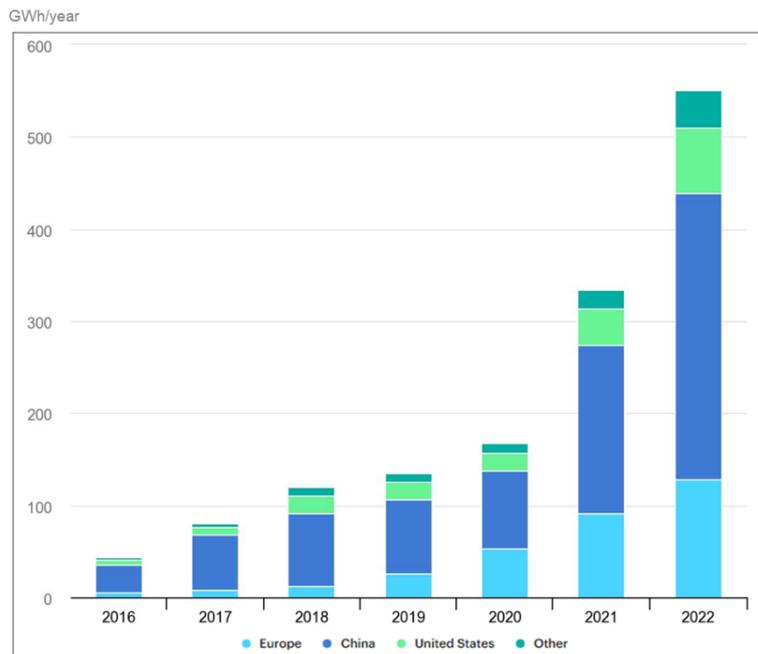


Figure 1 : Demande en batterie au lithium-ion par région entre 2016 et 2022 – tiré de [1]

De façon générale, elles s’inscrivent dans le processus de transition énergétique et développement d’infrastructures énergétiques indispensables à l’atteinte des objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre. Cette technologie constitue une alternative aux énergies fossiles, notamment dans le domaine de la mobilité, via l’électrification des motorisations ; elle participe à la réduction des émissions liées à cette problématique [4]. Toutes ces raisons ont ainsi contribué à l’essor de la batterie lithium-ion à travers le monde et à la complémentarité face à d’autres types de batterie (Figure 2) telles que les batteries au plomb ou Ni-MH. Cette technologie au lithium-ion participe activement aux énormes enjeux énergétique, économique, environnemental, sociétal et industriel actuels.

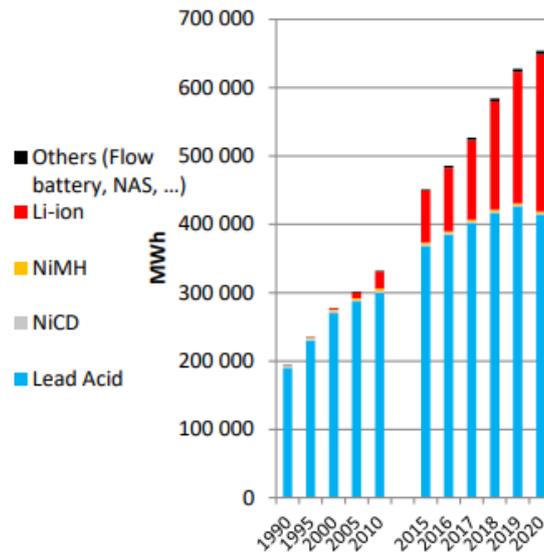


Figure 2 : Le marché mondiale des batteries entre 1990 et 2020 en MWh - tiré de [10]

Au fil des années, la recherche scientifique internationale a permis d'augmenter la capacité de stockage d'énergie de cette technologie. Néanmoins, le poids et les dimensions de cette dernière restent un problème. C'est le cas notamment dans le domaine des transports ; le poids d'une batterie est aujourd'hui majoritaire dans les voitures électriques [5]. Ainsi, des travaux sur le dimensionnement (dimension, masse,...) et sur la capacité de stockage ont été menés en parallèle, à des fins d'une meilleure autonomie.

Cependant, ces améliorations ne sont pas sans risque. En effet, ces deux axes de recherche ont conduit à une augmentation de la gravité des conséquences suite à un incident/accident lié aux batteries lithium-ion. Ces batteries, de plus petites dimensions mais avec plus d'énergie stockée, peuvent amener à des conséquences plus graves.

L'analyse de quelques incidents/accidents survenus sur des voitures [6, 7] ou bus électriques [8, 9] (généralement largement médiatisés) montrent des véhicules totalement « fondus » suite à un incident de batterie (Figure 3). Lors de ces événements, une défaillance est apparue sur une des batteries, générant des flammes, des gaz chauds et de la matière en fusion. Cette éjection est la conséquence du phénomène d'**emballement thermique** de la batterie. Ces véhicules disposent de nombreuses cellules de batteries, regroupées par modules et/ou pack ; une **propagation** du phénomène a donc été possible entre ces nombreuses cellules et a augmenté les conséquences du phénomène initial.

Il existe aujourd'hui des milliards de batteries au lithium-ion ; on s'oriente actuellement vers une augmentation forte de la demande. Sur cette base, la gestion des risques associés à cette technologie reste fondamentale. Elle s'impose naturellement dès la conception de batterie.

Conscients de ces dangers, les chercheurs se sont attelés à la compréhension de ces phénomènes. La majorité des recherches est axée sur les défaillances d'une batterie et la gestion des conséquences d'un incident, afin d'en améliorer la sécurité. Dans ce contexte mes travaux menés sur des batteries lithium-ion viennent compléter la compréhension globale de l'emballement thermique, centrée sur la détermination des paramètres clés pour pouvoir, à terme, dimensionner le module en évitant la propagation du phénomène.



Figure 3 : Voiture électrique (Tesla) totalement brûlée, suite à un accident sur une autoroute Suisse provoquant une défaillance de la batterie au lithium-ion - tiré de [6]

2. Objectifs et approche expérimentale

Le premier chapitre de ce mémoire correspond à un état de l'art ; il vise à donner une vue d'ensemble des travaux de recherches sur le risque d'emballement thermique d'une cellule lithium-ion jusqu'à sa propagation entre cellules voisines et sur les avancées technologiques de mitigations associées. Ainsi, les différentes étapes amenant à la propagation et l'influence des caractéristiques propres des batteries au lithium-ion sont décrites. Ce chapitre identifie également les différentes méthodes de mesures et d'analyses mobilisées par les chercheurs.

Dans ce contexte, mes recherches menées aux cours de 3 années (2021-2024) au CEA visent à approfondir 3 phénomènes spécifiques, développés dans 3 parties de ce mémoire. Elles reposent sur une approche multi-physique pour suivre la pression interne à la cellule, responsable de la dynamique d'éjection de la matière pour enfin proposer une estimation du flux thermique dû à ces éjectas et responsables du risque de propagation.

Dans un premier temps (chapitre II), je me suis focalisée sur **l'analyse des phénomènes physiques survenant au début de l'incident avant le premier emballement thermique**. Cette phase amont se caractérise par la production de gaz à l'intérieur de la cellule en lien avec la déformation des parois de la batterie. Jusqu'à présent, des études séparées traitaient de ces phénomènes. Mes travaux cherchent à identifier/préciser les liens entre ces phénomènes (production de gaz et déformation) et approfondir leurs compréhensions.

Au regard du risque de déchirure du godet mais aussi vis-à-vis de la quantité de gaz à maîtriser, j'ai cherché à quantifier **la pression générée à l'intérieur d'une cellule lithium ion en lien avec la production de gaz. Quelles sont les sollicitations du godet et quels sont les effets de la pression sur les parois de la batterie ? Quels liens entre pression des gaz et déformation du godet peut-on établir dans ce contexte ?**

Dans un second temps, mes recherches se sont concentrées sur **la dynamique d'éjection de matières lors de l'emballement thermique** (Chapitre III). Cette éjection est relativement peu documentée et a donné lieu à peu d'expérimentations dans la littérature. Ainsi, mes travaux cherchent à identifier/préciser : **Quels sont les liens entre ces phénomènes de dégradation dans une batterie et l'éjection de matières ? Quelle est la dynamique d'éjection des gaz, des flammes et des particules, en lien avec le suivi de pression interne étudiée au chapitre II ?**

L'approche thermique dans la compréhension du phénomène de propagation de l'emballement thermique est fondamentale. Plusieurs publications abordent l'énergie libérée par l'éjection de matières, sans forcément la mesurer dans son ensemble. Dans le Chapitre IV, mon objectif est de **proposer une méthode d'estimation du flux thermique dû à l'éjection de matières**. L'impact des particules sera notamment abordé et discuté.

En outre, ce chapitre IV rend aussi compte de premiers essais de propagation réalisés dans des modules de batteries de nouvelle génération, tout-solide, en cherchant à comparer le comportement des 2 types de chimie de 3^e et de 4^e génération.

Soulignons que ces travaux se sont donc focalisés à la fois sur la nature des événements à l'intérieur de la cellule mais aussi hors de la cellule vis-à-vis du risque de propagation. Ils traitent de différentes phases de l'emballement thermique (de la dégradation de la matière dans la cellule jusqu'à la propagation dans un module). Ils reposent sur des études multi-physiques et un grand nombre d'expérimentations, réalisées avec les moyens du CEA de Grenoble et ceux de l'ESRF.

Enfin, une synthèse de mes travaux et une conclusion générale clôturent ce manuscrit. Des perspectives de recherche sont proposées et constituent des axes d'approfondissement pour des travaux futurs.

Au-delà d'échanges fructueux, mes recherches expérimentales à risque, ont mobilisé de nombreux collaborateurs du CEA, particulièrement au sein de mon laboratoire LAP, mais également au sein du LM, L2EP et L2PC et à l'ESRF. Au total, une vingtaine de personnes, associant des compétences très variées, est intervenue ponctuellement pour que tous ces essais soient faisables.

3. Bibliographie

- [1] IAE, «Battery demand by region, 2016-2022,» [En ligne]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/battery-demand-by-region-2016-2022>.
- [2] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho et G. Pasaoglu, «The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 89, pp. 292-308, 2018.
- [3] T. Chen, Y. Jin, H. Lv, A. Yang, M. Liu, B. Chen, Y. Xie et Q. Chen, «Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems,» *Transactions of Tianjin University*, vol. 26, n°13, pp. 208-217, 2020.
- [4] X. Zeng, M. Li, D. Abd El-Hady, W. Alshitari, A. S. Al-Bogami, J. Lu et K. Amine, «Commercialization of Lithium Battery Technologies for Electric Vehicles,» *Advanced Energy Materials*, vol. 9, n°127, p. 1900161., 2019.
- [5] M. Zackrisson, L. Avellán et J. Orlenius, «Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles–Critical issues,» *Journal of cleaner production*, vol. 18, n°115, pp. 1519-1529, 2010.
- [6] The Japan Times, «Swiss prosecutors investigate fatal Tesla crash, suspect 'thermal runaway' of battery,» 17 Mai 2018. [En ligne]. Available: <https://www.japantimes.co.jp/news/2018/05/17/business/swiss-prosecutors-investigate-fatal-tesla-crash-suspect-thermal-runaway-battery/>.
- [7] The New York Times, «After 3 Fires, Safety Agency Opens Inquiry Into Tesla Model S,» 19 Novembre 2013. [En ligne]. Available: <https://www.nytimes.com/2013/11/20/business/us-safety-agency-opens-inquiry-into-tesla-fires.html#:~:text=%E2%80%9CThe%20agency%20has%20opened%20a,participate%20in%20developing%20safety%20solutions..>
- [8] Le Monde, «La RATP retire temporairement 149 bus électriques de la circulation à Paris après deux incendies,» 29 Avril 2022. [En ligne]. Available: https://www.lemonde.fr/economie/article/2022/04/29/paris-la-ratp-retire-temporairement-149-bus-electriques-de-la-circulation-apres-deux-incendies_6124178_3234.html.
- [9] Die Zeit, «Brand in Busdepot: Kaum verwertbare Spuren an E-Bus,» 29 Octobre 2021. [En ligne]. Available: <https://www.zeit.de/news/2021-10/28/brand-in-busdepot-kaum-verwertbare-spuren-an-e-bus>.
- [10] AVICENNE ENERGY, «The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2011-2020,» 2021. [En ligne]. Available: <https://www.avicenne.com/pdf/The%20Rechargeable%20Battery%20Market%20and%20Main%20Trends%202020%20%E2%80%93%202030%20C%20Pilot%20Presentation%20at%20BATTERIES%202021%20Lyon%20France%20September%202021.pdf>.

Chapitre I : L'emballage thermique, moteur de la propagation dans un module de batterie – Etat de l'art

1. Introduction sur les batteries lithium-ion

Depuis une vingtaine d'années, les batteries lithium-ion sont largement présentes dans l'ensemble de nos systèmes électriques et énergétiques. On les trouve à la fois dans les transports, mais aussi dans les bâtiments ou encore dans des équipements portables (téléphones, ordinateurs...). Elles sont utilisées comme systèmes de stockage d'énergie (ESS). Elles font l'objet d'intenses recherches dans le monde compte tenu de l'enjeu que constitue le stockage de l'électricité.

La sécurité de cette technologie est tout à fait fondamentale. Tout le cycle de vie d'une batterie au lithium-ion, de la conception au recyclage en passant par son utilisation, peut en effet exposer à un risque d'emballage thermique défini par la suite.

L'objectif de ce 1^{er} chapitre est de présenter dans un premier temps la composition d'une batterie au lithium-ion, ainsi que son fonctionnement. Les risques associés aux batteries seront ensuite évoqués. L'impact d'un incident sur ce type de batterie sera décrit jusqu'à la propagation de l'emballage thermique d'une cellule à l'ensemble du module ou du pack. A partir des données de la littérature, j'exposerai les différentes méthodes expérimentales d'analyses pour décrire et appréhender l'emballage thermique. L'ensemble de cette synthèse me permettra de contextualiser et préciser les objectifs de mes travaux de thèse.

a. Rappels succincts sur la composition d'une batterie

Une batterie ou « accumulateur » au lithium-ion permet le stockage d'énergie électrique sous forme chimique. C'est ce que l'on appelle plus communément un système de stockage électrochimique. Il est basé sur un processus de conversion réversible d'énergie.

Une batterie peut être composée d'une ou plusieurs cellules. Une cellule est classiquement constituée (Figure 5) :

- d'une **électrode négative**, généralement en graphite. D'autres composants de cette électrode sont possibles tels qu'un mélange de graphite silicium La répartition des matériaux utilisés en 2022 dans le monde est illustré en Figure 4,

- d'une **électrode positive** en oxyde métallique. Cette électrode peut être de composition chimique variée : LiCoO_2 (dioxyde de cobalt et de lithium, LCO), LiNiCoAlO_2 (dioxyde d'aluminium, cobalt, nickel et de lithium, NCA), LiFePO_4 (Phosphate de fer lithié, LFP) et $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (dioxyde de cobalt, manganèse, nickel et de lithium, NMC). D'autres compositions chimiques pour cette électrode sont possibles et la répartition des matériaux (ex : Co, Li, Ni, Al,..) est illustrée en Figure 4 par l'AIE (Agence internationale de l'énergie) [1],
- d'un **électrolyte**, composé de complexes d'ions lithium mélangés à l'un des solvants organiques ou mélanges suivants : carbonate de diméthyle (DMC), carbonate d'éthylène (EC), ou polycarbonate (PC),
- d'un **séparateur** en matière plastique : polymères du type PE : polyéthylène ou PP : polypropylène, séparant la cathode de l'anode. Poreux, il laisse passer les ions Li^+ . Il permet d'éviter un court-circuit entre les deux électrodes.

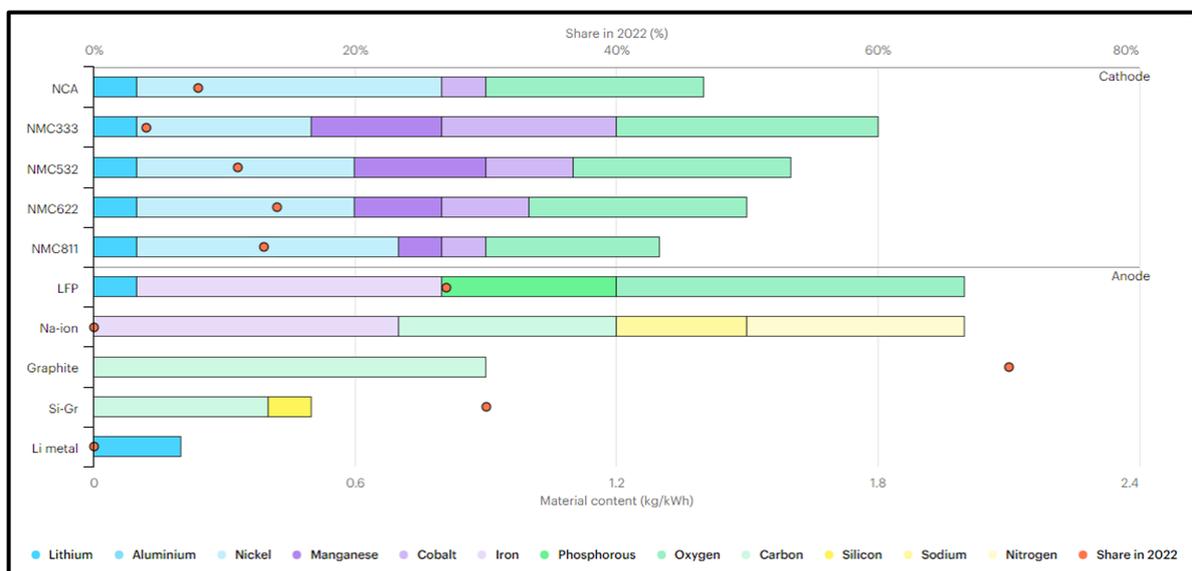


Figure 4 : Compositions chimiques des anodes et cathodes utilisées en 2022 - tiré de [1]

Notons qu'une couche de passivation, nommée SEI (Solid Electrolyte Interphase), se forme sur l'électrode négative durant la première charge de la cellule. Elle laisse ainsi de manière générale passer les ions lithium tout en permettant de limiter la corrosion de cette électrode par l'électrolyte [2]. Cette couche est un facteur clé de la sécurité de la cellule, mais également de sa durée de vie et sa performance. Elle peut ainsi être composée idéalement de composants inorganiques solubles ou insolubles tels que le Li_2CO_3 sur une épaisseur de quelques nanomètres.

On peut noter également que la plupart des composants d'une cellule lithium sont inflammables, particulièrement l'électrolyte [3] ou encore le séparateur.

b. Principe de fonctionnement et limitations

Une cellule de batterie au lithium-ion peut se charger et se décharger jusqu'à plusieurs centaines de fois, voire atteindre un millier de cycles (charge + décharge). Lors du chargement de la cellule, les ions lithium migrent de la cathode et s'accumulent au sein de l'anode en traversant le séparateur, tandis que les électrons passent par le circuit électrique externe [4]. Le processus s'inverse lors de la décharge de la batterie (Figure 5).

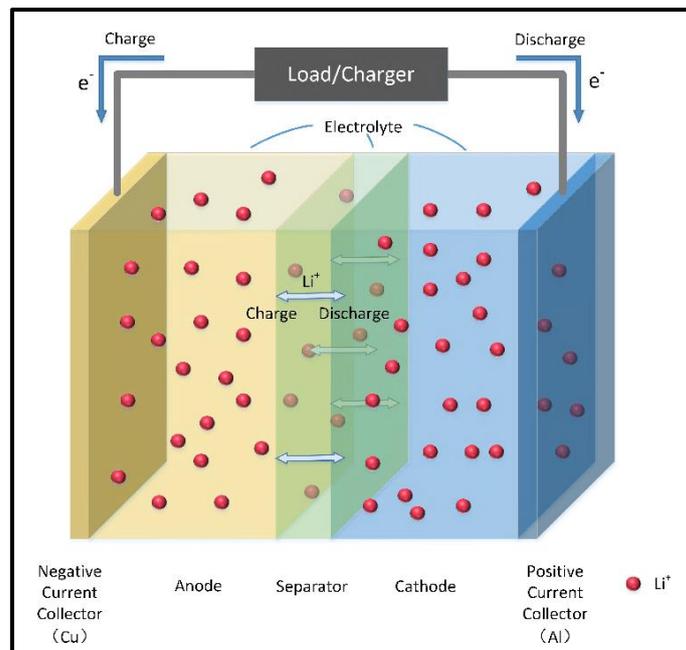


Figure 5 : Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion - tiré de [1]

Plus les électrodes peuvent stocker d'ions lithium et plus la cellule peut contenir d'énergie électrique. Cette **capacité** de stockage est exprimée en Ampère-heure (Ah) ; elle indique la quantité de courant que peut fournir une cellule lithium-ion au cours du temps. L'**état de charge** d'une cellule (SOC), exprimé en %, est le rapport entre la capacité résiduelle et la capacité nominale de l'accumulateur.

Le fonctionnement optimum de la batterie au lithium-ion se situe entre 10 et 30°C [5]. En effet dans ses travaux de thèse, Haber [2] montre qu'à basse température, lors de charges et décharges successives de batterie une augmentation de l'épaisseur de la couche SEI intervient. Des couches de lithium sur l'anode apparaissent (lithium-plating) et donc la formation de dendrite [6], pouvant impacter la sécurité de la cellule en transperçant le séparateur et créer un court-circuit. A des températures supérieures à 80°C (Figure 6), des travaux de recherches ont montré que la SEI pouvait se décomposer et générer une certaine quantité de gaz pouvant impacter fortement l'intégrité de l'enveloppe de la cellule [7].

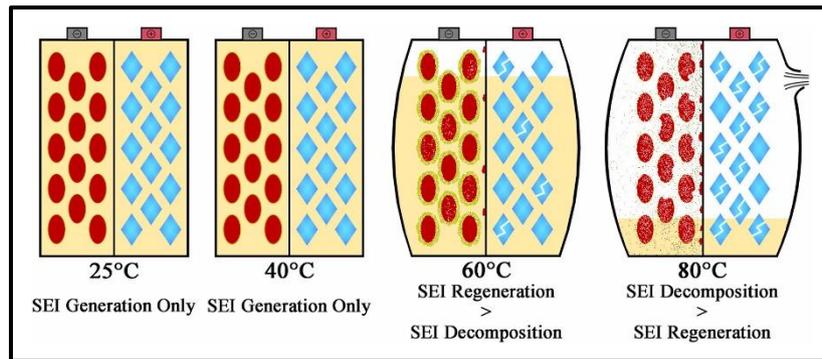


Figure 6 : Formation ou décompositions des couches de SEI sur l'anode en fonction de la température de la cellule - tiré de [4]

c. Architecture d'une batterie lithium-ion

Les cellules peuvent avoir différentes formes géométriques (cylindriques -18650 ou 21700-, prismatiques ou autres). Les composants de la cellule sont enroulés (bobino) dans un contenant métallique (godet), rigide ou déformable, le plus souvent en acier ou en aluminium (Figure 7).

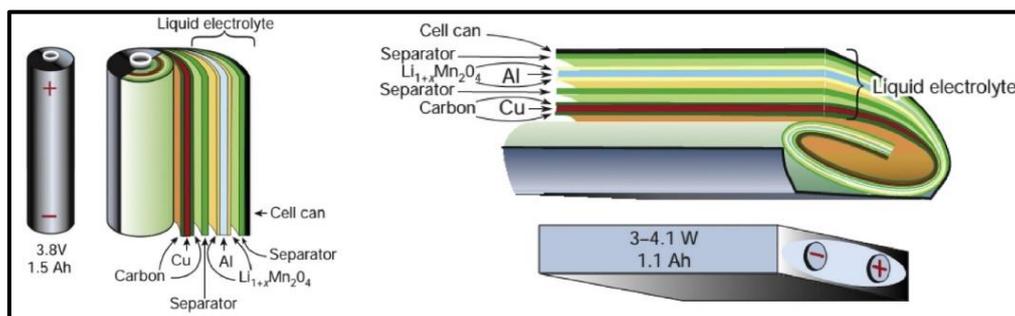


Figure 7 : Schéma d'une cellule de forme cylindrique (à gauche) et prismatique (à droite) - tiré de [4]

Les cellules au lithium-ion sont souvent définies par la composition de leurs électrodes et leurs densités d'énergie. Elles possèdent des tensions minimales et maximales propres, correspondant à des SOC entre 0% et 100%. Ainsi, le Tableau 1 montre que les cellules à base de LTO (Titane de lithium) et LFP (Lithium-fer-phosphate) ont des densités d'énergies plus faibles que les autres, contrairement aux cellules composées de NMC (Nickel-manganèse-cobalt), qui ont la densité d'énergie la plus élevée (170 Wh. kg^{-1}). Cependant, l'état de l'art de Camargos et al. [8] souligne que la densité d'énergie d'une cellule est inversement proportionnelle à sa sécurité opérationnelle. En effet, des cellules de type NMC, parmi les plus capacitatives en stockage d'énergie figurent parmi les technologies de batteries les moins stables et donc les moins sécuritaires.

| Symbol | Representation | Voltage (V) | Energy density (Wh/kg) |
|--------|---------------------------------------|-------------|------------------------|
| NCA | LiNiCoAlO_2 | 3.65 | 130 |
| NMC | LiNiMnCoO_2 | 3.8-4.0 | 170 |
| LFP | LiFePO_4 | 2.3-2.5 | 100 |
| LMO | LiMn_2O_4 | 4.0 | 120 |
| LCO | LiCoO_2 | 3.7-3.9 | 140 |
| LTO | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 2.3-2.5 | 100 |

Tableau 1 : Tension et densité d'énergie de batteries en fonction des électrodes utilisées - tiré de [81]

Des cellules lithium-ion peuvent être regroupées électriquement par des busbars (tiges métalliques) en modules qui eux-mêmes peuvent être connectés, en parallèle ou en série, pour former des packs de batteries (Figure 8). Afin de fournir l'énergie ; la tension ou la puissance requises, les modules ou les packs de batteries sont assemblés selon la demande et l'utilisation.

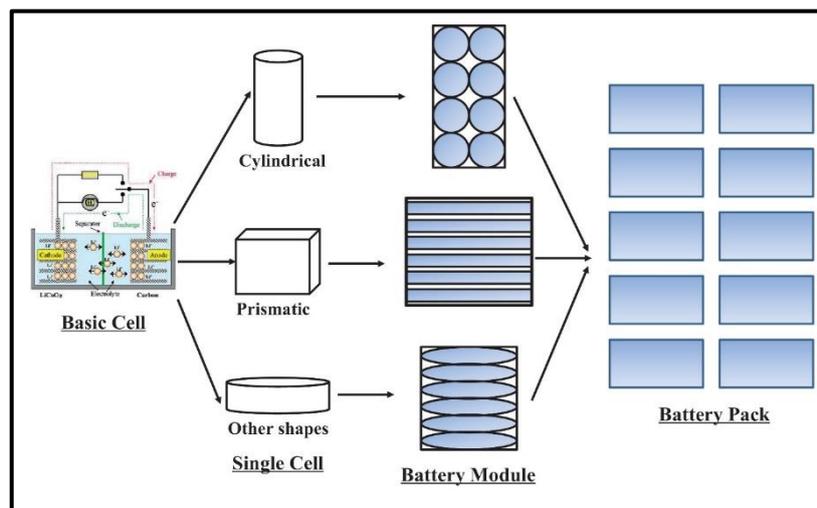


Figure 8 : Schéma d'une batterie au lithium-ion - tiré de [4]

2. L'emballage thermique, un processus majeur à l'origine des accidents de batteries

a. Incidents répertoriés – origine des sinistres et conséquences

Plusieurs bases de données répertorient en France et à l'international les incidents et/ou accidents liés à l'utilisation de batteries lithium-ion. Malgré un taux de défaillance de cellule très faible estimé à 1 pour 40 millions [9], la diffusion très large de cette technologie dans le monde et son utilisation massive font que de nombreux événements ont été recensés.

En France la base de données ARIA [10] (Analyse, Recherche et Informations sur les Accidents) inventorie les incidents, accidents ou presque accidents liés aux batteries Lithium-ion. Les bases de données eMARS (Major Accident Reporting System) [11] dans l'Union européenne, ZEMA [12] en Allemagne (Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen) répertorient également ce type d'incident/accident. La Figure 9 et les Tableau 2 et Tableau 3 apportent une illustration de différents événements survenus et rendent compte des diverses situations rencontrées.

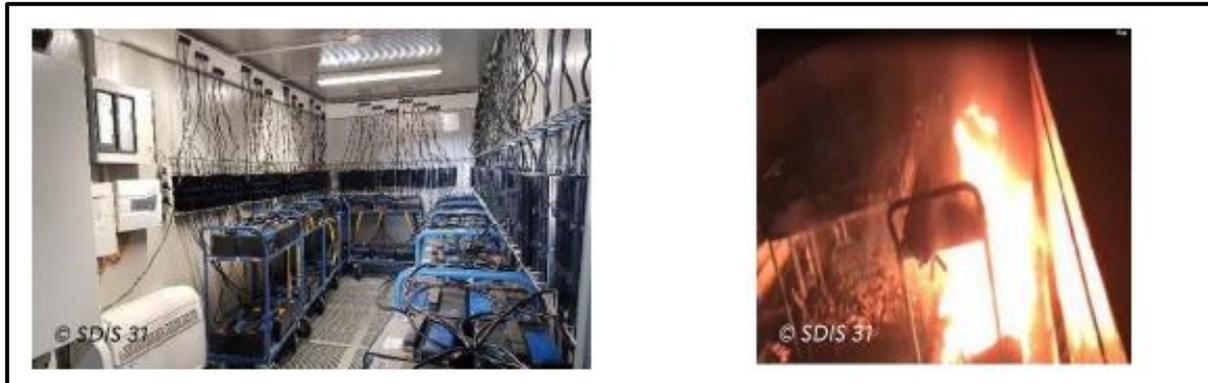


Figure 9 : Local de mise de charge de batteries Li-ion avant sinistre (à gauche) puis survenue d'un incendie (à droite) suite à l'emballage thermique d'un élément et propagation aux autres batteries (ARIA 54538) - tiré de [37]

| Date | Incidents | Causes |
|------------|--|---|
| 23/05/1999 | Explosion dans un établissement de recyclage à Rogerville | Incendie dans l'établissement provoquant des explosions liées au contact du Lithium avec les eaux d'extinction |
| 19/01/2000 | Incendie dans une usine d'accumulateur électrique à Bordeaux | Court-circuit lors d'une décharge brutale d'un accumulateur |
| 20/09/2007 | Incendie dans une usine de fabrication de matériels électriques à Poitiers | Court-circuit dans une batterie marine au Lithium en cours de montage |
| 27/05/2009 | Incendie dans une usine de construction automobile à Aniche | Court-circuit surchauffe dans une batterie au Lithium d'un véhicule en cours de fabrication mis en charge pendant la nuit |
| 17/06/2016 | Incendie dans une usine automobile à Fontenay-le Comte | Batterie au Lithium défectueuse |
| 12/05/2017 | Incendie dans un centre de colis-poste à Moissy-Cramayel | Ecrasement de la batterie |
| 21/07/2017 | Incendie dans un centre d'essai industriel à Verneuil-en-Halatte | Test de court-circuit de la batterie |
| 26/08/2019 | Inflammation d'une batterie dans une usine de production de batterie à Chasseneuil-du-Poitou | Défaut d'isolement |
| 15/11/2019 | Incendie dans une entreprise de recherche en batteries au Lithium-ion à Bernin | Arc électrique lors d'une mesure de tension sur une batterie en fin de fabrication |
| 10/03/2021 | Explosion d'un cabanon avec décès du propriétaire à Berny-Rivière | Explosion de batteries Li-ion d'une voiturette électrique |

Tableau 2 : Exemples de différents incidents/accidents liés aux batteries au Lithium en France (hors secteurs d'activités des déchets et hors utilisation par des particuliers) - extraits de la base de données ARIA (juillet 2023) - tiré de [10]

Par ailleurs, plusieurs études [9, 13, 14, 15, 16, 17, 18] recensent également des incidents.

| No. | Date | Accidents replay | Accident causes |
|-----|-------------------------------|--|---|
| 1 | March 2010 | Two iPod Nano music players overheated and caught fire, Japan | Caused by overheated LIBs [105] |
| 2 | 26 April 2010 | Acer recalled 2700 laptop batteries, as Dell, Apple, Toshiba, Lenovo and Sony did in 2006 | Potential overheating and fire hazards of LIBs [105] |
| 3 | 11 April 2011 | EV taxi caught fire, Hangzhou, China | Electrolyte burned due to short circuit |
| 4 | October 2013 to November 2013 | 6 Tesla Model S EV cars caught fire | Short circuit of the battery due to crash, self-ignition of the battery and so on |
| 5 | January 2013, January 2014 | Three fire accidents of Boeing 747, happened in Boston America, Takamatsu, Tokyo Japan, respectively | Internal short circuit of the LIBs and the failure of the battery management system (BMS) [138-140] |
| 6 | April 2015 | EV bus caught fire during charge, Shenzhen, China | Overcharge of the battery due to the failure of BMS |
| 7 | 31 May 2016 | The storage room of the LIB caught explosion, Jiangsu, China | Caused by the fully charged LIBs, maybe self-ignition |
| 8 | August 2016 | Samsung Note 7 smart phone explosion | Space between the battery and other components was insufficient, causing short circuit |
| 9 | 16 May 2017 | Panasonic announced to recall over 270 thousand LIBs | Potential overheating and fire accidents |
| 10 | 18 October 2017 | EV car caught fire, Austria | The LIB of the car caught fire after crash |
| 11 | January 2018 | Tesla Model S EV car self-ignited, China | Battery system self-ignited. |
| 12 | 2 July 2018 | 4 MW/12 MWh energy storage system (ESS) caught fire and explosion, Korea | One LIB caught fire and propagated to over 3500 LIBs. |
| 13 | 29 July 2018 | Electric scooter caught fire and explosion during charging, China | Maybe overcharged. |

Tableau 3 : Recensement de différentes explosions et incendies de batteries au lithium ion - tiré de [4]

Ainsi, cet état des lieux souligne que l'origine des risques peut être interne (lié au système batterie) ou externe (provenant de l'environnement). Il peut provenir de défauts matériels, de perte de contrôle de procédés, de dangers latents, d'interventions humaines ou encore d'agressions externes.

Les conséquences d'un incident sur les batteries lithium-ion peuvent être multiples allant de simples conséquences matérielles à des conséquences humaines et environnementales parfois lourdes.

La littérature fait état d'une sensibilité de ces batteries aux chocs et aux charges, mais aussi aux basses ou hautes températures. En outre, les batteries étant constituées de plusieurs cellules, le danger est aussi lié à une possible extension du sinistre d'une cellule aux autres cellules et donc à un accroissement successif et une amplification des phénomènes.

Signalons également que la demande accrue en termes de capacité de stockage des batteries et de miniaturisation impacte très directement leur sûreté et augmente potentiellement les risques associés. De fait, il est important de bien évaluer les dangers et les faits générateurs de risques, pour chaque évolution et utilisation spécifique de batterie, de manière à pouvoir proposer une meilleure maîtrise à la fois de la probabilité d'occurrence et des conséquences associées.

b. Etudes des risques associés à l'emballage thermique

Les phénomènes dangereux identifiés dans les incidents de batterie lithium-ion sont principalement l'explosion, l'incendie/combustion et le rejet de matières dangereuses / toxiques et polluantes (INERIS ; [19]). Les processus en cause et risques associés sont donc d'ordre chimique, thermique, électrique, et mécanique, avec des cinétiques en jeu très rapides [18]. Le phénomène particulièrement redouté est celui de l'**emballement thermique** (ET) au sein de la batterie (Figure 10).

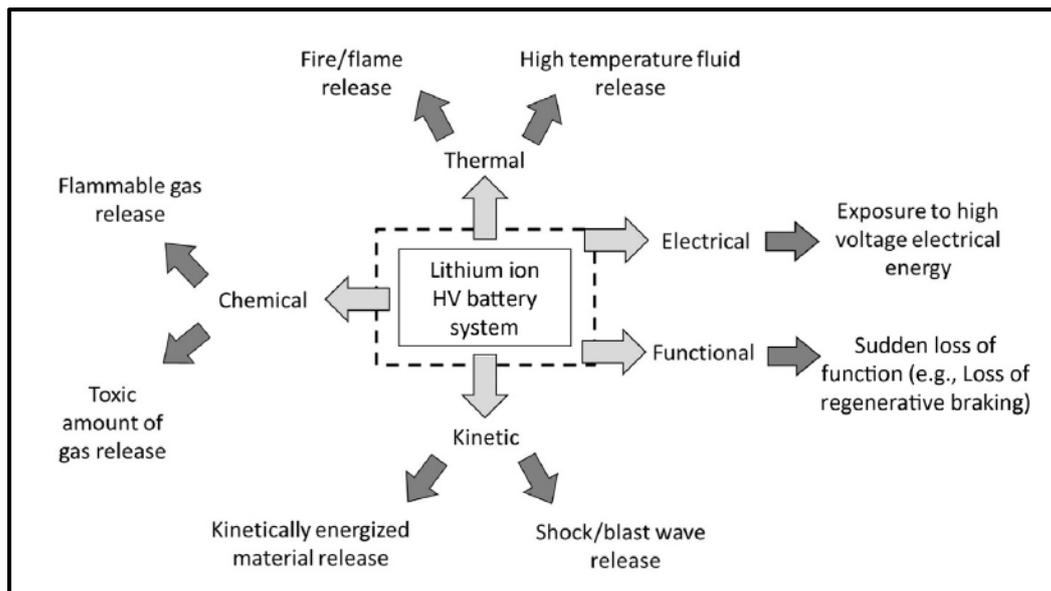


Figure 10 : Nature des risques provoqués par l'emballage thermique d'une cellule lithium-ion - tiré de [18]

Wang et son équipe [20] définissent un emballement thermique (ET) par une décomposition rapide exothermique (dans notre cas, des cellules li-ion), qui provoque une forte émission de chaleur et de gaz.

Dans un module de batterie, si un emballement thermique survient dans une cellule (nommée cellule source ou gâchette), celle-ci, proche d'autres cellules, peut devenir l'élément déclencheur de l'emballage thermique de ces autres cellules voisines. Ce phénomène correspond à la propagation de l'emballage thermique. Le premier ET génère une température élevée, dont l'énergie va être transmise aux autres cellules du module (Figure 11). L'énergie thermique produite est de façon générale suffisamment importante pour initialiser la propagation de l'ET. Le phénomène généré par une cellule peut se propager en cascade à l'intérieur du module de batteries, faisant réagir l'ensemble des cellules présentes et augmentant considérablement les conséquences du 1^{er} évènement.

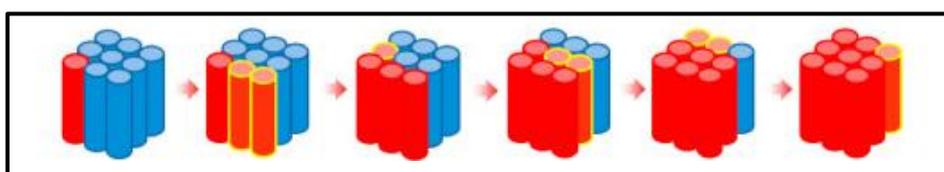


Figure 11 : Schéma de la propagation de l'emballage thermique d'une cellule à l'ensemble d'un module - tiré de [11]

La connaissance et la compréhension des phénomènes impliqués dans l'ET des cellules et sa propagation sont alors fondamentaux pour permettre la mise en place et le dimensionnement de mesures de prévention et de mitigation adaptées.

3. Emballage thermique – processus et analyse

a. Comment apparaît l'emballage thermique d'une cellule ?

Afin d'étudier le phénomène d'emballage thermique, il faut avant tout comprendre comment il apparaît. L'ET est la résultante de plusieurs phénomènes pouvant se succéder, selon le schéma suivant : abus mécanique, abus électrique ou abus thermique. Ces situations sont schématisées, dans le cas des batteries Lithium-ion par Wang et al. (2019) [13]. Les liens entre les différents abus et l'ET sont précisés dans la Figure 12. Dans les faits, quel que soit l'élément générateur initial, l'ET aboutit *in fine* à un abus thermique de la cellule provoquant la fonte du séparateur.

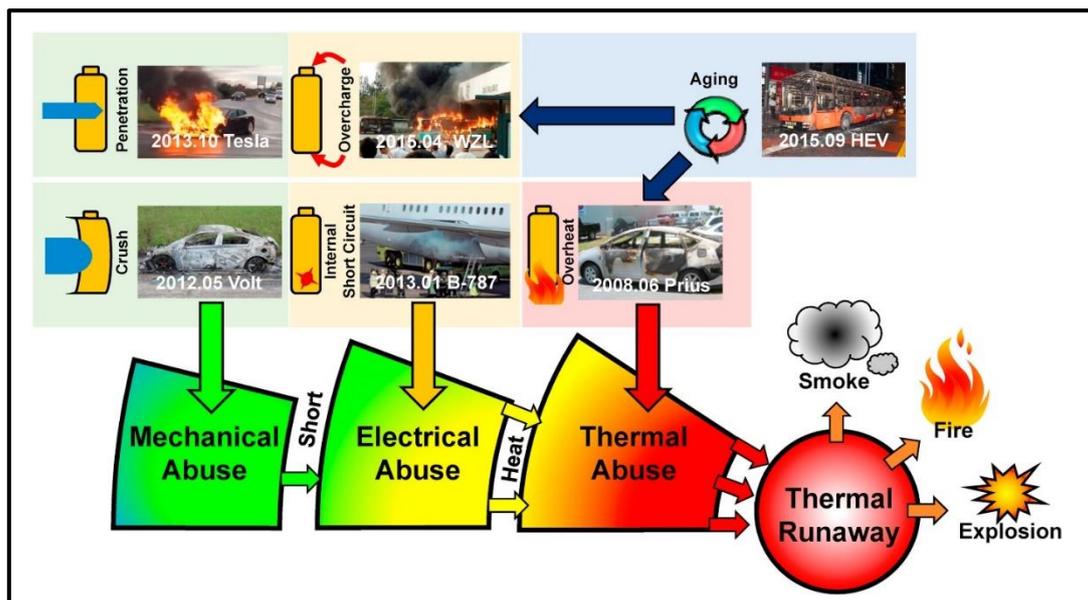


Figure 12 : Schéma de l'emballage thermique - tiré de [5]

- **Abus mécanique** [13]

L'abus mécanique est causé par des déformations de la batterie au lithium-ion. Une collision d'une voiture, provoquant un écrasement ou perforation de la batterie, est typique d'un abus mécanique. Ce type d'abus est généré soit :

- par **collision et écrasement** : Le séparateur à l'intérieur de la cellule peut se déchirer et créer un court-circuit interne (CCI). De plus, l'électrolyte, inflammable, peut s'échapper de la cellule si le godet a été endommagé et potentiellement s'enflammer au voisinage des autres cellules,
- par **perforation** : Contrairement à l'écrasement, une perforation de la batterie peut déclencher un court-circuit interne quasi instantanément. La température de la cellule augmente en absorbant la chaleur générée par le CCI. Cet événement critique s'arrête lorsque la cellule est déchargée. Si la température de la cellule n'atteint pas un niveau critique, il n'y a pas d'ET. Par contre, si le court-circuit interne a été violent (SOC élevé, faible résistance interne) l'échauffement peut provoquer l'ET.

- *Abus électrique* [13]

Il est lié aux situations suivantes :

- **Court-circuit externe (CCE)** : Il se forme lorsque les deux électrodes sous différents potentiels sont connectées par l'extérieur de la cellule. Le pic de courant lié au court-circuit entraîne une augmentation rapide de la température de la cellule, qui peut aussi générer le gonflement de la cellule par production de gaz. Sans actionneur de protection, le CCE peut générer un ET. Le CCE est assimilé à un processus de décharge rapide selon la valeur de la résistance de court-circuit externe.
- **Court-circuit interne (CCI)** : Il se forme lorsque les deux électrodes sous différents potentiels sont connectées via l'intérieur de la cellule, suite à un défaut de fabrication ou toute cause conduisant à l'endommagement du séparateur. Le pic de courant local lié au court-circuit interne entraîne alors aussi une augmentation rapide de la chaleur libérée au sein de la cellule jusqu'à la fonte du séparateur. Il n'y a pas d'actionneur de protection envisageable au-delà du renfort du séparateur, ce qui en fait un des défauts avec une probabilité d'occurrence difficile à maîtriser et dont il faudra donc mitiger les conséquences via le dimensionnement.
- **Surcharge** : L'ET est généré par un surplus d'énergie dans la batterie, qui peut provenir par exemple d'une défaillance du système de gestion de la batterie (BMS). La surcharge génère de la chaleur (par effet Joule) et des gaz. Elle est aussi à l'origine de réactions secondaires telles que la production de dendrites/la cristallisation du lithium solide sur l'anode. On observe alors une disparition de Li^+ au sein de l'électrode positive, qui entraîne la déstabilisation de cette cathode avec une production de dioxygène, qui accélère à son tour la décomposition de l'électrolyte avec des gaz combustibles.

- *Abus thermique* [13]

La **surchauffe** peut être causée par une forte température extérieure indépendante de la batterie, des dysfonctionnements électriques internes, ou des incidents mécaniques. La batterie libère alors beaucoup d'énergie sous forme de chaleur. Cet abus est la cause directe de l'ET.

Ces incidents/abus amènent *in fine* à une élévation de la température de la cellule lithium-ion. Roth et al. [21] décomposent le processus aboutissant à l'ET de cellules 18650 en trois étapes, associées à des températures clés :

- *Etape 1* : phénomène de dégradation à l'intérieur de la cellule jusqu'à une température de 125°C,
- *Etape 2* : ouverture de la cellule et éjection de gaz entre 125 et 180°C,
- *Etape 3* : cinétique de réaction importante en termes de dégradation et génération de flammes à partir de 180°C. Cette dernière étape initie le début de l'emballage thermique à une température T_{ini} qui dépend de la composition de la cellule.

Ces incidents/abus génèrent ainsi des gaz inflammables, à l'origine d'incendies difficilement contrôlables, notamment à cause de la présence du comburant au sein même de la batterie, et des surpressions internes amenant des déformations sévères de la cellule. Cette génération de gaz est liée aux phénomènes de dégradation ayant lieu en amont et pendant l'emballage thermique dans la cellule.

b. Phénomènes de dégradations à l'intérieur de la cellule

Sous conditions abusives, plusieurs réactions chimiques apparaissent au fur et à mesure de l'élévation de la température. On observe sur la Figure 13, l'enchaînement des phénomènes majeurs et la simultanéité de certaines des réactions.

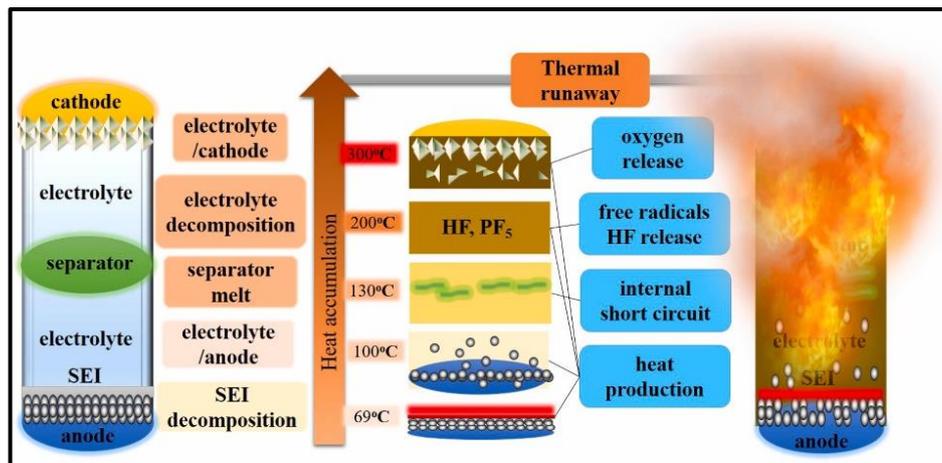


Figure 13 : Représentation des réactions chimiques au cours du temps lors de l'élévation de la température dans une cellule lithium-ion de type LCO - tiré de [39]

Les réactions chimiques peuvent différer selon le type de cellule et donc la composition chimique de celle-ci. Toutefois, de façon générale, les mécanismes de dégradations suivants sont observés pour tout type de cellule Li-ion.

- *Décomposition de l'Interface Electrolyte/Anode (SEI) [9]*

Cette réaction exothermique et irréversible apparaît entre 90 et 120°C. Elle est généralement due à une température extérieure trop importante, un courant excessif, une surcharge, ou une perforation de la batterie. Cet événement chimique marque le début du processus amenant à l'ET. Cette couche d'interface est connue pour être clef dans la maîtrise de la performance initiale et du vieillissement de la cellule. On comprend qu'elle est aussi essentielle dans le déclenchement de l'ET.

- *Réaction de l'électrolyte avec l'électrode négative [9]*

Une fois la SEI ébréchée (avant même sa décomposition complète), l'électrolyte peut réagir avec l'électrode négative. La réaction entre les ions lithium et les solvants organiques de l'électrolyte (EC, PC, DMC) produit des hydrocarbures inflammables et de la chaleur. Cette forte production de gaz augmente aussi la pression. Malgré une température élevée permettant l'inflammation des gaz, le manque d'oxygène ne permet pas au gaz de s'enflammer à ce stade du mécanisme, sans évacuation des gaz hors de la cellule.

- *Décomposition du séparateur et génération du court-circuit interne* [9]

Entre 135°C et 166°C, le séparateur atteint son point de fusion. Le séparateur va ainsi fondre. Les électrodes vont alors être en contact direct par l'électrolyte, un CCI va alors être généré et libérer de la chaleur supplémentaire par effet Joule.

- *Décomposition de l'électrode positive avec l'électrolyte* [9]

Une fois le séparateur fondu sous l'effet de la température, et du court-circuit créé, l'électrode positive de type oxyde va s'échauffer à son tour. Elle se décompose alors. De l'oxygène est relâché à haute température, ce qui permet de déclencher l'inflammation des gaz et des vapeurs d'électrolyte.

- *Décomposition de l'électrolyte* [9]

Elle s'effectue à une température très élevée et libère notamment du dioxyde de carbone en grande quantité, ce qui a pour effet d'augmenter fortement la pression dans la cellule pouvant même remettre en cause l'intégrité de celle-ci si les gaz ne sont pas évacués à temps.

Enfin, signalons qu'à partir d'une certaine température, dépendante de la composition de la cellule étudiée, les réactions chimiques successives génèrent assez de chaleur pour que la température interne de la cellule augmente suffisamment pour déclencher à cœur la réaction chimique d'après Mao et al. [22]. C'est ce que l'on appelle plus couramment l'**auto-échauffement** de la cellule, en amont de l'initialisation de l'emballage thermique proprement dit.

c. Cas du vieillissement des batteries

Le vieillissement des batteries fait l'objet de beaucoup d'attention, tant en termes de sécurité que de conservation/perde de sa capacité. Kunst définit dans sa thèse [23] d les sous-catégories de **vieillissement** des batteries au Lithium-ion :

- Le vieillissement **calendaire** : il s'agit d'un vieillissement dû au stockage uniquement, sans cyclage (charge, décharge),
- Le vieillissement en **cyclage** : il s'agit d'un vieillissement dû au cyclage de la batterie, sans période de stockage.

Au cours de son vieillissement, une cellule peut également générer des gaz. Dans des conditions de température et tension élevées, les solvants peuvent se dégrader pour produire des dendrites et du gaz. Le principal gaz formé (90% des gaz produits) correspond à du $C_2H_4(g)$; d'autres gaz sont également présents dans la cellule mais en plus faible quantité : H_2 , CH_4 , C_2H_6 , O_2 , CO_2 et CO [24]. Lors d'incidents sur cellule vieillie, l'électrode positive se dégrade et libère les gaz O_2 et CO_2 [25]. Ces gaz viennent s'ajouter aux gaz déjà présents dans la cellule.

Sous l'effet de la pression et de la température, la cellule peut s'ouvrir et libérer ces gaz, inflammables. C'est pourquoi les gaz, dus au vieillissement, contenus et libérés par les cellules sont aussi une réelle problématique de sécurité en cas d'incident.

Ainsi, à la fois lors d'un incident ou de vieillissement de cellule au lithium-ion, une génération de gaz apparaît suite à des réactions chimiques irréversibles. Ainsi, ces gaz viennent augmenter la pression interne des cellules et peuvent potentiellement impacter le godet. Il sera donc intéressant d'observer **quels sont les effets de la pression sur les parois de la batterie, mais également d'établir des liens entre pression des gaz et déformation du godet dans ce contexte.**

d. Ejection de matières pendant l'emballage thermique

Lorsque la pression dans la cellule est trop importante, l'événement de sécurité s'ouvre pour libérer les gaz (Figure 16). Les gaz générés par la dégradation de la cellule vont ainsi être évacués de la cellule en amont de l'emballage thermique proprement dit mais aussi pendant l'étape la plus sévère de l'évènement. Une quantité non négligeable de gaz est relâchée pouvant aller d'une 36,5 L/kg pour ces cellules de types LFP à 245,1 L/kg pour des cellules de type NMC [26]. Plusieurs études ont été conduites pour déterminer la composition du mélange gazeux.

Plusieurs auteurs [27, 28, 29] montrent que ce mélange gazeux est majoritairement composé : (i) d'hydrogène (H_2), (ii) de dioxyde de carbone (CO_2), (iii) de monoxyde de carbone (CO), et, (iv) en plus faible proportion, d'hydrocarbures.

Généralement inflammables, ils participent, au contact de l'air et notamment du dioxygène à générer une atmosphère explosive (ATEX). Une ATEX est, par définition, « un mélange avec l'air, dans les conditions atmosphériques, de substances inflammables sous forme de gaz, vapeurs ou poussières dans lequel, après inflammation, la combustion se propage à l'ensemble du mélange non brûlé » [30]. L'ATEX est susceptible de s'enflammer au contact d'une source d'inflammation de type étincelle ou surface chaude.



Figure 14 : Batterie Li-ion d'une Tesla formant une ATEX (avant explosion à gauche et après explosion à droite - tiré de [40])

Il en résulte alors une explosion provoquant des effets thermiques et des effets de pression (Figure 14). Cette atmosphère est donc la plus dangereuse au moment de l'emballage thermique, qui génère des étincelles et flammes.

Il faut également signaler que les gaz issus de la cellule, avant même de se mélanger avec l'air ambiant, peuvent s'enflammer spontanément au contact de l'air. Une flamme de diffusion sort alors directement de la batterie (Figure 15).

Simultanément, un jet de particules est éjecté à haute température durant l'ET ; des particules incandescentes (Figure 15) sont projetées en même temps que les gaz chauds et les flammes. Cet événement peut durer de quelques centaines de millisecondes à plusieurs secondes voire minutes.

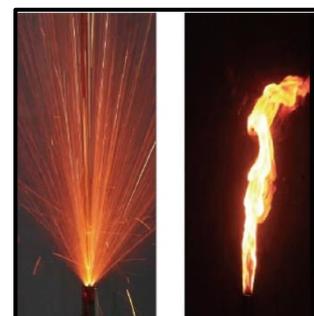


Figure 15 : Image d'une cellule cylindrique en emballage avec génération de particules (à gauche), de gaz et de flammes (à droite) - tiré de [82]

Ce jet de matière est directement lié aux mécanismes de réactions internes de dégradation dans la cellule lors de l'emballage thermique. Il sera donc intéressant d'étudier cette corrélation directe entre **les phénomènes de dégradation dans une batterie et l'éjection de matières**. Par ailleurs, **la dynamique d'éjection des gaz, des flammes et des particules** est peu documentée [31, 32]. **Une étude approfondie, en lien avec le suivi de pression interne** permettra de mieux appréhender ce phénomène.

e. Les différents éléments de sécurité d'une cellule prévus pour arrêter ou retarder le processus d'emballage thermique

La stabilité, thermique, électrique de la batterie est en temps normal maintenue et pilotée par le BMS (Batterie Management System) de la batterie. Il s'agit d'un système électronique en charge de la mesure des paramètres clés et des asservissements associés pour détecter et prévenir l'apparition de sollicitations abusives d'origine thermique ou électrique. Le BMS est donc par exemple essentiel pour contrôler le niveau de charge maximum ou l'élévation de température pendant la charge. Par contre, il ne permet pas de maîtriser la totalité des événements redoutés, comme le court-circuit interne notamment.

D'autres dispositifs de sécurité viennent compléter le BMS (Figure 16) :

- Le **CID** (Current Interrupt Device). En cas de surpression de gaz dans la cellule, le CID (disque métallique de rupture par lequel le courant du circuit électrique passe) s'ouvre. Cette « ouverture » permet de déconnecter irrémédiablement les électrodes des bornes externes [33].
- Le **PTC** (Positive Temperature Coefficient). Il s'agit d'une résistance électrique qui permet de limiter le courant. Lorsque la température interne de la cellule augmente, la résistance du PTC augmente également, limitant la surcharge ou décharge rapide [33]. L'avantage de ce dispositif est qu'il est réversible, contrairement aux autres. Cependant, dans certaines situations, notamment dans des modules ou packs de batterie, l'utilisation du PTC peut avoir un effet contraire à l'objectif souhaité. En effet, ce dispositif peut être un frein à la charge rapide ou à la fourniture de certains appels de puissance [34].
- Le **fusible**. En cas de fort courant, le fusible (ou thermo-fusible dans ce cas précis) va fondre afin de couper le circuit électrique et donc déconnecter la cellule [34, 35] afin d'éviter une surcharge ou décharge rapide pouvant mener à l'échauffement de la cellule.
- L'**évent** (pressure disk en Figure 16). L'évent est également un disque métallique de rupture. Au-delà d'une pression interne donnée de la cellule définie par le fabricant, l'évent va s'ouvrir sous l'effet de la surpression. Les gaz présents vont ainsi pouvoir être évacués de la cellule vers le module ; la pression diminue alors dans la cellule. Tout comme le CID, l'ouverture de l'évent est irréversible [33]. La position de l'évent dans une cellule peut être différente selon le design de celle-ci. Par exemple, pour une cellule cylindrique, il peut être placé sur la borne positive ou négative [36].

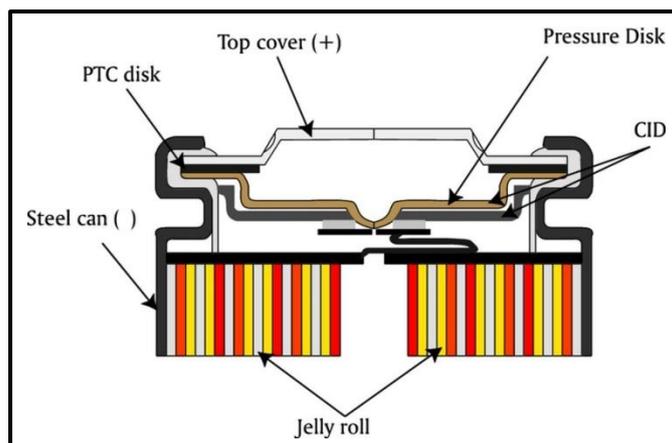


Figure 16 : Schéma d'une cellule cylindrique 18650 avec ses différents éléments de sécurité (CID, PTC et événement) - tiré de [38]

Par ailleurs, l'événement peut être composé de plusieurs éléments [37]. Dans la cellule lithium-ion MXJO cylindrique, l'événement peut être constitué de trois parties comme illustrées en Figure 17. Ici, pour cet exemple, les deux disques constitués d'orifices servent à la fois pour l'événement et le CID afin de diminuer l'encombrement et la masse de la cellule. Enfin, il existe différentes tailles et nombre d'orifices pour ce dispositif, adapté à la composition et au design des cellules [38].

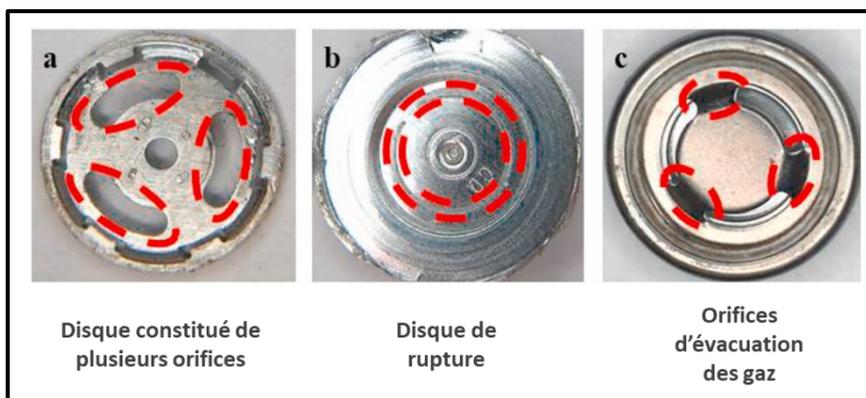


Figure 17 : Événement de sécurité d'une cellule MXJO cylindrique a) Premier disque constitué des plusieurs orifices b) Disque de rupture c) Dernier disque avec des orifices d'évacuations des gaz vers l'extérieur de la cellule - tiré de [37]

f. Rôle de l'électrolyte liquide dans les incidents de batterie et développement de nouvelles technologies

Comme décrit précédemment, l'électrolyte liquide d'une cellule lithium-ion de 3^{ème} génération est très inflammable ; lors d'un incident, il génère une quantité importante de gaz pouvant amener à la formation d'ATEX. Afin d'éviter ce problème majeur, les recherches actuelles se concentrent sur la diminution voire l'absence totale d'électrolyte liquide dans les cellules [39]. Ces batteries de 4^{ème} génération, nommées SSB (Solid State Battery), comportent de l'électrolyte solide non volatil et ininflammable ; elles sont considérées comme plus sûres de ce point de vue. Néanmoins, des travaux récents soulignent, sur le plan thermodynamique [40], le risque d'une température plus élevée lors d'une surcharge (en lien avec l'anode en Lithium métallique).

De plus, d'autres travaux insistent sur le fait que les réactions entre le Lithium métal et l'oxygène d'un électrolyte solide de type oxyde méritent d'être approfondies [41]. De plus, le risque de déstabilisation de la cathode avec libération d'oxygène en présence de Lithium métallique reste aussi à évaluer en détail [42]. Par ailleurs, le risque de dommages causés par les dendrites de Li métallique aux électrolytes solides est également une source de préoccupation. Aussi, à ce stade des réflexions et développements de cette nouvelle technologie de batterie, il est important de la soumettre à des tests pour éprouver et améliorer au besoin sa sécurité [43].

4. Caractérisation de l'emballage thermique – approches et démarches méthodologiques

a. Caractérisation multi-physique de l'emballage thermique

Nous avons vu que les principaux risques associés aux batteries Li-ion sont l'incendie, l'explosion et la production de gaz toxiques. Ces risques sont principalement liés aux couplages de phénomènes/processus électriques, électrochimiques et physico-chimiques, caractéristiques de l'emballage thermique au sein de la batterie.

Ainsi, durant l'agression d'une cellule, plusieurs phénomènes (mécanique, thermique, électrique, chimique) se produisent et se succèdent jusqu'à l'emballage thermique. L'étude de l'emballage thermique peut être menée de plusieurs façons : en examinant d'une part ce qu'il se passe à l'intérieur de la cellule et d'autre part ce qui se passe à l'extérieur, notamment pour en apprécier les conséquences.

Une grande diversité de méthodes de caractérisation et mesures a été utilisée dans la littérature pour étudier cet événement redouté. Ces méthodes permettent : (i) de caractériser la phase qui précède l'ET avec son déclenchement et tous les phénomènes associés et/ou (ii) de cibler l'instant précis de l'ET et toutes les conséquences (éjection de gaz, flammes et particules ; transferts thermiques associés).

b. Méthodes de caractérisation d'un emballage thermique

La Figure 18 donne un aperçu des techniques les plus répandues pour analyser sous différents angles et approches l'emballage thermique.

Voici quelques méthodes d'études mises en œuvre (liste non exhaustive).

- les jauges de déformations [44, 45] permettent de suivre les déformations des parois de la cellule, induites par les phénomènes de dégradations dans la cellule,
- en lien avec la dégradation, des capteurs de pression interne [46, 47] permettent d'appréhender la montée en pression dans la cellule lors de la génération de gaz,
- la radiographie rapide aux rayons X [48, 36, 49, 50] permet également d'étudier la dynamique interne de dégradation de la cellule pendant l'ET,

- l'utilisation de caméras rapides dans le visible [51, 52, 53] permet d'étudier la dynamique d'éjection des gaz, des particules et des flammes sortant de la cellule,
- des analyses de gaz par infrarouge (FTIR ; Fourier Transform InfraRed spectroscopy) et chromatographiques (μ GC ; micro Gas Chromatograph) permettent d'appréhender la composition [29, 54] et la proportion des différents gaz éjectés,
- les thermocouples montrent l'évolution de la température externe [55, 56] ou interne [57, 58] de la cellule, permettant d'étudier ainsi la dynamique de l'évènement (agression + emballlement thermique),
- les caméras thermiques et infrarouges permettent également de suivre les modifications de températures, ainsi que la dynamique des gaz et particules, mais cette fois-ci d'un point de vue thermique [49, 51],
- Le calorimètre permet de caractériser l'énergie [59, 60] libérée par la cellule pendant l'emballlement thermique, mais également de connaître la température exacte d'initialisation de l'ET (essai ARC : Accelerating Rate Calorimeter). Un autre type de calorimètre, la DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage), permet de quantifier finement les mécanismes de décomposition [61].

Enfin, la modélisation de l'emballlement thermique [62, 63, 64] permet de chercher à mettre en place une approche prédictive de cet évènement et de sa propagation, selon des paramètres d'entrée particuliers (type de cellule, taille de l'évènement, capacité de la cellule, type d'agression, température extérieure, design du module...).

Soulignons qu'il existe aussi d'autres méthodes de caractérisation, non exposées ici, peu mobilisées telles que la fibre optique [65, 66] afin de détecter la génération de gaz ou encore les ultrasons pour observer un gonflement d'électrodes et le début de dégradation du bobino lors d'incident [67].

Ainsi, ces différentes approches permettent d'étudier et d'analyser la phase amont jusqu'à l'emballlement thermique des cellules au lithium ion et ce, *in situ* ou *ex situ*. Cependant, encore relativement peu d'études thermiques ont été dirigées sur le jet de matière généré par l'emballlement thermique en particulier [59]. Ce jet transporte une grande quantité de gaz, de particules et de flammes, et amène avec lui une quantité importante de chaleur. Il sera donc intéressant de **proposer une méthode d'estimation du flux thermique dû à cette éjection de matières, notamment pour apprécier le risque de propagation de l'ET entre une première cellule et ses voisines.**

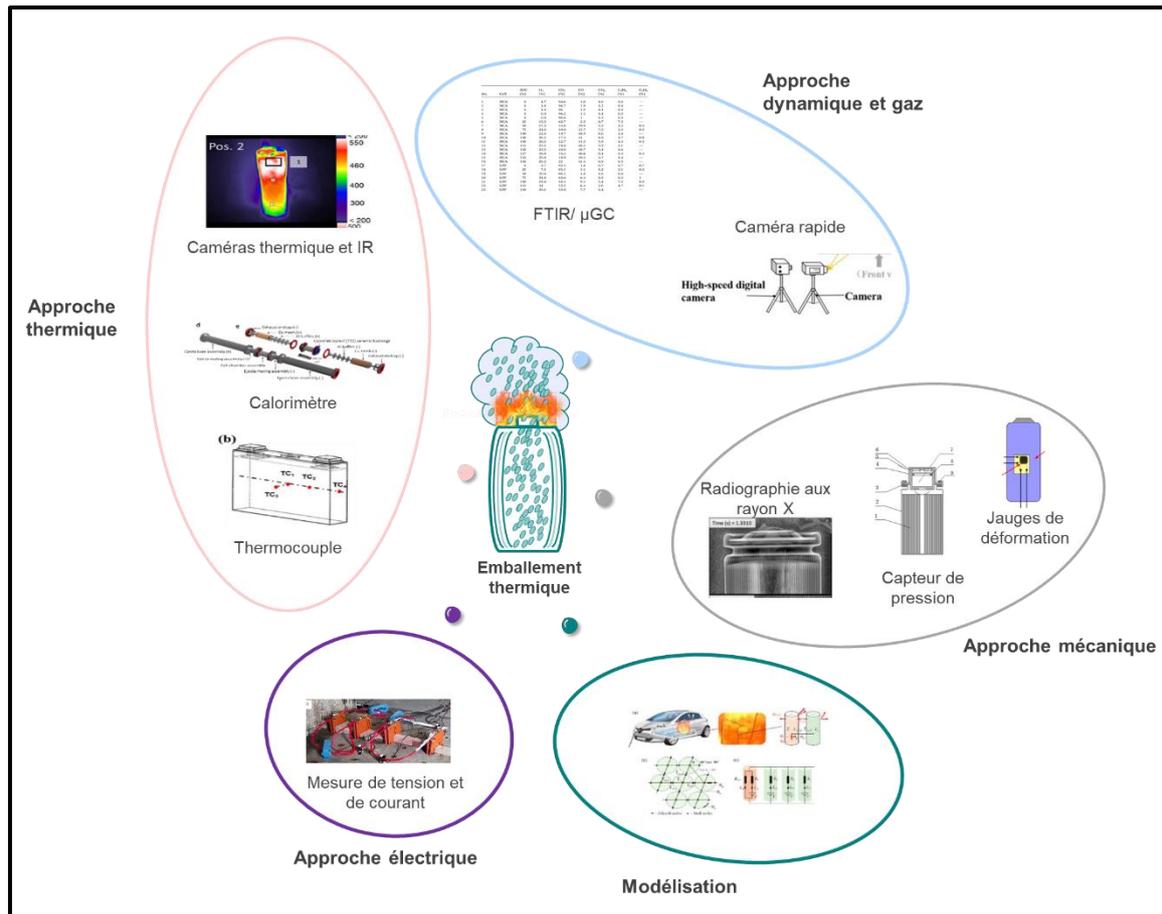


Figure 18 : Différentes approches pour étudier l'emballage thermique - tiré de [44 à 64]

c. Variabilité des résultats obtenus selon les caractéristiques de la cellule

La généralisation des résultats de caractérisation de l'emballage thermique des cellules lithium-ion est un pas difficile à franchir. En effet, l'emballage thermique dépend d'une multitude de paramètres tels que la nature chimique des composants de la cellule [28], le SOC (état de charge) de la cellule [29], sa capacité, le design de la cellule [68], ..., mais également du type d'incident [68] ou du type de défaut au sein de la cellule. Les études montrent que, sur la base de ces paramètres, les conséquences caractéristiques de l'ET peuvent différer. C'est le cas pour l'énergie générée [59], la composition des gaz [28], le temps et la température d'initialisation de l'ET [69], la quantité de matière éjectée [29], le temps d'emballage [69], le flux thermique émis [70]...

Au-delà de cette variabilité, on trouve cependant des principes de fonctionnement communs. De façon générale, plus une cellule est chargée (SOC élevé), plus sa capacité est élevée, plus elle subit un flux thermique important, et plus elle va s'emballer rapidement en atteignant plus vite la température d'initialisation de l'emballage thermique (T_{ini}), émettre plus de gaz et libérer plus d'énergie pendant l'évènement [29, 71].

Afin de comparer la sécurité des cellules selon leur composition chimique (cathode notamment), des travaux autrichiens ont démontré et confirmé que les cellules de type LFP étaient plus sécuritaires que d'autres [28]. En effet, en comparaison, leur température d'initialisation de l'ET (T_{ini}) sont supérieures et les températures maximales (T_{max}) atteintes sont les plus basses. Par ailleurs, ces cellules produisent moins de gaz, et notamment moins de gaz toxique. A l'inverse, les cellules qui contiennent plus d'énergie électrochimique initialement (Tableau 4) telles que celles composées de NMC ont des T_{ini} plus faibles et des T_{max} plus élevés. De même, ces cellules génèrent plus de gaz et surtout plus de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone. Le niveau de sécurité de ce type de cellule est donc moins élevé.

En outre, des essais sur un même type de cellule, avec des conditions d'état et d'emballage identiques [69], peuvent conduire à des résultats relativement variables, en termes de perte de masse, de température d'initialisation d'emballage ou encore le temps d'initialisation d'ET. Sur le Tableau 4, des dispersions sont observées sur 9 essais identiques d'emballage thermique de cellules composées d'une cathode en LCO. Ainsi, la température maximale atteinte lors de l'ET varie entre 345°C et 726 °C ou encore la masse perdue par la cellule peut aller de 9 g à 27 g. Il est probable que de très faibles disparités entre les cellules, au niveau du bobinage des électrodes par exemple, entre les conditions de stockage, amènent à ces écarts. A ce titre, la réalisation de nombreux essais « identiques » dédiés à l'appréciation de la reproductibilité des phénomènes est requise pour permettre de mieux analyser les phénomènes et leurs variabilités.

| | Exothermic onset Temp T_{exo} (°C) | Thermal runaway onset Temp T_{TR} (°C) | Max Temp T_{max} (°C) | TR delay time (min) | Mass change (g) |
|--------|--------------------------------------|--|-------------------------|---------------------|-----------------|
| Batt 1 | 118.2 | 211.4 | 365.4 | 204.33 | N/A |
| Batt 2 | 97.7 | 210.1 | 716.4 | 720.50 | 26.967 |
| Batt 3 | 67.4 | 200.0 | 345.1 | 1308.96 | 9.951 |
| Batt 4 | 123.8 | 220.9 | 456.5 | 121.52 | 27.131 |
| Batt 5 | 77.7 | 201.1 | 384.2 | 897.43 | 21.674 |
| Batt 6 | 77.4 | 195.4 | 392.7 | 802.80 | 24.405 |
| Batt 7 | 76.9 | 228.2 | 390.3 | 1584.35 | 7.054 |
| Batt 8 | 77.5 | 200.6 | 726.7 | 911.74 | 23.718 |
| Batt 9 | 77.5 | 204.2 | 414.4 | 1044.03 | 9.797 |

Tableau 4 : 9 essais d'emballage thermique identiques de cellules Samsung LCO 18650 : variabilité de la température de début d'auto-échauffement, température de début d'emballage thermique ($T_{TR} = T_{ini}$), température maximale, temps d'initialisation de l'emballage thermique et perte de masse - tiré de [66]

Retenons donc que les tendances citées ci-dessus seront toujours à valider pour chaque cellule à partir de multiples essais et différentes approches pour bien maîtriser les éléments quantitatifs requis.

5. De la cellule au module : propagation de l'emballage thermique

Un module de batterie comporte plusieurs cellules. Une cellule est par conséquent « entourée » d'autres cellules ; elle se trouve également connectée électriquement entre elles. Lors d'un incident amenant à l'emballage thermique d'une première cellule, il existe une possibilité non négligeable que ce phénomène se répercute sur les autres : c'est la propagation de l'emballage thermique.

a. Deux phénomènes majeurs à la base de la propagation de l'emballage thermique

Deux phénomènes conjugués peuvent amener à la propagation de l'emballage thermique dans un module de batterie : les impacts thermiques et électriques générés par la première cellule « source », nommée également cellule « gâchette ». La (ou les) cellule(s) soumise(s) à un transfert d'énergie en provenance de la cellule gâchette en ET est appelée cellule cible.

- Impact thermique, susceptible de générer une propagation

Dans un module de batterie, les cellules sont très proches les unes des autres. L'emballage thermique d'une des cellules du module va émettre une quantité importante de chaleur. Par transfert thermique (conduction, convection, rayonnement), les cellules adjacentes vont ainsi être chauffées parfois violemment.

- Impact électrique

Par ailleurs, les cellules sont connectées électriquement, en parallèle ou en série, à cette cellule gâchette [72]. Lors de son emballage thermique, les autres cellules peuvent donc être impactées électriquement. Plusieurs travaux [73, 74] montrent que si les cellules sont connectées en parallèle, sans autre protection particulière, un courant de décharge rapide issu des cellules cibles est généré. En effet, lors de l'emballage thermique d'une des cellules, celle-ci va voir sa tension et sa résistance chuter brutalement. Les autres cellules en parallèle, pour s'aligner en tension, vont alors être court-circuitées, générant un fort courant de décharge. Ce fort courant va également générer un chauffage de ces cellules en plus du flux thermique issu de la cellule gâchette. A l'inverse, une connexion en série dans un module de batterie ne générera pas de phénomènes de décharge rapide à la suite d'un ET.

Ainsi le couplage des phénomènes thermiques et électriques dans un module, conséquence directe d'un emballage thermique d'une cellule, peut être responsable de la propagation de l'ET à d'autres cellules. Ces deux phénomènes (thermiques et électriques) ont été étudiés dans la littérature afin de connaître l'impact et l'influence de chacun d'eux [72, 74] dans la propagation de l'emballage thermique.

Il en ressort que la connexion électrique dans un module de batterie apporte un facteur de risque supplémentaire à la propagation du phénomène. Cependant, l'impact thermique reste prépondérant sur l'impact électrique dans la propagation [64].

b. Etude et caractérisation multi-physique de la propagation de l'emballage thermique dans la littérature

L'étude du phénomène de propagation de l'emballage thermique repose globalement sur les mêmes méthodes que celles mobilisées pour l'étude de l'emballage thermique d'une seule cellule (Figure 18). En sus, elles intègrent la mesure d'énergie libérée par la cellule gâchette et/ou reçue par la cible ou encore le suivi en température des cellules. En complément, d'autres capteurs sont aussi utilisés, permettant par exemple de mesurer le courant induit au sein du module par le court-circuit généré lors de l'ET de la cellule gâchette [73].

L'approche thermique de la propagation de l'ET est largement privilégiée dans la littérature. La grande majorité des travaux de modélisation repose sur l'étude des transferts thermiques entre cellules. Ainsi, l'énergie émise par convection et par rayonnement par les parois de la cellule est considérée [47]. D'autres chercheurs ont mis en évidence que les connexions électriques entre des cellules (busbars) permettaient un « pont thermique » entre les cellules [75]. Ainsi, Liu et al. ont calculé qu'environ uniquement 3% des transferts thermiques dans ce pack étaient effectués par ce biais.

A ce jour, dans l'étude thermique, peu de travaux prennent en compte l'énergie libérée par le jet de matières (gaz, flammes et particules) lors de l'emballage thermique. Or, des équipes de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) et de l'université du Maryland aux Etats-Unis [59, 76] ont mesuré et calculé que seul 20 % à 30 % de l'énergie libérée totale était émise par les parois de la cellule, le reste étant transporté par le jet de matières.

Ainsi, quelques études récentes [62, 31] proposent d'inclure dans les travaux futurs cet aspect dimensionnant non/mal pris en considération dans les modèles. D'ores et déjà, plusieurs publications quantifient l'énergie de combustion libérée au cours du temps (HRR : Heat Release Rate (W)), par calorimétrie et calculs [77, 78]. Ces calculs se basent sur la proportion massique d'oxygène consommé par les réactions de combustion dans l'air avec les gaz éjectés par la cellule lors de l'ET.

Ainsi, comme le souligne Kim [79], l'énergie apportée par l'éjection de matière ne doit vraiment pas être négligée, au vu de l'apport thermique généré, largement majoritaire.

Enfin, soulignons qu'aucune recherche expérimentale ne montre, à notre connaissance, l'impact des particules incandescentes dans les transferts thermiques, lors de la propagation. La NASA a essayé de déterminer l'énergie relarguée par les particules et gaz séparément [59]. Cependant, malgré un essai de séparation, il a quand même été difficile de dissocier (gaz, flammes, particules) l'énergie libérée par chacun, dans un calorimètre. Ces chercheurs ont retenu que globalement 80% de l'énergie est libérée via la matière éjectée.

c. Conditions propices à la propagation de l'emballage thermique dans un module

Comme décrit précédemment, les emballages thermiques peuvent être très différents selon le type de cellule utilisé. Cependant, en connaissant l'architecture du module et le type de cellule utilisé, il est possible d'identifier quelques critères agissant sur la propagation de l'emballage thermique d'une première cellule, nommée cellule gâchette, vers une seconde, nommée cellule cible.

La cellule gâchette va émettre une certaine quantité de chaleur durant l'emballage thermique. Une partie de cette énergie va alors être transférée à une cellule cible. Selon les propriétés physico-chimiques de cette dernière, celle-ci pourra s'emballer thermiquement à son tour si elle reçoit suffisamment d'énergie thermique et atteindre la température critique d'initialisation de l'ET (T_{ini}). Pour des cellules de format 18650 et de chimie NCA ou LFP, une étude montre [80] qu'un apport thermique minimum d'environ 5 kJ à une cellule cible permet la propagation de l'emballage thermique dans un module (illustration en Figure 19).

Par ailleurs, l'espacement des cellules à l'intérieur d'un module est prépondérant dans le transfert thermique. Ainsi, un espacement entre ces cellules 18650 de type NCA, LFP ou NMC de plus de 8 mm limite les risques de propagation [80, 81]. A l'inverse, des cellules plus proches favorisent ce phénomène (illustration en Figure 19).

Une connexion électrique en parallèle plutôt qu'en série est également propice à la propagation de l'ET [72, 74].

Cette connexion spécifique accélère le phénomène de propagation [82].

Enfin, un flux thermique libéré par la cellule gâchette plus important amène à une propagation plus rapide [70].

Sur cette base, comme pour l'étude de l'ET seul, retenons qu'il existe une grande variabilité des phénomènes de propagation de l'emballage thermique, dans un module ou pack de batterie lithium-ion [69, 83], même si de grandes tendances sont connues.

Par ailleurs, si quelques données sont désormais disponibles à l'échelle de la cellule, il sera intéressant dans le cadre de mes travaux d'étudier l'influence du changement de génération de batterie (3^{ème} lithium-ion vers 4^{ème} - tout solide -) sur le risque de propagation de l'emballage thermique.

d. Les différents dispositifs de sécurité conçus pour stopper ou retarder le processus de propagation de l'emballage thermique [33]

Des éléments de sécurité existent à différentes échelles (cellule et module - Figure 16 ; Figure 20-), pour retarder ou arrêter le phénomène de propagation. Ces dispositifs sont communément appelés des éléments de mitigation visant à réduire les conséquences. A l'échelle de la cellule, la sécurité va être améliorée par le choix de composants chimiques plus stables thermiquement pour les électrodes, l'électrolyte ou encore le séparateur (Figure 20). De plus, comme présenté plus haut des protections sont intégrées dans la cellule (CID, évent, PTC, fusible...). Enfin, d'autres dispositifs de protection à l'échelle du module permettent de limiter la propagation de l'ET et vont être détaillés ci-après.

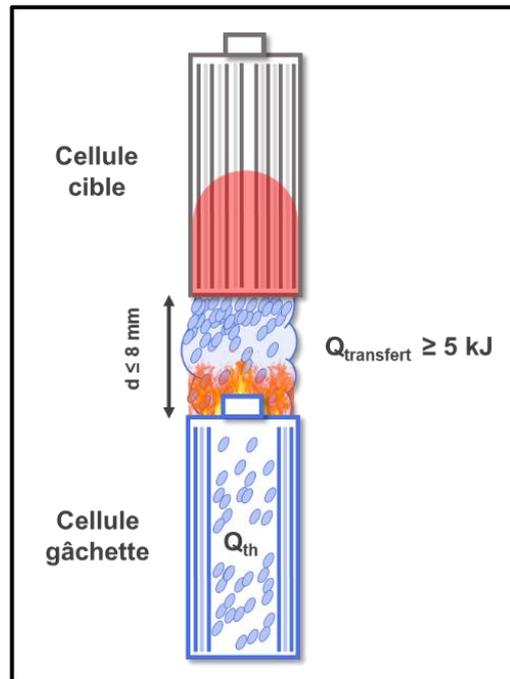


Figure 19 : Conditions déterminées dans la littérature pour le déclenchement de la propagation de l'emballage thermique

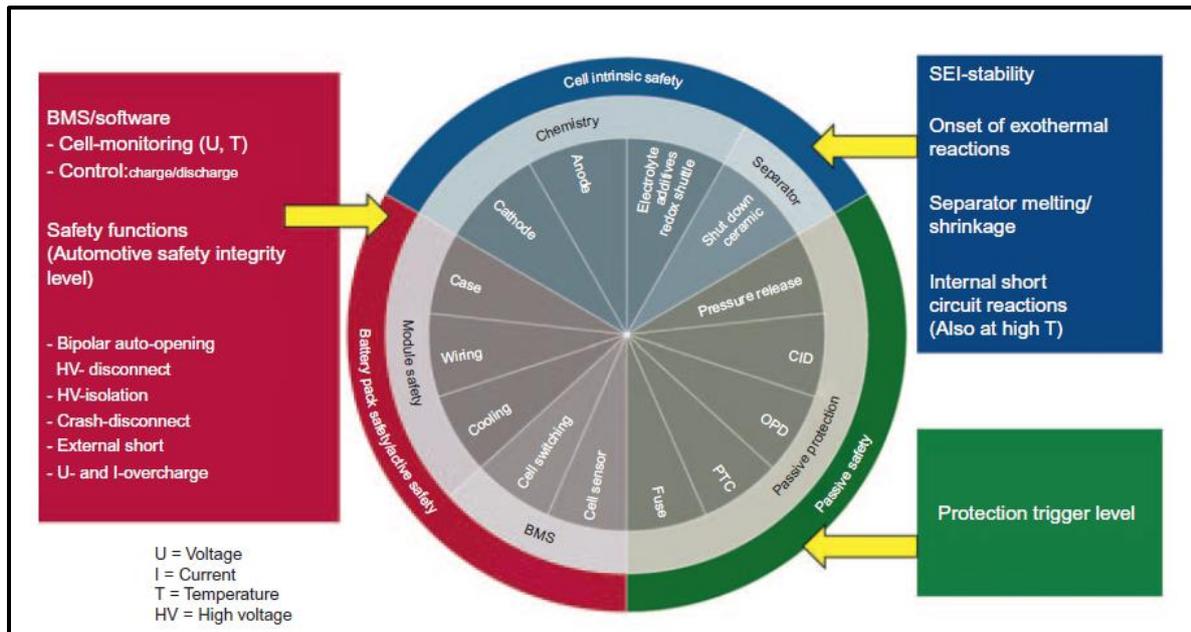


Figure 20 : Mesures de sécurité possibles mises en œuvre dans les batteries, à différentes échelles - tiré de [18]

Les premiers dispositifs de sécurité sont d'ordre électrique. Les cellules au sein du module ou au sein d'un pack sont connectées entre elles. Lors d'un incident sur l'une des cellules, l'incident peut entraîner des répercussions sur l'ensemble du système électrique. Afin de limiter la propagation, des fusibles sont présents dans le dispositif électrique pour déconnecter électriquement les cellules [33] (Figure 20 : Fuse).

D'autres dispositifs, d'ordre thermique, existent en parallèle. La gestion thermique des cellules et du module est vitale pour garantir le bon fonctionnement mais également la sécurité du système. Des systèmes de refroidissement cherchent à éviter un premier emballement thermique, mais également à limiter le risque de propagation à d'autres cellules. Ces dispositifs, basés sur le principe d'échangeur thermique, peuvent utiliser de l'air, des liquides ou encore des solides qui peuvent changer de phase [33] (Figure 20 : Cooling). Les cellules peuvent également être séparées par des parois limitant les échanges thermiques.

Des dispositifs d'ordre mécanique sont également présents dans les systèmes de stockage électrochimique. Les modules de batterie sont renforcés afin de limiter tout choc et vibration [33] (Figure 20 : case). Ils possèdent également des événements permettant l'évacuation de gaz au sein du module suite à l'ET d'une ou plusieurs cellules et ainsi limiter l'apport thermique de ces derniers dans la propagation. Devant l'importance des matières éjectées dans le transport de la chaleur entre cellule, la stratégie de gestion des gaz, et l'emplacement des événements apparaissent très importants afin de limiter ces risques et font l'objet d'études.

Enfin, comme pour une cellule seule, le BMS (Figure 20) va pour l'essentiel contrôler la charge et décharge de chaque cellule et commuter des cellules en cas de besoin. De même, l'élévation de température ou de la tension des cellules est surveillée par ce dispositif.

6. Conclusion

Cette analyse bibliographique permet de disposer d'une vision globale sur la composition et les principes de fonctionnement d'une batterie lithium-ion et plus spécifiquement sur le processus d'emballage thermique et les sécurités permettant de mieux maîtriser son apparition et ses conséquences.

Les batteries sont des dispositifs de stockage d'énergie largement répandus. De nombreux incidents, la majorité du temps matériels, sont référencés ; ils sont observés soit lors de la construction de la batterie, de son utilisation, ou encore de son stockage.

Les enjeux sociétaux et environnementaux ne doivent pas occulter ou conduire à négliger la sécurité des batteries Li-ion. La communauté scientifique s'efforce d'analyser les phénomènes d'emballage thermique et de propagation afin d'en comprendre les mécanismes et proposer des voies d'amélioration possibles pour réduire encore les risques.

Cet état de l'art a permis d'appréhender les différentes étapes amenant à la propagation de l'emballage thermique dans un module de batterie. D'autre part et indissociablement, il a conduit à faire le point sur les différentes méthodes développées et mobilisées pour étudier ces différentes étapes. Il met aussi en évidence que certains mécanismes et analyses restent encore peu explorés ou à approfondir :

- la génération de gaz interne lors d'un incident sur une cellule lithium-ion et son lien avec la déformation du godet.
- l'éjection de matière lors de l'emballage thermique et notamment de sa dynamique en lien avec les réactions de dégradation interne.
- l'approche thermique de l'éjecta (particules, flammes et gaz) dans son ensemble qui constitue un vecteur important de la diffusion de la chaleur dans un module de batterie pouvant amener à la propagation de l'emballage thermique.
- une comparaison des technologies (3^{ème} contre 4^{ème} génération) de batterie sur le phénomène de propagation de l'emballage thermique.

Ces différents points sont approfondis dans les chapitres II, III et IV et les méthodologies mises en œuvre ainsi que les problématiques abordées sont illustrées en Figure 21. Le cœur du travail sera centré sur l'instrumentation complète de la cellule gâchette avant et pendant l'évènement ET par différents capteurs multi-physiques (optique, mécanique, électrique) pour disposer des conditions d'apparition de l'emballage et des données d'entrée requises pour une future simulation de la propagation au sein du module.

Un type de cellule, générant une quantité d'énergie thermique importante lors de l'emballage thermique, a été choisie pour l'ensemble ces travaux. Ainsi, ce choix permettra, par transfert thermique d'atteindre des conditions suffisantes au seuil de déclenchement de la propagation du phénomène sur une cellule cible. Les propriétés détaillées de ce type de cellule seront énoncées dans le chapitre suivant. Par ailleurs, par soucis de reproductibilité de l'emballage thermique, défini précédemment, les cellules seront toujours chargées dans des conditions favorables à la propagation (SOC 100%) et seront soumises à des abus électriques et thermiques.

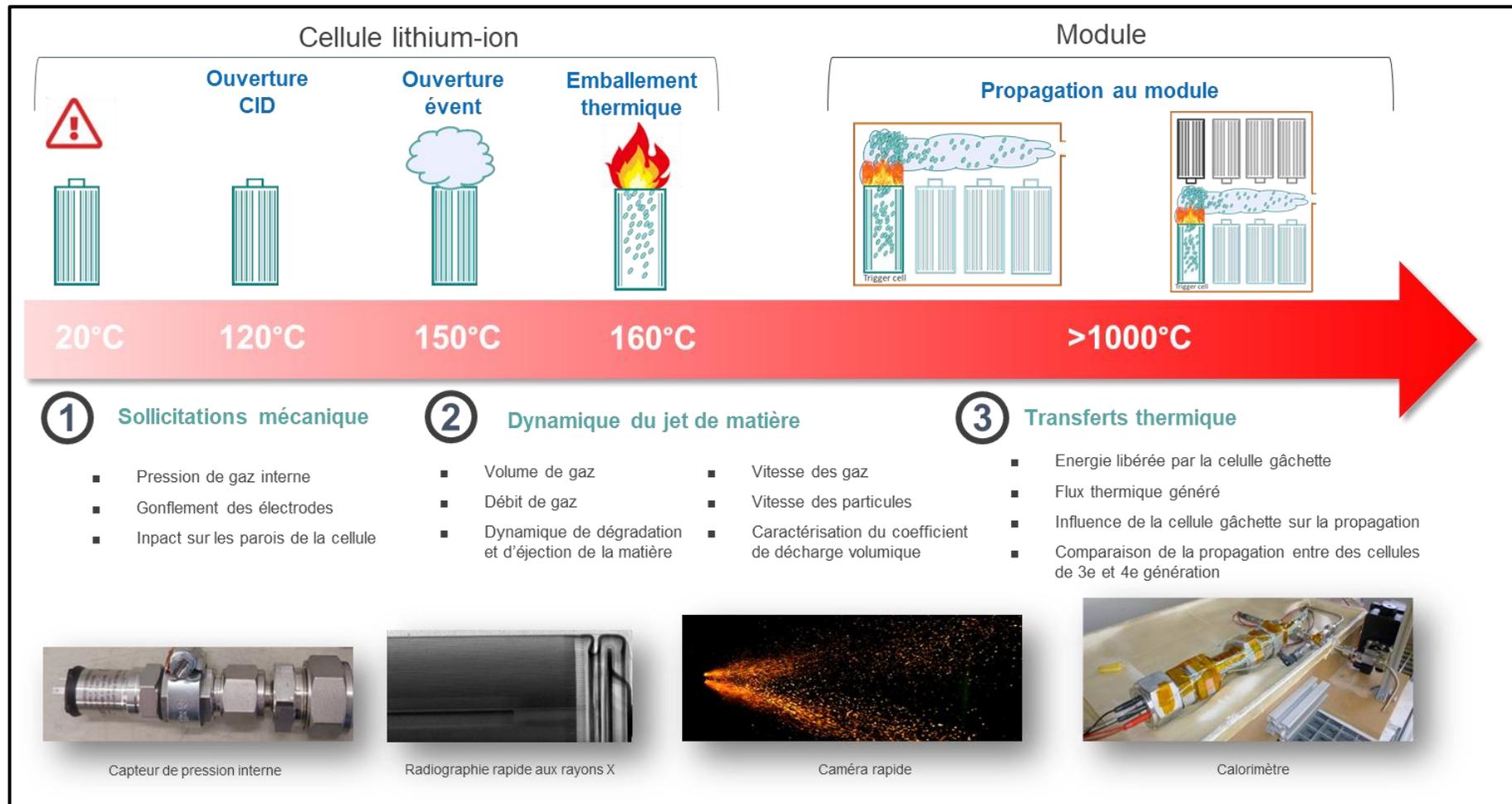


Figure 21 : Etapes approfondies dans le cadre de mes travaux de thèse (1, 2, 3) menant à la propagation de l'emballage thermique – Paramètres et variables étudiées

7. Bibliographie

- [1] IEA, «Material content in different anode and cathodes,» [En ligne]. Available: <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/material-content-in-different-anode-and-cathodes>.
- [2] E. Peled et S. Menkin, «Review—SEI: Past, Present and Future,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 7, n°1A1703, p. 164, 2017.
- [3] A. Swiderska-Mocek, P. Jakobczyk, E. Rudnicka et A. Lewandowski, «Flammability parameters of lithium-ion battery electrolytes,» *Journal of Molecular Liquids*, vol. 318, p. 113986, 2020.
- [4] J. Zhang, Zhang, L., Sun, F. and Wang, Z., «An overview on thermal safety issues of lithium-ion batteries for electric vehicle application,» *Ieee Access*, vol. 6, pp. 23848-23863, 2018.
- [5] M. Haber, «Amélioration de la méthodologie de prédiction de durée de vie des batteries de véhicules électriques,» Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes, 2023.
- [6] J. S. Edge, S. O’Kane, R. Prosser, N. D. Kirkaldy, A. N. Patel, A. Hales, A. Ghosh, W. Ai, J. Chen, J. Yang, S. Li, M.-C. Pang, L. B. Diaz, A. Tomaszewska, M. W. Marzook, K. N. Radhakrishnan, B. Wubd et G. J. Offer, «Lithium ion battery degradation: what you need to know,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, n°114, pp. 8200-8221, 2021.
- [7] T. Gao, J. Bai, D. Ouyang, Z. Wang, W. Bai, N. Mao et Y. Zhu, «Effect of aging temperature on thermal stability of lithium-ion batteries: Part A–High-temperature aging,» *Renewable Energy*, vol. 203, pp. 592-600, 2023.
- [8] P. H. Camargos, P. H. dos Santos, I. R. dos Santos, G. S. Ribeiro et R. E. Caetano, «Perspectives on Li-ion battery categories for electric vehicle applications: a review of state of the art,» *International Journal of Energy Research*, vol. 46, n°113, pp. 19258-19268, 2022.
- [9] Q. Wang, Mao, B., Stolarov, S. I. et Sun, J., «A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies,» *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 73, pp. 95-131, 2019.
- [10] Ministère de l'Ecologie, «ARIA (Analyse, Recherche et Information sur les Accidents),» [En ligne]. Available: <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>. [Accès le 2023].
- [11] European Commission, «eMARS (e Major Accident Reporting System),» [En ligne]. Available: <https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/content>. [Accès le 2023].
- [12] Umweltbundesamt, «ZEMA (Zentrale Melde- und Auswertestelle für Störfälle und Störungen),» [En ligne]. Available: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wirtschaftskonsum/anlagensicherheit/zentrale-melde-auswertestelle-fuer-stoerfaelle>. [Accès le 2023].
- [13] X. Feng, Ouyang, M., Liu, X., Lu, L., Xia, Y. et He, X., «Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review,» *Energy storage materials*, vol. 10, pp. 246-267, 2018.
- [14] Y. S. Duh, Y. Sun, Lin, X., Zheng, J., Wang, M., Wang, Y., Lin X., Jiang X., Zheng Z., Zheng S. et Yu G., «Characterization on thermal runaway of commercial 18650 lithium-ion batteries used in electric vehicles: A review,» *Journal of Energy Storage*, vol. 41, p. 102888, 2021.
- [15] S. Abada, Marlair, G., Lecocq, A., Petit, M., Sauvant-Moynot, V. et Huet, F., «Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review,» *Journal of Power Sources*, vol. 306, pp. 178-192, 2016.
- [16] P. Sun, Bisschop, R., Niu, H. et Huang, X., «A review of battery fires in electric vehicles,» *Fire technology*, vol. 56, pp. 1361-1410, 2020.
- [17] Y. Lv, X. Geng, W. Luo, T. Chu, H. Li, D. Liu, H. Cheng, J. Chen, X. He et C. Li, «Review on influence factors and prevention control technologies of lithium-ion battery energy storage safety,» *Journal of Energy Storage*, vol. 72, p. 108389, 2023.
- [18] J. Garche et K. Brandt, *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Li-Battery Safety*, Elsevier, 2018.

- [19] INERIS, «Moyens de maîtrise des risques des batteries pour les applications conteneurisées,» INERIS, 2023.
- [20] Q. Wang, Ping, P., Zhao, X., Chu, G., Sun, J. et Chen, C., «Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery,» *Journal of power sources*, vol. 208, pp. 210-224, 2012.
- [21] C. C. Crafts, D. H. Doughty, J. McBreen et E. P. Roth, «Advanced technology development program for lithium-ion batteries: thermal abuse performance of 18650 Li-ion cells,» Sandia National Laboratories, Albuquerque & Livermore, 2004.
- [22] B. Mao, P. Huang, H. Chen, Q. Wang et J. Sun, «Self-heating reaction and thermal runaway criticality of the lithium ion battery,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 149, p. 119178, 2020.
- [23] P. Kuntz, «Evolution du comportement sécuritaire de batterie lithium-ion pendant leur vieillissement,» Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes, 2020.
- [24] L. Geng, D. L. Wood III, S. A. Lewis Sr, R. M. Connatser, M. Li, C. J. Jafta et I. Belharouak, «High accuracy in-situ direct gas analysis of Li-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 466, p. 228211, 2020.
- [25] S. M. Bak, K. W. Nam, W. Chang, X. Yu, E. Hu, S. Hwang, E. A. Stach, K. B. Kim, K. Y. Chung et X. Q. Yang, «Correlating structural changes and gas evolution during the thermal decomposition of charged Li_xNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ cathode materials,» *Chemistry of Materials*, vol. 25, n°13, pp. 337-351, 2013.
- [26] L. Yuan, T. Dubaniewicz, I. Zlochower, R. Thomas et N. Rayyan, «Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 144, pp. 186-192, 2020.
- [27] A. R. Baird, Archibald, E. J., Marr, K. C. et Ezekoye, O. A., «Explosion hazards from lithium-ion battery vent gas,» *Journal of Power Sources*, vol. 446, p. 227257, 2020.
- [28] A. W. Golubkov, Fuchs, D., Wagner, J., Wiltsche, H., Stangl, C., Fauler, G., Voitic, G., Thaler, A. et Hacker V., «Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes,» *Rsc Advances*, vol. 4, n°17, pp. 3633-3642, 2014.
- [29] A. W. Golubkov, S. Scheickl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler et V. Hacker, «Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes– impact of state of charge and overcharge,» *Rsc Advances*, vol. 5, n°170, pp. 57171-57186, 2015.
- [30] INERIS, «ATEX pour les néophytes,» Document INERIS, 2017.
- [31] P. Zhang, J. Lu, K. Yang, H. Chen et Y. Huang, «A 3D simulation model of thermal runaway in Li-ion batteries coupled particles ejection and jet flow,» *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233357, 2023.
- [32] D. Mishra, K. Shah et A. Jain, «Investigation of the impact of flow of vented gas on propagation of thermal runaway in a Li-ion battery pack,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n°16, p. 060555, 2021.
- [33] D. Bloch, T. Priem, S. Martinet et C. Ngô, Batterie Li-ion : Du présent au futur, 2020: EDP Sciences.
- [34] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh et T. P. Kumar, «Safety mechanisms in lithium-ion batteries,» *Journal of power sources*, vol. 155, n°12, pp. 401-414, 2006.
- [35] T. L. Fantham et D. T. Gladwin, «An overview of safety for laboratory testing of lithium-ion batteries,» *Energy Reports*, vol. 7, pp. 2-8, 2021.
- [36] D. P. Finegan, E. Darcy, M. Keyser, B. Tjaden, T. M. Heenan, R. Jervis, Bailey, J. J., Vo, N. T., Magdysyuk, O. V., Drakopoulos, M., Michiel, M. D., Rack, A., Hinds, G., Brett, D. J. L. et Shearing, P. R., «Identifying the cause of rupture of Li-Ion batteries during thermal runaway,» *Advanced Science*, vol. 5, n°11, p. 1700369, 2018.
- [37] B. Xu, J. Lee, D. Kwon, L. Kong et M. Pecht, «Mitigation strategies for Li-ion battery thermal runaway: A review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 150, p. 111437, 2021.

- [38] F. A. Mier, Measurement of 18650 format lithium ion battery vent mechanism flow parameters, New Mexico Institute of Mining and Technology, 2018.
- [39] X. Yu, R. Chen, L. Gan, H. Li et L. Chen, «Battery Safety: From Lithium-Ion to Solid-State Batteries,» *Engineering*, vol. 21, pp. 9-14, 2023.
- [40] A. M. Bates, Y. Preger, L. Torres-Castro, K. L. Harrison, S. J. Harris et J. Hewson, «Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries?,» *Joule*, vol. 6, n°14, pp. 742-755, 2022.
- [41] R. Chen, A. M. Nolan, J. Lu, J. Wang, X. Yu, Y. Mo, L. Chen, X. Huang et H. Li, «The thermal stability of lithium solid electrolytes with metallic lithium,» *Joule*, vol. 4, n°14, pp. 812-821, 2020.
- [42] J. Charbonnel, S. Dubourg, E. Testard, L. Broche, C. Magnier, T. Rochard, D. Marteau, P.-X. Thivel et R. Vincent, «Preliminary study of all-solid-state batteries: Evaluation of blast formation during the thermal runaway,» *Iscience*, vol. 11, p. 26, 2023.
- [43] Y. Guo, S. Wu, Y. B. He, F. Kang, L. Chen, H. Li et Q. H. Yang, «Solid-state lithium batteries: Safety and prospects,» *EScience*, vol. 2, n°12, pp. 138-163, 2022.
- [44] F. A. Mier, S. M. Hill, J. Lamb et M. J. Hargather, «Non-invasive internal pressure measurement of 18650 format lithium ion batteries during thermal runaway,» *Journal of Energy Storage*, vol. 51, p. 104322, 2022.
- [45] A. Kirchev, N. Guillet, L. Lonardoni, S. Dumenil et V. Gau, «Li-Ion Cell Safety Monitoring Using Mechanical Parameters: Part II. Battery Behavior during Thermal Abuse Tests,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, n°11, p. 010503, 2023.
- [46] J. Zhang, G. Shao, W. Guo, Y. Lou et B. Xia, «Estimating the state of charge of MH-Ni batteries by measuring their stable internal pressure,» *Journal of Power Sources*, vol. 343, pp. 183-187, 2017.
- [47] Y. Jia, J. Darst, A. Surelia, D. Delafuente, D. P. Finegan et J. Xu, «Deformation and fracture behaviors of cylindrical battery shell during thermal runaway,» *Journal of Power Sources*, vol. 539, p. 231607, 2022.
- [48] D. P. Finegan, E. Darcy, M. Keyser, B. Tjaden, T. M. Heenan, R. Jervis, Bailey, J. J., Malik, R., Vo, N. T., Magdysyuk, O. V., Atwood, R., Drakopoulos, M., DiMichiel, M., Rack, A., Hinds, G., Brett, D. J. L. et Shearing, P. R., «Characterising thermal runaway within lithium-ion cells by inducing and monitoring internal short circuits,» *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n°16, pp. 1377-1388, 2017.
- [49] D. P. Finegan, J. Darst, W. Walker, Q. Li, C. Yang, R. Jervis, Heenan, T. M. M., Hack, J., Thomas, J. C., Rack, A., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., Keyser, M. et Darcy, E., «Modelling and experiments to identify high-risk failure scenarios for testing the safety of lithium-ion cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 417, pp. 29-41, 2019.
- [50] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. J. Mason, Millichamp, J., Michel, M. D., Offer, G. J., Hinds, G., Brett, D. J. L. et Shearing, P. R., «In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway,» *Nature communications*, vol. 6, n°11, p. 6924, 2015.
- [51] V. Goupil, «Analysis and Modelling of Li-Ion Cells Degassing and Combustion under Thermal Runaway,» Polytechnique Montréal, Montréal, 2021.
- [52] H. Chen, J. E. Buston, J. Gill, D. Howard, R. C. Williams, C. M. R. Vendra, A. Shelke et J. X. Wen, «An experimental study on thermal runaway characteristics of lithium-ion batteries with high specific energy and prediction of heat release rate,» *Journal of Power Sources*, vol. 472, p. 228585, 2020.
- [53] K. Zou, X. Chen, Z. Ding, J. Gu et S. Lu, «Jet behavior of prismatic lithium-ion batteries during thermal runaway,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 179, p. 115745, 2020.
- [54] K. O. A. Amano, S. K. Hahn, N. Butt, P. Vorwerk, E. Gimadieva, R. Tschirschwitz, T. Rappsilber et U. Krause, «Composition and Explosibility of Gas Emissions from Lithium-Ion Batteries Undergoing Thermal Runaway,» *Batteries*, vol. 9, n°16, p. 300, 2023.

- [55] D. Kong, G. Wang, P. Ping et J. Wen, «Numerical investigation of thermal runaway behavior of lithium-ion batteries with different battery materials and heating conditions,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 189, p. 116661, 2021.
- [56] X. Lai, S. Wang, H. Wang, Y. Zheng et X. Feng, «Investigation of thermal runaway propagation characteristics of lithium-ion battery modules under different trigger modes,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 171, p. 121080, 2021.
- [57] S. Huang, Z. Du, Q. Zhou, K. Snyder, S. Liu et G. Zhang, «In situ measurement of temperature distributions in a Li-ion cell during internal short circuit and thermal runaway,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n°19, p. 090510, 2021.
- [58] D. Wei, M. Zhang, L. Zhu, H. Chen, W. Huang, J. Yao, Z. Yuan, C. Xu et X. Feng, «Study on thermal runaway behavior of Li-ion batteries using different abuse methods,» *Batteries*, vol. 8, n°111, p. 201, 2022.
- [59] W. Q. Walker, J. J. Darst, D. P. Finegan, G. A. Bayles, K. L. Johnson, E. C. Darcy et S. L. Rickman, «Decoupling of heat generated from ejected and non-ejected contents of 18650-format lithium-ion cells using statistical methods,» *Journal of power sources*, vol. 415, pp. 207-218, 2019.
- [60] B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde et H. J. Seifert, «Experimental analysis of thermal runaway in 18650 cylindrical Li-ion cells using an accelerating rate calorimeter,» *Batteries*, vol. 3, n°12, p. 14, 2017.
- [61] C. Y. Wen, C. Y. Jhu, Y. W. Wang, C. C. Chiang et C. M. Shu, «Thermal runaway features of 18650 lithium-ion batteries for LiFePO₄ cathode material by DSC and VSP2,» *Journal of thermal analysis and calorimetry*, vol. 109, n°13, pp. 1297-1302, 2012.
- [62] P. T. Coman, S. Rayman et R. E. White, «A lumped model of venting during thermal runaway in a cylindrical Lithium Cobalt Oxide lithium-ion cell,» *Journal of Power Sources*, vol. 307, pp. 56-62, 2016.
- [63] C. X. He, Q. L. Yue, Q. Chen et T. S. Zhao, «Modeling thermal runaway of lithium-ion batteries with a venting process,» *Applied Energy*, vol. 327, p. 120110, 2022.
- [64] Y. Jia, M. Uddin, Y. Li et J. Xu, «Thermal runaway propagation behavior within 18,650 lithium-ion battery packs: A modeling study,» *Journal of Energy Storage*, vol. 20, p. 101668, 2020.
- [65] W. Mei, Z. Liu, C. Wang, C. Wu, Y. Liu, P. Liu, X. Xia, X. Xue, X. Han, J. Sun, G. Xiao, H.-y. Tam, J. Albert, Q. Wang et T. Guo, «Operando monitoring of thermal runaway in commercial lithium-ion cells via advanced lab-on-fiber technologies,» *Nature communications*, vol. 14, n°11, p. 5251, 2023.
- [66] X. Chen, L. Gan et X. Guo, «Optical Fiber-Based Gas Sensing for Early Warning of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries,» *Advanced Sensor Research*, p. 2300055, 2023.
- [67] L. Oca, N. Guillet, R. Tessard et U. Iraola, «Lithium-ion capacitor safety assessment under electrical abuse tests based on ultrasound characterization and cell opening,» *Journal of Energy Storage*, vol. 23, pp. 29-36, 2019.
- [68] W. Q. Walker, K. Cooper, P. Hughes, I. Doemling, M. Akhnoukh, S. Taylor, J. Darst, J. Billman, M. Sharp, D. Petrushenko, R. Owen, M. Pham, T. Heenan, A. Rack, O. Magdsyuk, T. Co et E. Darcy, «The effect of cell geometry and trigger method on the risks associated with thermal runaway of lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 524, p. 230, 2022.
- [69] L. Zhang, S. Yang, L. Liu et P. Zhao, «Cell-to-cell variability in Li-ion battery thermal runaway: Experimental testing, statistical analysis, and kinetic modeling,» *Journal of Energy Storage*, vol. 56, p. 106024, 2022.
- [70] C. Jin, Y. Sun, H. Wang, Y. Zheng, S. Wang, X. Rui, C. Xu, X. Feng, H. Wang et M. Ouyang, «Heating power and heating energy effect on the thermal runaway propagation characteristics of lithium-ion battery module: Experiments and modeling,» *Applied Energy*, vol. 312, p. 118760, 2022.

- [71] A. Perea, A. Paolella, J. Dubé, D. Champagne, A. Mauger et K. Zaghbi, «State of charge influence on thermal reactions and abuse tests in commercial lithium-ion cells,» *Journal of Power Sources*, vol. 399, pp. 392-397, 2019.
- [72] Z. Huang, C. Zhao, H. Li, W. Peng, Z. Zhang et Q. Wang, «Experimental study on thermal runaway and its propagation in the large format lithium ion battery module with two electrical connection modes,» *Energy*, vol. 205, p. 117906, 2020.
- [73] L. Liu, C. Lin, P. Yang, N. Kuang, F. Wang, L. Lao et S. Wu, «Experimental study on thermal runaway characteristic parameters of parallel battery modules,» *International Journal of Energy Research*, vol. 46, n°14, pp. 4994-5005, 2022.
- [74] J. Lamb, C. J. Orendorff, L. A. M. Steele et S. W. Spangler, «Failure propagation in multi-cell lithium ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 283, pp. 517-523, 2015.
- [75] X. Liu, Z. Zhou, W.-T. Wu, J. Lv, C. Hu, L. Gao, Y. Li et Y. Li, «Inhibition of Thermal Runaway Propagation in Lithium-Ion Battery Pack by Minichannel Cold Plates and Insulation Layers,» *International Journal of Energy Research*, p. 2023, 2023.
- [76] A. O. Said, C. Lee, X. Liu, Z. Wu et S. I. Stoliarov, «Simultaneous measurement of multiple thermal hazards associated with a failure of prismatic lithium ion battery,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, n°13, pp. 4173-4180, 2019.
- [77] S. Voigt, F. Sträubig, S. Palis, A. Kwade et C. Knaust, «Experimental comparison of Oxygen Consumption Calorimetry and Sensible Enthalpy Rise Approach for determining the heat release rate of large-scale lithium-ion battery fires,» *Fire Safety Journal*, vol. 126, p. 103447, 2021.
- [78] Y. Peng, X. Zhou, Y. Hu, X. Ju, B. Liao et L. Yang, «A new exploration of the fire behaviors of large format lithium ion battery,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 139, pp. 1243-1254, 2020.
- [79] J. Kim, A. Mallarapu, D. P. Finegan et S. Santhanagopalan, «Modeling cell venting and gas-phase reactions in 18650 lithium ion batteries during thermal runaway,» *Journal of Power Sources*, vol. 489, p. 229496, 2021.
- [80] J. Fang, J. Cai et X. He, «Experimental study on the vertical thermal runaway propagation in cylindrical Lithium-ion batteries: Effects of spacing and state of charge,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 197, p. 117399, 2021.
- [81] Z. Wang, N. Mao et F. Jiang, «Study on the effect of spacing on thermal runaway propagation for lithium-ion batteries,» *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 140, pp. 2849-2863, 2020.
- [82] Z. Zhou, X. Zhou, X. Ju, M. Li, B. Cao et L. Yang, «Experimental study of thermal runaway propagation along horizontal and vertical directions for LiFePO₄ electrical energy storage modules,» *Renewable Energy*, vol. 207, pp. 13-26, 2023.
- [83] F. A. LeBel, P. Messier, A. O. Tessier et J. P. Trovao, «Implications of lithium-ion cell variations on multi-cell battery pack thermal runawa,» *IEE Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC)*, pp. 1-6, 2019 .
- [84] D. Kong, Wang, G., Ping, P. et Wen, J., «A coupled conjugate heat transfer and CFD model for the thermal runaway evolution and jet fire of 18650 lithium-ion battery under thermal abuse,» *Etransportation*, vol. 12, p. 100157, 2022.
- [85] Ministère de la transition écologique, *Implication des batteries Lithium-ion dans l'accidentologie hors secteurs d'activités des déchets*, Janvier 2022.
- [86] P. T. Coman, Mátéfi-Tempfli, S., Veje, C. T. et White, R. E., «Modeling vaporization, gas generation and venting in Li-ion battery cells with a dimethyl carbonate electrolyte,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n°19, p. 1858, 2017.
- [87] Y. Jia, Uddin, M., Li, Y. et Xu, J., «Thermal runaway propagation behavior within 18,650 lithium-ion battery packs: A modeling study,» *Journal of Energy Storage*, vol. 31, p. 101668, 2020.
- [88] Q. Wang, Jiang, L., Yu, Y. et Sun, J., «Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect,» *Nano Energy*, vol. 55, pp. 93-114, 2019.

- [89] I. Incidents, «Tesla Model S Explodes in a parking,» 21 April 2019. [En ligne]. Available: <https://www.youtube.com/watch?v=U9dgtbHYBk4>.
- [90] Z. Zhou, X. Zhou, B. Cao, L. Yang et K. M. Liew, «Investigating the relationship between heating temperature and thermal runaway of prismatic lithium-ion battery with LiFePO₄ as cathode,» *Energy*, vol. 256, p. 124714, 2022.

Chapitre II : Etude *in situ* des phénomènes mécaniques induits par abus électrique avant emballement thermique

1. Introduction

Afin d'étudier le risque de propagation de l'emballement thermique dans un module de batterie, il est important de caractériser les événements à la source de cette propagation. L'analyse de la séquence des événements est primordiale dans la compréhension de l'ensemble menant à la propagation de l'emballement thermique au sein du module. Il faut, en premier lieu, dissocier dans cette étude, la « cellule source » et les éléments « cibles ». Ce chapitre se focalise sur l'analyse et le suivi du comportement d'une cellule lithium-ion seule, représentative de la source, lors d'un incident. Le choix de l'incident, induit sur une cellule 18650, s'est porté sur une surcharge contrôlée. Celle-ci permet d'étudier le démarrage des phénomènes à risques, sans toutefois engendrer l'emballement thermique, grâce à l'ouverture d'une protection de type CID. Ainsi, grâce à ce 1^{er} type d'essai (ESSAI 1) interrompu, un suivi en profondeur de l'état de la cellule en surcharge est intéressant pour la compréhension étape par étape des phénomènes amenant à l'ET.

Le phénomène de surcharge d'une cellule génère une dégradation rapide de la cellule et une importante production de gaz. Plusieurs méthodes, issues de la littérature, permettent de suivre les phénomènes engendrés, tels que des capteurs de pression, pouvant mesurer directement la dynamique de génération de gaz, ou encore des jauges de déformation permettant de caractériser le comportement mécanique de l'enveloppe d'une cellule suite à cette agression. Ces méthodes d'analyses sont décrites en détails dans le paragraphe suivant.

Une nouvelle instrumentation de capteur de pression a ainsi été développée pour **suivre l'évolution de la pression interne générée par les gaz**. Dans un même temps, un type de jauge de déformation, peu utilisé dans l'état de l'art, a été utilisé : la rosette d'extensométrie à 3 jauges [1]. Elle permet, contrairement à d'autres types de jauges [2, 3] de **déterminer les déformations du godet** dans n'importe quelle direction, sans a priori sur le sens des directions principales comme dans la plupart des cas étudiés. Ces deux méthodes ont déjà été utilisées auparavant, mais n'ont jamais été mises en œuvre simultanément lors d'un chargement abusif, à notre connaissance. Cette double instrumentation dans l'ESSAI 1 (Tableau 5) permettra ainsi **d'étudier plus finement les phénomènes multi-physiques en cause**, et **d'établir un lien entre la pression des gaz mesurés et les sollicitations mécaniques observées sur le godet de la cellule**.

| | | Phénomène | Méthodologie | Moyens mobilisés | Objectifs visés | |
|---------|-------------------|--------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|--|-----------------------------|
| ESSAI 1 | A l'amont de l'ET | Génération de gaz | Mesure de pression dans la cellule | Capteur de pression « interne » | Observer la dynamique de génération de gaz | Lien entre ces 2 phénomènes |
| | | Déformation des parois de la cellule | Mesure des déformations | Rosette d'extensométrie | Déterminer la déformation induite par les gaz sur les parois | |

Tableau 5 : Méthodes expérimentales mises en œuvre pour appréhender les phénomènes de déformation des parois de la cellule LGHG2, liée à une génération de gaz durant une surcharge

2. Suivi des phénomènes mécaniques et chimiques in-situ

Deux méthodes ont été choisies pour analyser les phénomènes mécaniques et chimiques se produisant dans la cellule lors d'une surcharge : le capteur de pression et les rosettes d'extensométrie. Chacune des méthodes est décrite dans les deux paragraphes suivants.

a. Jauges de déformation : mesure de déformations de la paroi de la cellule

Une jauge de déformation (ou jauge d'extensométrie) permet de mesurer la **déformation** (ϵ) d'un matériau. Grâce à ce type de capteur, il est ainsi possible de caractériser la réponse d'un matériau face à des sollicitations mécaniques. En mesurant des déformations pour des sollicitations variées, on pourra déterminer son comportement élastique (capacité du matériau à se déformer réversiblement), sa limite d'élasticité lorsque le comportement devient non linéaire et présente une déformation irréversible. Bien entendu, la capacité de la jauge doit être adaptée au niveau de déformation attendu pour ne pas être endommagée par de trop grandes déformations jusqu'à la rupture.

Une jauge de déformation (Figure 22) est une résistance électrique permettant de mesurer l'allongement ou la contraction d'un matériau. Cette résistance varie selon la déformation subie par le matériau. Son unité de mesure est le $\mu\text{m/m}$. L'avantage non négligeable de ce type de capteur est qu'il permet une mesure non intrusive, contrairement à d'autres types de capteur.

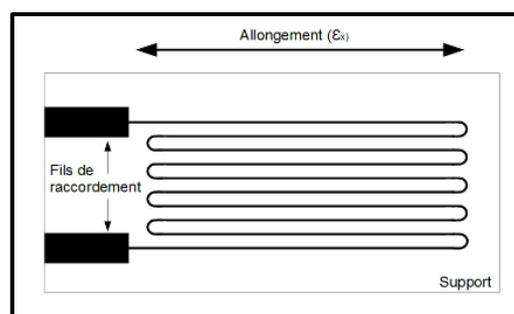


Figure 22 : Schéma d'une jauge de déformation - tiré de [28]

Une jauge de déformation est unidirectionnelle. Elle mesure les déformations selon l'axe choisi. En associant plusieurs jauges, il est possible de mesurer des déformations selon plusieurs directions et avoir une vue d'ensemble du tenseur complet des déformations. Ainsi, plusieurs assemblages de jauges existent, tels que les jauges bidirectionnelles (2 jauges de déformation) ou encore tri-directionnelles (3 jauges de déformation), nommées rosettes. Ces différentes combinaisons sont représentées dans la Figure 23.

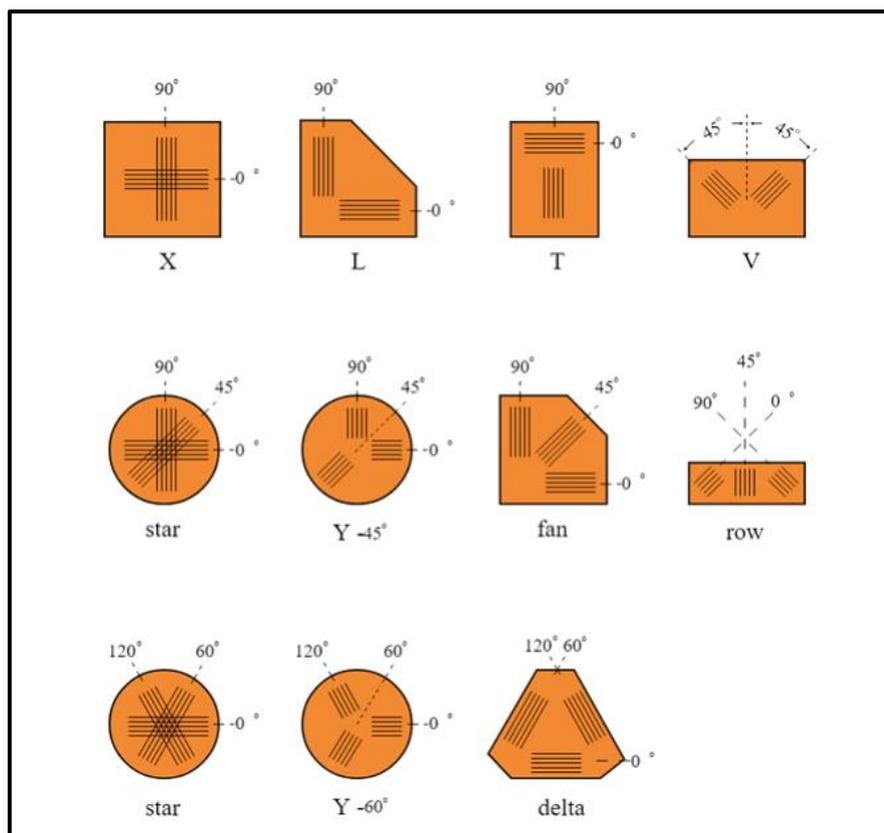


Figure 23 : Schéma de rosettes à deux ou trois jauges de déformation ; illustration de différents agencements dans l'espace - tiré de [29]

Les jauges et rosettes sont choisies selon le type de matériau étudié. Par exemple, pour l'étude de déformation de l'aluminium, une jauge conçue pour ce matériau sera utilisée pour auto-compenser les effets de dilatation parasite du support. Une autre solution consiste à utiliser plusieurs jauges (1 sollicitée en thermique + mécanique, et 1 sollicitée uniquement thermiquement dans les mêmes conditions) ; on peut alors compenser des déformations supplémentaires dues à la température.

Dans la littérature, les jauges de déformations ont été majoritairement utilisées pour suivre l'évolution du comportement d'une cellule lors de cyclage et vieillissement [4, 5]. Des jauges unitaires ont pu être placées sur la paroi d'une pile bouton [6], de cellules 18650 [4, 7, 8, 9] (illustration dans la Figure 24), de cellules prismatiques [10] ou bien directement à l'intérieur d'une cellule sur les électrodes [11, 12]. Ces différentes études ont pu démontrer une « respiration » des cellules lors de cyclages. Les déformations relevées suivent l'évolution du SOC de la cellule. Lors de la charge de la cellule, les déformations mesurées augmentent, et lors de la décharge, les déformations diminuent.

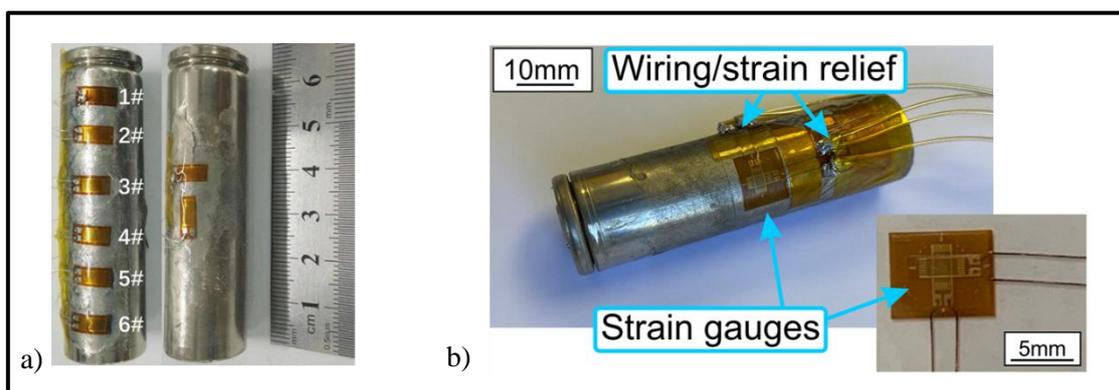


Figure 24 : a) Cellules cylindriques équipées de jauges unitaires de déformation - tiré de [4] b) Cellule cylindrique équipée d'une rosette à 2 jauges de déformation - tiré de [9]

Des rosettes à deux (Figure 24) ou trois jauges de déformations ont également été utilisées lors d'abus électrique ou thermique [3, 13, 14, 15, 16] sur des cellules 18650 lithium-ion, afin de mesurer les sollicitations mécaniques sur les parois de la cellule lors de ces agressions. Ces déformations peuvent notamment atteindre les 1000 $\mu\text{m}/\text{m}$, soit 0,1 %. Les déformations pourront être qualifiées d'élastiques (comportement linéaire et réversible) ou plastiques (irréversible), comme illustré dans la Figure 25.

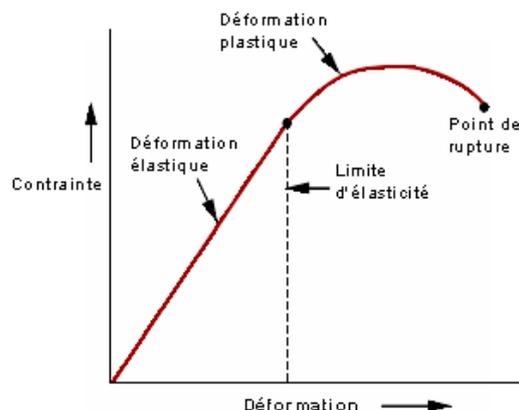


Figure 25 : Schéma de la relation générale entre contrainte et déformation - tiré de [31]

Une fois les déformations relevées, il est possible d'estimer les contraintes associées, en supposant un comportement élastique.

Puis, à partir des **contraintes mécaniques** (σ) et de la géométrie, nous pouvons chercher à déterminer l'effort appliqué ou la pression appliquée. Les calculs diffèrent pour une enveloppe sous pression interne, avec une épaisseur considérée comme fine ou épaisse par rapport au diamètre.

Une méthode de calcul est proposée [3] pour l'étude de cas d'une cellule 18650, avec une paroi de cellule qualifiée comme épaisse, et équipée d'une rosette constituée de deux jauges de déformation. Une pression maximale 25 bars (2,5MPa) a ainsi pu être mesurée sur l'enveloppe de la cellule, lors d'un essai abusif sur une cellule lithium-ion, associée dans cette étude à la génération de gaz dans la cellule cylindrique.

Lors d'un essai abusif sur une cellule lithium-ion, la mesure des déformations peut ainsi permettre l'estimation de la pression mécanique engendrée sur l'enveloppe de la cellule. Il s'agit alors d'un paramètre important pour évaluer le risque d'ouverture de l'évent et/ou de déchirure du godet, élément clef de la cellule source pour le risque de propagation aux cellules cibles.

Enfin, deux études proposent quelques explications sur l'origine des sollicitations mécaniques sur la paroi de la cellule. La première étude explique cette montée en pression par l'augmentation du volume des électrodes, venant s'appuyer sur la paroi, lors d'une surcharge [15]. La deuxième étude avance que l'impact est dû à la génération des gaz en lien avec la dégradation de la matière [3]. Cette dernière suggère pour la suite de cumuler les mesures de déformation avec des mesures de suivi de pression interne afin de vérifier cette hypothèse. Un capteur de pression interne permettrait notamment une telle mesure. L'objet de notre étude se situe ainsi dans la continuité. Il s'agira dans notre cas de déterminer la part de la sollicitation du godet due au gonflement des électrodes, et la part due aux gaz. De plus, gardons ici à l'esprit qu'il s'agit aussi de caractériser la cellule source à l'origine du risque de propagation et donc d'apprécier à la fois le risque dû à une éventuelle sollicitation excessive du godet mais aussi le risque dû à la présence d'une grande quantité de gaz qui s'échappera par l'évent ou par une brèche participant à la propagation de l'emballement thermique aux autres cellules.

b. Capteur de pression : mesure de la génération de gaz lors d'un incident sur la batterie

Plusieurs essais dans la littérature ont été réalisés afin de suivre l'évolution de la pression interne lors de cyclage de cellule, de vieillissement ou encore en conditions abusives [14, 17].

Différents dispositifs expérimentaux proposent d'ôter les bornes positives [18] ou négatives [14] de cellules afin de sceller des capteurs de pression et d'étanchéifier le système (Figure 26).

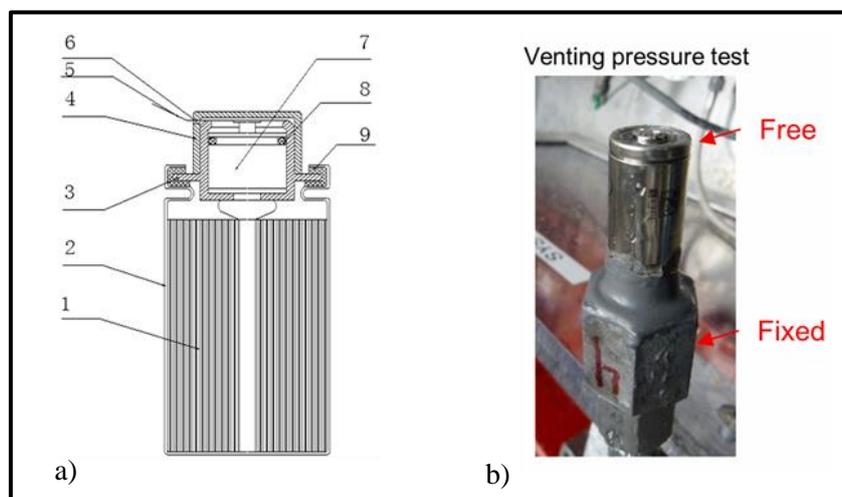


Figure 26 : a) Schéma d'une cellule cylindrique équipée d'un capteur de pression scellé à la place de la borne positive [14] b) Image d'une cellule cylindrique équipée d'un capteur de pression situé à la base de la cellule remplaçant la borne négative - tiré de [11]

Cependant, ces méthodes peuvent avoir un impact sur le fonctionnement et le comportement de la cellule lors d'expérimentations. Ainsi, une surpression trop importante lors d'essai abusif qui ne pourrait pas être diminuée sans événement à la borne positive, impacterait le godet de la cellule plus sérieusement. De même, enlever la borne négative pourrait également fragiliser le godet et impacter les réactions chimiques dans la cellule. D'autres méthodes sont donc à considérer pour améliorer ce type d'analyse.

Une autre étude [17] propose de percer la cellule et d'y insérer un capteur. Par tomographie aux rayons X, l'emplacement du capillaire est choisi afin de minimiser l'impact sur les mécanismes de dégradation de la cellule. Grâce à ce capteur, il est proposé de suivre la dynamique de génération des gaz lors d'essais abusifs. Cependant, l'insertion de ce capillaire pourrait venir modifier les réactions chimiques dans la cellule et également poser un problème d'étanchéité.

Ainsi, des pressions internes sont relevées dans la littérature pour différents types de tests. Lors de cyclage, une variation de l'ordre de 0,10 bar est observée à 25°C dans une cellule cylindrique [18]. Dans une cellule de même design, une surpression générée par charge rapide est mesurée, atteignant les 15 bars [19]. Enfin, deux études [14, 17] évaluent une montée de pression interne de gaz jusqu'à l'ouverture de l'évent sur une gamme entre 12 et 20 bars durant une surtempérature appliquée à des cellules 18650 de type LMO et NCA. On notera que selon la géométrie, le volume mort disponible sera différent et conduira donc à des niveaux de pression différents pour une même sollicitation.

Il est important de rappeler aussi que les variations de pression observées dépendent en premier lieu de la composition chimique de la cellule. Golubkov et ses équipes [20, 21] ont démontré que les quantités de gaz éjectées, étaient différentes selon les compositions chimiques initiales de cellules lors d'abus thermique. De même, ils observent également une différence entre un essai de surcharge et un essai de surtempérature. Par ailleurs, un design de cellule différent, autre que 18650, donnerait également des quantités de gaz générés différentes. Une généralité ne peut donc pas être faite sur les pressions de gaz internes relevées mais des ordres de grandeur sont cependant disponibles selon des cas d'études précis, comme décrit ci-dessus.

Le capteur, mesurant la pression interne, permet la surveillance d'une cellule lors de cyclage ou de vieillissement afin de prévenir d'un défaut. Il permet également de suivre l'évolution des mécanismes de dégradation lors d'une agression pouvant aller jusqu'à l'emballement thermique. Il contribue ainsi à évaluer la tenue et le déclenchement des systèmes de sécurité tels que le CID ou l'évent qui s'ouvrent lors d'une pression interne trop élevée dans la cellule.

Néanmoins, ces dispositifs expérimentaux développés sont plutôt invasifs lors de l'installation sur une cellule lithium-ion (insertion de capteur dans la cellule, obturation des pôles positifs et négatifs). J'ai donc choisi pour mon étude de développer un nouveau dispositif expérimental de suivi de la pression interne, moins encombrant, et surtout d'une étanchéité bien maîtrisée. Ainsi, ce nouvel outil pourra être couplé avec des rosettes afin de corréliser les phénomènes de dégradation étudiés, ceux liés aux gaz et ceux liés au gonflement des électrodes notamment.

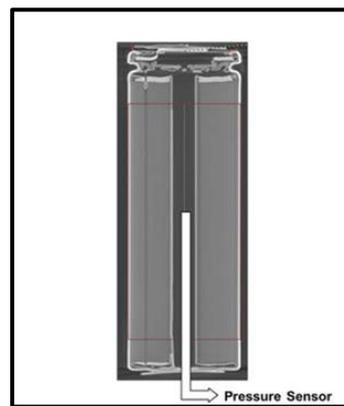


Figure 27 : Schéma d'un capteur de pression inséré dans une cellule 18650 - tiré de [15]

3. Développement d'un dispositif expérimental afin d'étudier la dynamique de génération des gaz

Afin de proposer un nouveau dispositif de suivi de la dynamique de génération des gaz dans une cellule, j'ai choisi de développer un nouveau montage de mesure de la pression, impactant peu le fonctionnement de la cellule. Il permet de mesurer finement les variations de pression interne des gaz.

Cet équipement est placé sur une cellule 18650 nommée LGHG2. Cette cellule est notamment composée d'une anode en graphite-silicium, d'une cathode en NMC811. Elle possède une capacité nominale de 3Ah et une tension nominale de 3,6V. L'ensemble de ses propriétés sont décrites dans le Tableau 6.

| | |
|-------------------|-------------------|
| Nom de cellule | LGHG2 |
| Design | 18650 |
| Type de cathode | NMC 811 |
| Type d'anode | Graphite-silicium |
| Electrolyte | EC/PC/DMC |
| Séparateur | PE |
| Capacité nominale | 3Ah |
| Tension nominale | 3,6 V |
| Tension maximale | 4,2 V |
| Masse | 47 g |

Tableau 6 : Description des propriétés de la cellule LGHG2

a. Choix du capteur de pression

Afin de mesurer la pression interne des gaz de la cellule, j'ai décidé d'utiliser des capteurs de pression relative disponibles sur le marché, et de les placer directement sur l'accumulateur lithium-ion en respectant les critères suivants :

- capteur capable de résister à un emballage thermique, c'est-à-dire de résister à de fortes variations de pression et de température,
- capteur permettant d'assurer une mesure de pression via un liquide, notamment une pression d'électrolyte liquide « poussée » par le gaz généré,
- capteur modulable selon le type d'essai : possibilité d'inter-changer les capteurs selon les gammes de pression étudiées (ex : 0-1 bar, 0-25 bars, 0-100 bars).

Plusieurs tests ont montré que des événements de la marque LG pouvaient s'ouvrir dans une gamme de pression entre 18 et 22 bars [2, 22, 23]. Des essais de surcharges préalables sur la cellule LGHG2 ont montré que l'événement ne s'ouvrirait pas dans ce mode de sollicitation, protégé en amont par un coupe-circuit de type CID déconnectant les bornes avant le déclenchement de l'événement. Le choix d'un capteur de pression entre 0 et 25 bars a donc été fait. Le capteur de la marque Gems Sensors remplit tous les prérequis et a donc été utilisé pour le présent essai.

b. Instrumentation de la cellule

Une fois le capteur de pression choisi, il est placé sur la cellule étudiée pour permettre la mesure de la pression interne. Le dispositif expérimental imaginé dans le cadre de ma thèse afin de suivre la pression interne est représenté sur la Figure 28. Il se compose d'un capteur de pression, de raccords en acier inoxydable Swagelok fixés directement sur le godet cylindrique de la cellule pour permettre l'étanchéité du montage, d'une cellule LGHG2 et de DMC (DiMéthyle Carbonate).

La mesure de pression interne de gaz de la cellule est reliée au capteur de pression par la présence de DMC dans ce montage. En ajoutant ce liquide, déjà présent dans la cellule en tant que composant de l'électrolyte, on assure l'absence de volume mort supplémentaire. Dans cette étude, ce liquide est considéré comme incompressible et permet la lecture directe de la pression interne des gaz par le capteur.

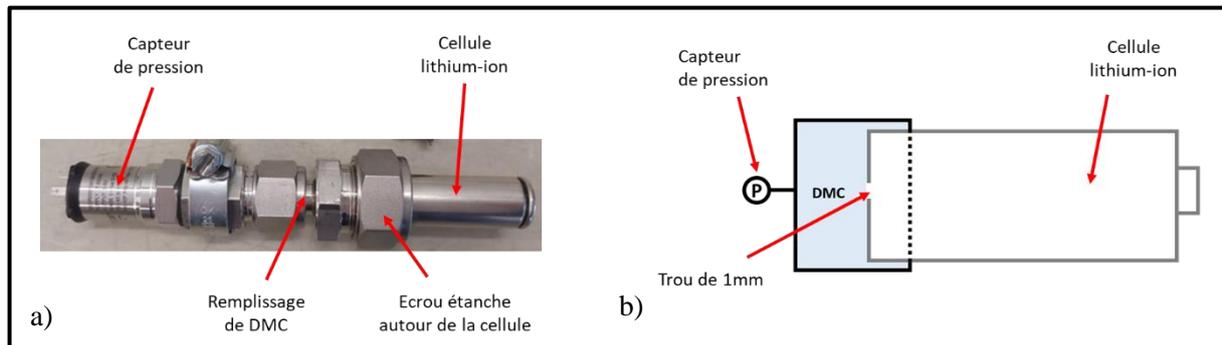


Figure 28 : ESSAI 1 a) Cellule LGHG2 instrumentée d'un capteur de pression 25 bars b) Schéma du dispositif expérimental

La pose de ce capteur sur la cellule est délicate car elle nécessite de percer un trou de 1 mm dans la cellule pour mesurer la pression interne de gaz. Avant d'apporter le capteur, son emplacement a d'abord dû être déterminé. Le choix s'est porté sur la borne négative de la cellule, afin de ne pas impacter l'évent et le CID situés sur la borne positive. Cependant, en choisissant ce côté de la cellule, il faut connaître auparavant l'emplacement exact du perçage possible. Une tomographie aux rayons X a précédemment été réalisée au laboratoire. Ces images sous rayons X ont permis de confirmer l'absence d'électrode au centre de la cellule. Le perçage de la cellule a donc pu s'effectuer à cet endroit afin d'éviter tout court-circuit (Figure 29).

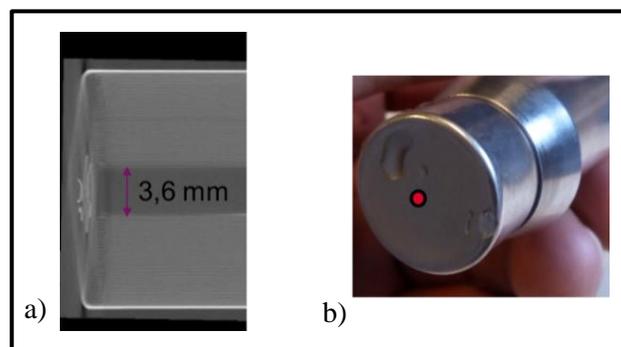


Figure 29 : ESSAI 1 a) Tomographie à rayons X de la cellule LGHG2 b) Emplacement du perçage de la cellule pour son équipement d'un capteur de pression

Le capteur de pression choisi est fixé par des bagues serties en acier inoxydable, sur des adaptateurs en acier inoxydable, remplis de DMC (Figure 28).

La cellule instrumentée est par la suite placée dans un caisson pour éviter tout risque lors de l'essai. Puis, elle est connectée à une alimentation électrique qui va permettre de générer une surcharge de la cellule. L'instrumentation de la cellule est également connectée à une carte d'acquisition, nommée Yokogawa, afin d'enregistrer sa tension et la pression interne. Afin de suivre finement l'évolution de ces paramètres lors de l'expérience, une acquisition toutes les 1ms a été effectuée. Un thermocouple est également placé sur la cellule afin de suivre l'évolution de température de cette dernière durant l'essai. Avant l'essai, la cellule est chargée à SOC 100%, soit 4,2V.

c. Acquisition des mesures durant une surcharge 2C2U et validation du montage expérimental

Ainsi, dans l'ESSAI 1, une surcharge 2C2U standard est appliquée à la cellule afin de tester ce dispositif de mesure de pression des gaz. 2C correspond à un courant permettant de charger la cellule à pleine capacité en 30 min, soit 6A. 2U représente la tension attendue, égale à deux fois la tension de la cellule initiale, soit 8,4V. L'évolution temporelle de la pression interne et de la tension sont ainsi relevées lors du test abusif et représentées dans la Figure 30.

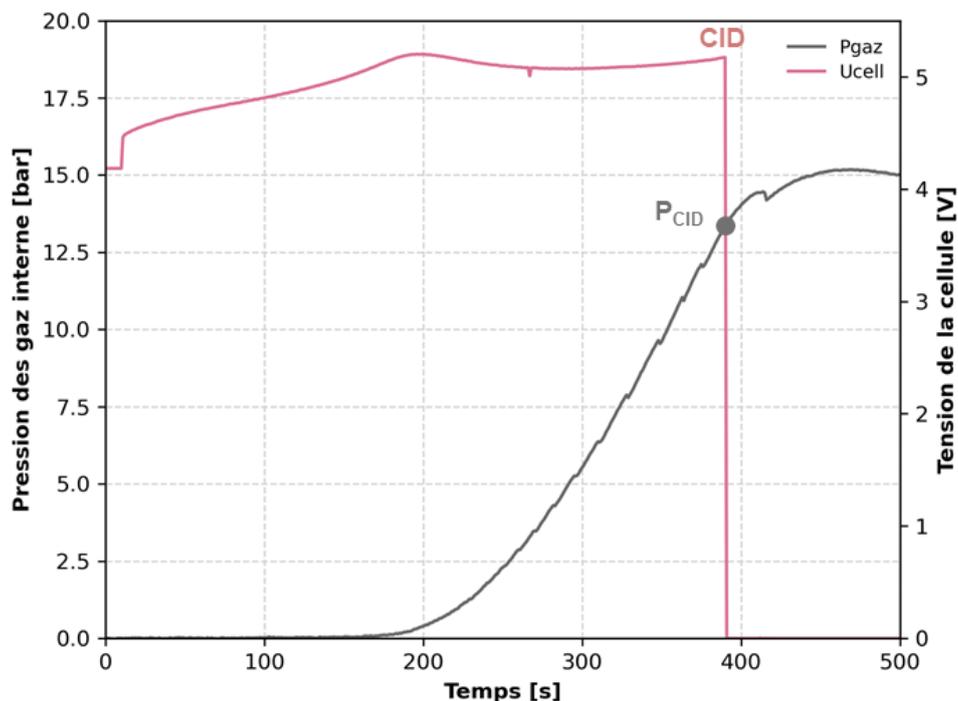


Figure 30 : ESSAI 1- Mesures de la pression interne de la cellule LGHG2 (chargée à SOC 100%) et de sa tension durant une surcharge 2C2U

Durant la surcharge, la tension de la cellule augmente progressivement jusqu'à un pic de tension de 5,2V. Peu de gaz est généré durant cette première phase expérimentale. La tension se stabilise par la suite autour de 5V. Dans un même temps, la pression relative dans la cellule s'élève rapidement. Puis, 390s après le début de l'agression électrique de la cellule, l'ouverture du CID s'opère. La cellule est ainsi déconnectée électriquement de l'alimentation et la tension mesurée aux bornes chute brusquement à 0V. L'ouverture du CID est provoquée par une action mécanique contrôlée par la surpression des gaz dans la cellule. L'ouverture de cet élément de sécurité s'enclenche ici pour un niveau de pression relative de 13,3 bars. Cette valeur se situe dans la gamme constructeur d'ouverture du CID, soit entre 13 et 15 bars [23]. Cette pression interne mesurée à l'enclenchement du CID constitue une première validation de ce nouveau dispositif expérimental.

La cellule étant déconnectée électriquement, « l'agression » électrique est de ce fait interrompue. Par inertie, la génération de gaz, due à des réactions de dégradations internes, continue jusqu'à atteindre 16 bars, avant de sembler se stabiliser.

Cet essai a donc permis de tester la cohérence des mesures de pressions relatives relevées et la validité du dispositif expérimental. Il permet ainsi de suivre l'évolution des mécanismes de dégradation lors d'une agression, et de contribuer à l'évaluation de la tenue et du déclenchement des systèmes de sécurité tels que le CID ou l'évent.

La pression interne peut également être mesurée à l'aide de jauges de déformations sur le godet. A ce titre, il est intéressant, dans la suite de ce chapitre, de corréler ces deux types de mesures de pression, afin de déterminer les différentes étapes de dégradation dans la cellule lors d'incidents.

4. Impact de la génération des gaz sur la paroi de la cellule durant une surcharge : couplage des mesures de pression avec des mesures de déformations

a. Choix des jauges de déformations

Comme décrit précédemment, chaque jauge permet de mesurer des déformations dans une unique direction. En les assemblant sous forme de rosette, il est possible, avec 3 jauges, de relever les mesures dans 3 directions de manière à identifier tout le tenseur des déformations sans a priori sur l'orientation des directions principales.

Les jauges de déformations choisies ont pour références C2A-06-125LR-120, et sont fournies par Micro-Measurements. Elles sont spécialement conçues pour une lecture des déformations sur une surface en acier. Les jauges possèdent une résistivité de 120 Ω . Chaque rosette est composée de trois jauges de déformations respectivement a, b et c, espacées d'un angle de 45° (Figure 31).

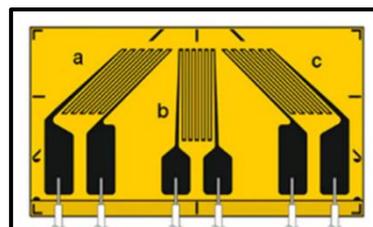


Figure 31 : Schéma d'une rosette à trois jauges espacées d'un angle de 45°

Cet angle de 45° entre jauges permet d'obtenir des mesures de déformations selon 3 axes distincts. Ainsi, ces rosettes ont l'avantage de mesurer des déformations, quel que soit l'emplacement et la direction choisie. Par ailleurs, ces trois jauges sont calibrées pour le type de matériau étudié, et permettent l'auto-compensation lors de l'élévation en température pour l'acier.

b. Instrumentation de rosettes sur la cellule

Le processus d'instrumentation sur la cellule est délicat et minutieux. La surface en acier n'étant pas plane (cellule cylindrique), elle doit être préparée pour permettre le « collage » des rosettes. L'enveloppe plastique de la cellule est préalablement enlevée afin d'accéder à sa surface métallique. La paroi externe de la cellule est premièrement abrasée, puis dégraissée.

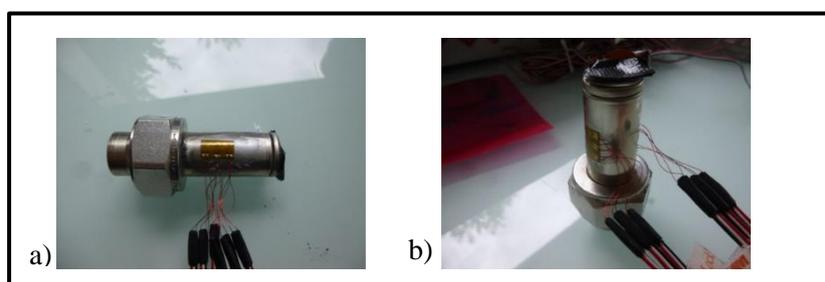


Figure 32 : ESSAI 1- Photographies d'une cellule LGHG2 équipée de deux rosettes, constituées chacune de trois jauges de déformation, espacées d'un angle de 45°

Par la suite, deux rosettes de 3 jauges chacune sont collées délicatement sur la cellule (Figure 32). Un temps de séchage d'une journée est pris en compte avant toute manipulation.

Deux rosettes sont positionnées sur la cellule afin de vérifier la cohérence des mesures entre les deux capteurs et le bon collage des jauges. Elles sont collées de part et d'autre de la cellule, comme illustré dans la Figure 33.

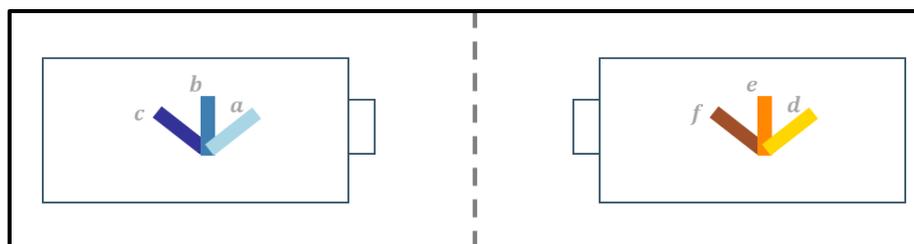


Figure 33 : ESSAI 1 - Schéma d'une cellule lithium-ion sur laquelle sont collées deux rosettes de déformation sur chaque face de la cellule en leur centre

c. Mesures de déformation sur les parois de la cellule durant une surcharge 2C2U

Une fois placées sur la cellule, les rosettes sont connectées à une carte d'acquisition, nommée Krypton. Celle-ci récupère le signal des différentes résistances pour chaque jauge présente. Les données sont par la suite traitées sur le logiciel Dewesoft afin de reporter le signal associé à chaque jauge de déformation. Toujours dans le même ESSAI 1, une surcharge 2C2U a été imposée à une cellule LGHG2. Ce type d'agression permet à ce stade de l'étude une faible variation de température de la paroi de la mesure et impacte ainsi faiblement sur les déformations observées, par ailleurs auto-compensées. Les mesures de tension de cellule et de déformations pour chaque jauge sont relevées ainsi toutes les 500ms (Figure 34).

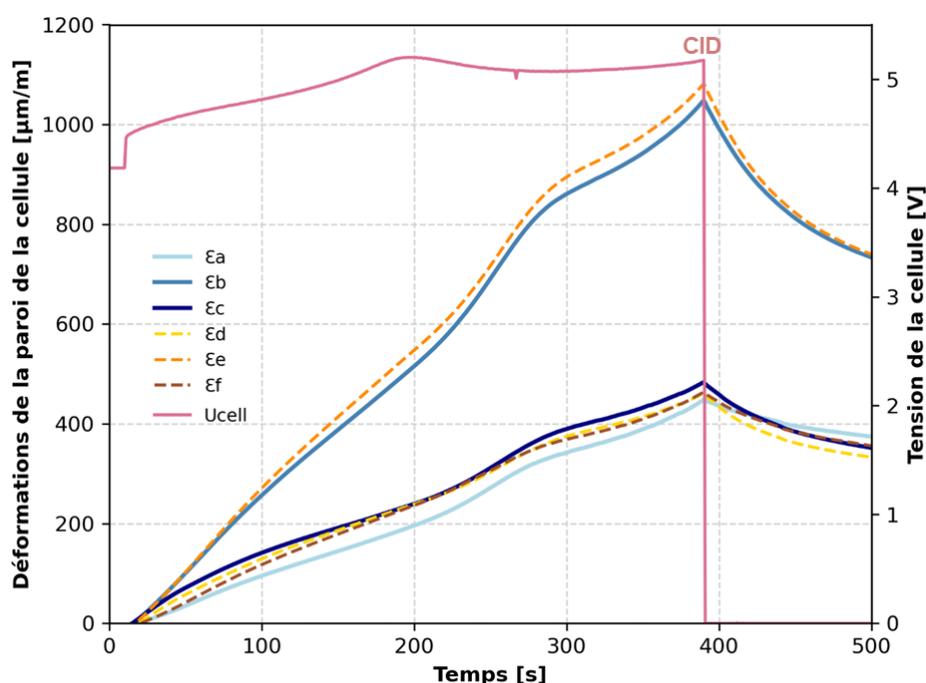


Figure 34 : Mesures de déformations sur les parois de la cellule durant une surcharge 2C2U (ESSAI 1)

Instantanément et simultanément, les déformations mesurées augmentent suite au début de la surcharge. Une inflexion de la pente des courbes des déformations en fonction du temps est observée après 200 s, lorsque la tension de la cellule se stabilise autour de 5V. Puis, à l'ouverture du CID, stoppant l'agression électrique, les déformations mesurées sur la paroi de la cellule diminuent.

Des différences notables apparaissent entre les jauges d'une même rosette. Ainsi, les jauges centrales de chaque rosette (b et e sur la Figure 34), selon l'axe orthoradial de la cellule (Figure 33), mesurent des déformations plus importantes (~1080 µm/m au maximum) que les deux autres (~460 µm/m maximum). On peut ainsi vérifier, en première approche, que les déformations sont principalement dirigées selon l'axe orthoradial de la cellule, en lien avec une augmentation de la pression interne, poussant les parois de la cellule.

Par ailleurs, les jauges des deux rosettes mesurent des déformations proches à $20 \mu\text{m/m}$ près (respectivement ϵ_a et ϵ_d , ϵ_b et ϵ_e , ϵ_c et ϵ_f), confirmant ici la reproductibilité des mesures. Le collage des rosettes a donc été bien uniforme. De plus, en comparant ces mesures à celles issues des travaux de Kirchev et al. [15] utilisant la même rosette, les déformations obtenues sont du même ordre de grandeur que celles mesurées présentement lors de la surcharge. Ainsi, mes mesures viennent conforter des valeurs obtenues lors de travaux précédents.

L'utilisation de ce type de capteur permet également de détecter l'ouverture du CID lors d'une agression électrique en plus de mesurer les déformations engendrées. Le détail des calculs permettant d'estimer la pression interne à partir des jauges est donné ci-après.

5. De la mesure des déformations à la mesure de la pression mécanique appliquée sur la paroi de la cellule

Afin de comparer les mesures de pression des deux types de capteurs (pression et rosette), des calculs doivent être effectués pour déterminer la pression mécanique à partir des mesures de déformations du godet. Ces mesures étant similaires entre les deux rosettes et pour faciliter la lecture graphique, seules les données provenant d'une rosette seront prises en compte dans les calculs. Cependant, plusieurs hypothèses doivent être émises auparavant.

a. Rappel des conditions de mesure

Les hypothèses sont les suivantes :

- l'acier, matériau constituant de l'enveloppe de la cellule, est considéré **homogène** et **isotrope**,
- absence de **gradient thermique** entre les jauges des déformations,
- cas d'une étude de paroi à **couche mince** ($\frac{t}{R} < 10$) avec t , l'épaisseur de la paroi et R le rayon de la cellule cylindrique (Figure 35),
- les contraintes sont supposées **uniformes** sur la paroi de la cellule,
- les déformations sont considérées **élastiques**

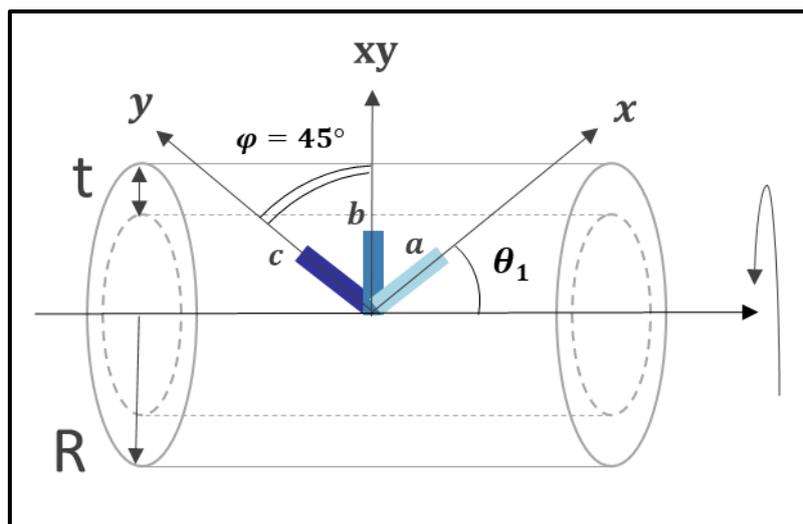


Figure 35 : ESSAI 1- Représentation schématique de l'étude de cas, basé sur un cylindre métallique, sur lequel est placée une rosette de déformation

| | |
|--|-------------------|
| Rayon de la cellule (R_{cell}) | 9 mm |
| Epaisseur de la cellule (t_{cell}) | 170 μm |
| Module d'Young de l'acier (E_{acier}) | 203 GPa |
| Coefficient de poisson de l'acier (ν_{acier}) | 0,29 |

Tableau 7 : ESSAI 1- Propriété de l'enveloppe de la cellule (godet en acier)

b. Premiers calculs de la direction non principale des déformations

Les trois jauges de déformations, collées en un point M et espacées d'un angle $\varphi = 45^\circ$, forment une rosette. Elles mesurent respectivement l'allongement unitaire dans les trois directions \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} :

$$\varepsilon_a = \varepsilon(M, \vec{a}), \quad \varepsilon_b = \varepsilon(M, \vec{b}), \quad \varepsilon_c = \varepsilon(M, \vec{c}) \quad 2.1$$

Avec les composantes suivantes :

$$\{a\} = \begin{Bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad \{b\} = \begin{Bmatrix} \cos \varphi \\ \sin \varphi \\ 0 \end{Bmatrix}, \quad \{c\} = \begin{Bmatrix} \cos 2\varphi \\ \sin 2\varphi \\ 0 \end{Bmatrix} \quad 2.2$$

L'allongement unitaire en M dans les trois directions \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} est donc le suivant :

$$\begin{cases} \varepsilon_a = \varepsilon_x \\ \varepsilon_b = \varepsilon_x \cos^2 \varphi + \varepsilon_y \sin^2 \varphi + \gamma_{xy} \cos \varphi \sin \varphi \\ \varepsilon_c = \varepsilon_x \cos^2 2\varphi + \varepsilon_y \sin^2 2\varphi + \gamma_{xy} \cos 2\varphi \sin 2\varphi \end{cases} \quad 2.3$$

Il est ainsi possible de revenir aux mesures des composantes du tenseur de déformations ε_x , ε_y et γ_{xy} , en connaissant l'angle $\varphi = 45^\circ$ entre les jauges. Ces déformations, non principales sont illustrées sur la Figure 37. On en déduit donc l'équation suivante :

$$\begin{cases} \varepsilon_x = \varepsilon_a \\ \varepsilon_y = \varepsilon_c \\ \gamma_{xy} = 2\varepsilon_b - \varepsilon_a - \varepsilon_c \end{cases} \quad 2.4$$

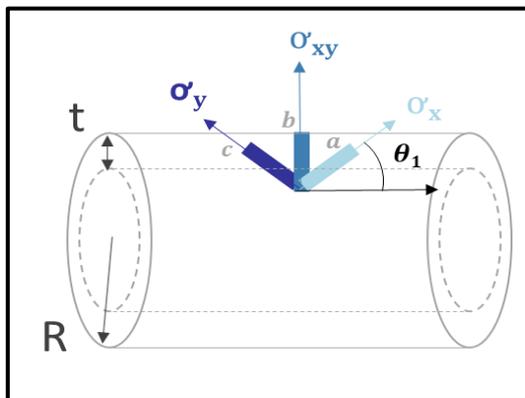


Figure 36 : Schéma des contraintes non principales lues sur la cellule

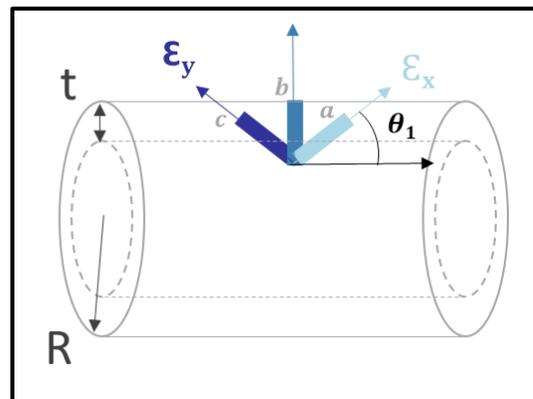


Figure 37 : Schéma des déformations non principales lues sur la cellule

Les composantes du tenseur de contrainte peuvent ainsi être déduites dans le repère non principal (Figure 36) :

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \frac{E}{1-\nu^2} (\varepsilon_{xx} + \nu\varepsilon_{yy}) \\ \sigma_{yy} = \frac{E}{1-\nu^2} (\varepsilon_{yy} + \nu\varepsilon_{xx}) \\ \sigma_{xy} = \frac{E}{2(1+\nu)} \gamma_{xy} \end{cases} \quad 2.5$$

Il faut cette fois-ci prendre en compte dans le calcul les propriétés du matériau étudié, ici l'acier. Ainsi, le coefficient de poisson (ν) et le module d'Young (E) sont considérés et définis dans le Tableau 7. Il s'agit de 2 coefficients indépendants permettant d'exprimer, pour le matériau considéré, son comportement élastique, c'est-à-dire le lien entre contraintes appliquées et déformations.

c. Déformations et contraintes dans direction principale

A partir des calculs ci-dessus, il est possible de déterminer les déformations et contraintes dans l'axe principal (1,2). Les contraintes principales peuvent être en premier lieu déterminées à partir du cercle de Mohr. En effet, le cercle de Mohr est une représentation graphique des contraintes et permet de calculer et déterminer les directions et contraintes principales à partir du centre du cercle et de son rayon. Un exemple est illustré en Figure 38.

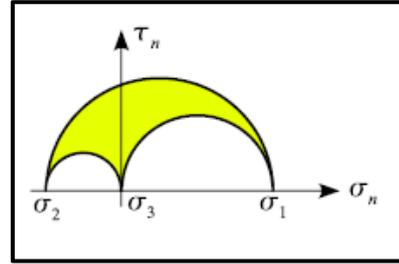


Figure 38 : Cercle de Mohr

$$\left. \begin{matrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \end{matrix} \right\} = \frac{\sigma_{xx} + \sigma_{yy}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + 4\sigma_{xy}^2} \quad 2.6$$

Par ailleurs, il est à noter qu'ici la contrainte principale correspondante σ_3 est nulle au travers de l'épaisseur de cette enveloppe mince.

Les déformations principales associées en sont ainsi déduites :

$$\left\{ \begin{matrix} \varepsilon_1 = \frac{1}{E}(\sigma_1 - \nu\sigma_2) \\ \varepsilon_2 = \frac{1}{E}(\sigma_2 - \nu\sigma_1) \\ \varepsilon_3 = -\frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) \end{matrix} \right. \quad 2.7$$

d. Calcul de la pression mécanique mesurée sur les parois de la cellule

A partir des mesures de contraintes principales, de l'épaisseur de la surface étudiée t et du rayon du cylindre R , il est possible de déterminer les pressions mécaniques appliquées dans les directions axiale et orthoradiale de la cellule, en faisant à nouveau l'hypothèse d'un cylindre d'épaisseur mince :

$$P = \sigma_{axiale} \frac{2t}{R}, \quad P = \sigma_{orthoradiale} \frac{t}{R} \quad 2.8$$

Ainsi, il est possible de calculer la pression mécanique axiale et ortho-radiale. Avant d'utiliser cette méthode de calcul pour notre cas d'étude, certaines hypothèses doivent d'abord être validées.

e. Validations des calculs et hypothèses

La première hypothèse à valider concerne la position de la rosette par rapport à l'axe principal des déformations afin de déterminer les axes principaux.

Il a été supposé que cette dernière a été placée selon un angle θ_1 par rapport à l'axe de la cellule (Figure 35). Ainsi, il est possible de déterminer une relation trigonométrique pour déterminer cet angle. On obtient l'équation suivante :

$$\tan \theta_1 = 2 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{xx}}{\gamma_{xy}} \quad 2.9$$

L'angle θ_1 est ainsi calculé durant l'essai de surcharge. Il est représenté dans la Figure 39.

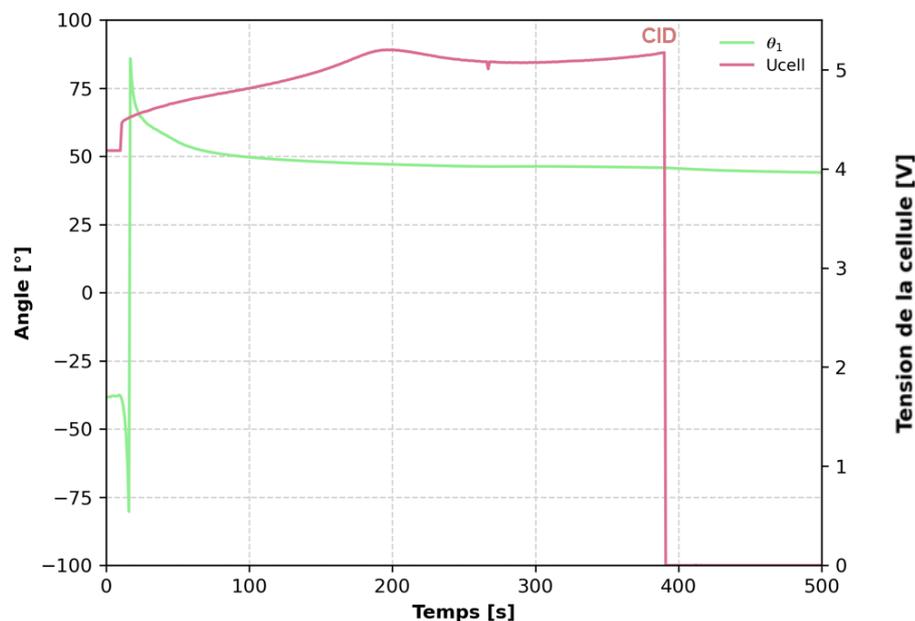


Figure 39 : ESSAI 1 - Variation de l'angle par rapport aux déformations principales lors de la surcharge 2C2U d'une cellule LGHG2

Au démarrage de l'agression électrique, l'angle varie avant de se stabiliser rapidement vers 45° . Par conséquent, la rosette est placée à 45° des directions principales. On retrouve bien ici que les directions principales de la sollicitation en pression sont les axes géométriques du tube (axial et orthoradial) et que la rosette est bien collée à 45° dans ce repère, respectivement (1,2).

Par ailleurs, la deuxième hypothèse, selon laquelle les déformations sont élastiques, doit également être confirmée. Les contraintes calculées ne doivent donc pas dépasser les limites d'élasticité de l'acier des parois de la cellule $R_{e\text{acier}}=250$ MPa. Les contraintes principales σ_1 et σ_2 sont calculées en fonction du temps.

Ainsi, sur la Figure 40, les contraintes restent inférieures à la limite d'élasticité de l'acier inoxydable, qui est de 250 MPa à la température ambiante. La courbe de contrainte σ_1 atteint son maximum en 224,8MPa et σ_2 en 45,7MPa. Par ailleurs, pour une contrainte équivalente de Von Mises (équation 2.10) de 206 MPa, tenant compte de toutes les directions en même temps, il n'y a pas de plasticité.

$$\frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2} \leq R_e (\text{acier}) \quad 2.10$$

Les déformations peuvent donc bien être considérées élastiques durant toute la durée de l'expérience. Par ailleurs, on peut noter que la contrainte σ_1 est largement supérieure à σ_2 durant la surcharge.

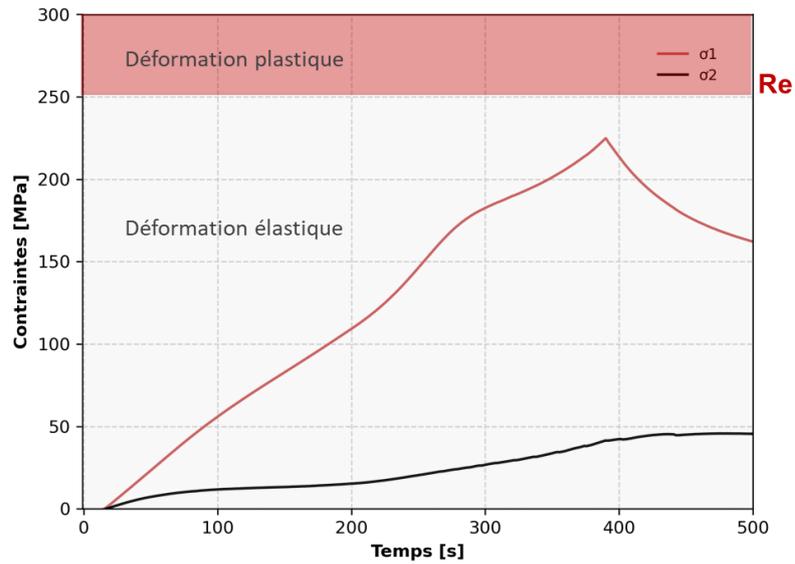


Figure 40 : ESSAI 1 - Vérification du domaine élastique du matériau

Or, il a déjà été signalé que les déformations étaient majoritairement localisées sur l'axe orthoradial de la cellule. Ainsi, il est possible de placer les déformations et contraintes principales dans les Figure 42 et Figure 41.

La contrainte σ_1 correspond donc à la contrainte orthoradiale et σ_2 au calcul de la contrainte axiale. Cela conduit donc à établir les équations suivantes :

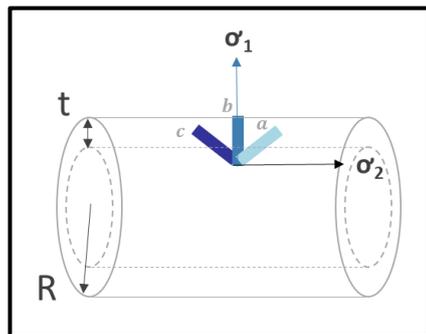


Figure 42 : ESSAI 1 - Schéma des contraintes principales lues sur la cellule

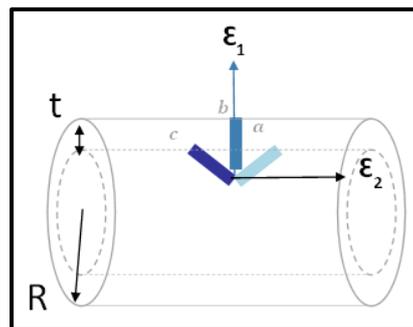


Figure 41 : ESSAI 1 - Schéma des déformations principales lues sur la cellule

$$P_2(\text{axiale}) = \sigma_2 \frac{2t}{R}, \quad P_1(\text{orthoradiale}) = \sigma_1 \frac{t}{R} \quad 2.11$$

Cela dit, les deux contraintes mesurées n'ont pas le même comportement. Une fois l'agression arrêtée, la contrainte σ_1 diminue, contrairement à σ_2 qui continue d'augmenter peu à peu. Il est possible que ces deux paramètres rendent compte de deux phénomènes de dégradation de la cellule distincts plus ou moins cumulés, l'un plutôt en lien avec le gonflement des électrodes et l'autre plutôt en lien avec la pression des gaz. Ainsi, il est maintenant possible de comparer les pressions relevées par chacune des méthodes de mesures (capteur de pression et rosette d'extensométrie) et de relier les phénomènes de dégradations.

6. Effets mécaniques mesurés sur les parois de la cellule – origine et corrélations

Grâce au développement d'un dispositif expérimental, j'ai pu étudier et mesurer finement dans l'ESSAI 1 la génération des gaz lors d'une surcharge sur une cellule LGHG2. Par ailleurs, sur la même cellule, avec l'utilisation de rosettes, constituées de trois jauges de déformation, j'ai pu calculer les sollicitations mécaniques associées, appliquées sur la paroi de la cellule. Ces pressions peuvent donc maintenant être comparées et analysées.

a. Comparaison des deux méthodes de mesures de pression

Les résultats des mesures de pression par le capteur de pression et les rosettes durant une surcharge 2C2U de la cellule sont présentés dans la Figure 43.

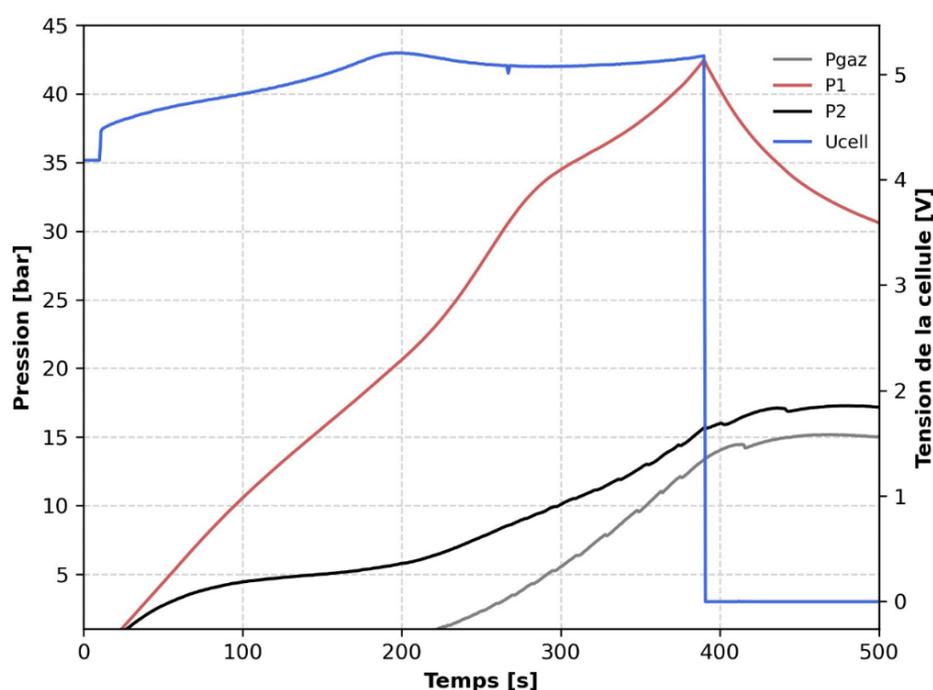


Figure 43 : ESSAI 1 - Comparaison des résultats obtenus par deux méthodes de mesures de pression (capteur de pression et rosette d'extensométrie) lors de surcharge 2C2U d'une cellule LGHG2

Comme décrit précédemment pour les déformations, lorsque la tension s'élève, les deux pressions mécaniques (P_1 et P_2) mesurées par la rosette augmentent donc parallèlement. La pression orthoradiale P_1 atteint ainsi un pic de 42 bars à l'ouverture du CID, puis diminue. La pression axiale atteint de 16 bars à l'ouverture du CID, puis continue d'augmenter peu à peu jusqu'à 17 bars pour se stabiliser. La deuxième rosette placée sur la cellule permet de confirmer cette mesure avec des pressions maximales $P_1=41,5$ bar et $P_2=16,5$ bars. D'autres essais, listés en annexe corroborent aussi ces valeurs. Ainsi, une incertitude de 0,5 bars est observée sur ces mesures.

En comparant les méthodes de mesures (rosette et capteur de pression), un certain délai est observé pour la courbe de pression des gaz, mesurée par le capteur de pression. Plusieurs minutes s'écoulent entre le début de la surcharge et une forte production de gaz, liée à la dégradation de la matière dans la cellule. Cette forte augmentation de gaz est également observable par la mesure des pressions mécaniques (P_1 et P_2 issues des mesures sur rosette), avec une inflexion détectable et attribuable à l'augmentation de pression gaz. On montre qu'il est donc possible d'observer l'augmentation de pression due à la génération des gaz par le suivi des déformations mécaniques du godet.

Cependant, en comparant les deux types de signaux, on observe que la pression relative des gaz atteint seulement 15 bars. La pression interne générée par les gaz n'explique donc pas à elle seule la pression appliquée sur la paroi de la cellule. On notera que la pression axiale (P_2 issue de σ_2) permet de mieux approcher la détermination de la pression de gaz interne mais qu'un autre phénomène est bien présent et qu'il est majoritaire sur l'axe orthoradial (P_1).

b. Gonflement des électrodes de graphites

Plusieurs études ont été réalisées afin d'observer les phénomènes de **respiration** et de **gonflement** des électrodes d'une cellule, lors de cyclage et de vieillissement de cellule [11, 24, 25, 26, 27]. Ces gonflements s'opèrent notamment sur les électrodes négatives. En effet, lors de la charge d'une cellule lithium-ion, l'électrode de graphite va se « lithier » au fur et à mesure. Les ions Li^+ s'intercalent au sein de l'électrode, entraînant une prise de volume. Lors de la décharge, le mécanisme s'inverse et l'électrode perd de son volume.

Ainsi, en gonflant, les électrodes, occupant plus de place dans la cellule, prennent appui sur la paroi interne du godet. Une force mécanique est donc appliquée. Cette force se traduit par des déformations de la paroi du godet. Ces déformations sont mesurées par plusieurs équipes de recherche lors de cyclage et vieillissement de cellules [11, 5, 4]. Ce phénomène est un enjeu majeur pour le dimensionnement des enveloppes des batteries lithium-ion et de leur sécurité. La recherche actuelle tend à faire diminuer ce phénomène afin d'éviter des incidents provoqués par ce type de mécanisme. Les enveloppes de cellules sont donc élaborées avec une marge prenant en compte le gonflement de l'anode [11].

Lors d'une surcharge, une électrode de graphite-silicium peut continuer de se lithier après que la cellule a atteint 100% de charge. L'anode continue donc à augmenter de volume jusqu'à que plus aucune place ne soit disponible pour les ions Li^+ dans les interstices. Ce phénomène est répercuté sur la paroi de la cellule, en étant déformée mécaniquement par le manque d'espace dans la cellule. La pression mécanique et ainsi la déformation de la paroi, illustrée sur la Figure 44 augmente progressivement durant la surcharge. Ce phénomène de gonflement de l'anode lors d'une surcharge a récemment été établi et mesuré par des jauges de déformations sur des parois de cellules [15].

Cette sollicitation mécanique durant la surcharge se retrouve dans notre cas sur les mesures de la rosette dans la Figure 43. La pression mécanique s'élève rapidement, alors que la pression relevée, due à la génération de gaz est encore très faible. Ainsi, durant les premières minutes de la charge, la pression mécanique mesurée est uniquement provoquée par le gonflement des électrodes. Ce mécanisme continue ainsi jusqu'à la « lithiation » totale de l'électrode graphite-silicium, vers 5V. A cet instant un nouveau mécanisme de dégradation apparaît.

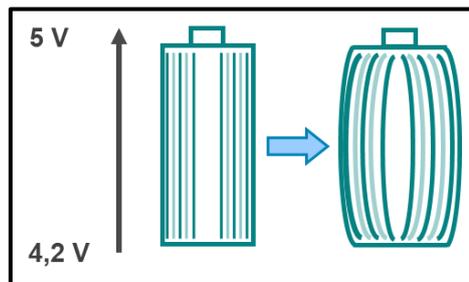


Figure 44 : ESSAI 1 - Représentation de la pression mécanique appliquée sur les parois de la cellule due aux gonflements des électrodes

c. Dégradation des électrodes et génération de gaz

En atteignant 5V, une dégradation des électrodes s'opère. Des réactions exothermiques génèrent ainsi des gaz et de la chaleur. Cette génération de gaz est mesurée par le capteur de pression instrumenté sur la cellule (Figure 45). Par ailleurs, cette production de gaz est également relevée par la rosette. Une rupture de pente notable est observée sur les courbes de pression mécanique (P_1 et P_2). L'apport de gaz contribue à l'élévation supplémentaire des pressions relevées. Par ailleurs, avec un thermocouple placé sur l'enveloppe externe de la cellule, l'augmentation de température a également pu être observée au même instant. La température de la cellule atteint un maximum de 58°C, à l'ouverture du CID.

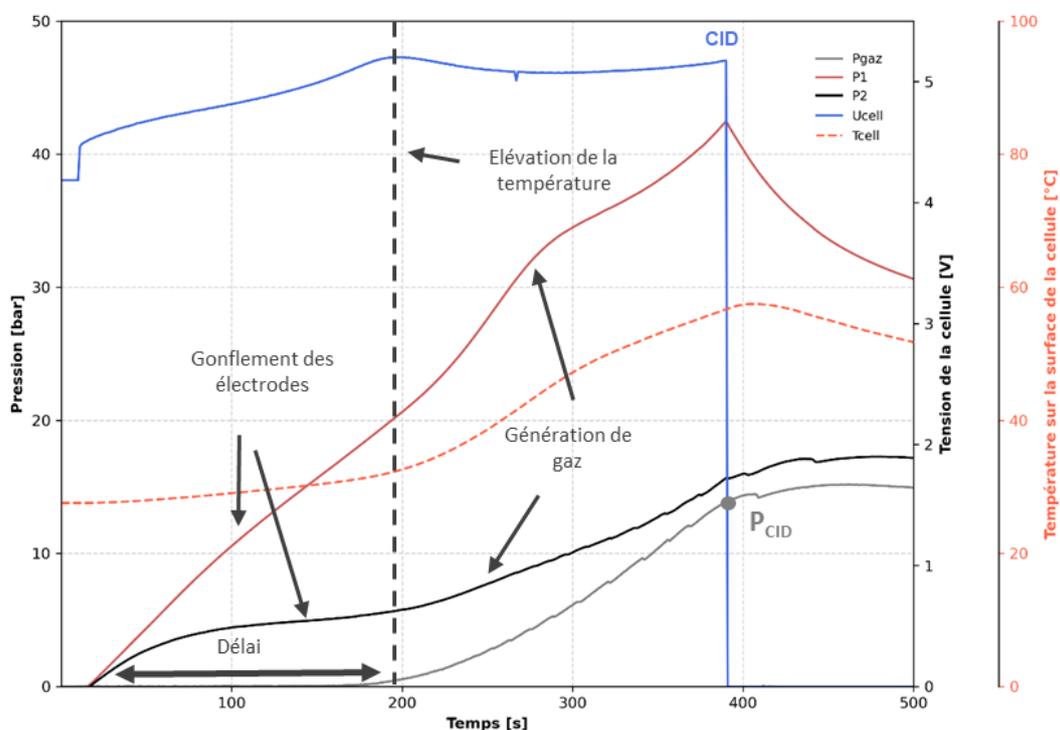


Figure 45 : ESSAI 1 - Comparaison des résultats obtenus par deux méthodes de mesures de pression (capteur de pression et rosette d'extensométrie) lors de surcharge 2C2U d'une cellule LGHG2 équipée d'un thermocouple. Analyse des phénomènes.

La dégradation de la cellule se poursuit ainsi jusqu'à l'ouverture du premier système de sécurité de la cellule LGHG2, le CID. La cellule est ainsi déconnectée de l'alimentation et l'agression électrique est interrompue. La pression P_1 , orthoradiale, relevée sur la paroi de la cellule 18650 diminue instantanément. De la même manière, la température de la cellule diminue. A l'inverse, comme la pression des gaz mesurée, qui se stabilise, la pression P_2 axiale reste stable, confirmant que la pression axiale peut être considérée ici comme un marqueur de la pression de gaz interne.

d. Forces mécaniques surfaciques appliquées sur les parois de la cellule pendant une surcharge – phénomènes en cause

Avec l'utilisation des rosettes de déformation sur des cellules 18650 lors de surcharge électrique, il est possible de relever plusieurs mécanismes :

- La sollicitation mécanique provoquée par le gonflement des électrodes,
- La génération des gaz lors de la dégradation des électrodes.

Grâce au capteur de pression, il a été possible d'établir un lien entre la soudaine augmentation des pressions mécaniques axiale et orthoradiale, exercée sur les parois et la production de gaz dans la cellule. Les pressions mécaniques mesurées par la rosette résultent à la fois de la pression interne générée par les gaz mais également du gonflement des électrodes lors de la surcharge. La part du gonflement des électrodes apparaît bien plus importante sur l'axe orthoradial que sur l'axe axial. De plus, l'estimation de la pression gaz par la contrainte axiale n'est pas non plus complètement satisfaisante (15bars/17bars) car les 2 aspects ne sont pas complètement indépendants avec le lien suivant :

$$P_{méca} = P_{gaz} + P_{électrodes}$$

7. Conclusions et perspectives

Afin d'étudier le risque de propagation de l'emballement thermique étape par étape dans un module de batterie, j'ai tout d'abord choisi de caractériser les événements à la source de cette propagation dans ce chapitre. Une étude *in situ* approfondie des phénomènes mécaniques avant emballement a été réalisée. Pour ce faire, deux techniques expérimentales de mesures ont été développées. La première méthode utilise un dispositif expérimental novateur, basée sur un capteur de pression, directement placé sur la borne négative de la cellule. Ce choix permet de minimiser l'impact des instruments sur les mécanismes de dégradation étudiés. La génération des gaz a ainsi pu être évaluée et mesurée lors de surcharge électrique de la cellule LGHG2 de manière à s'affranchir à ce stade d'une trop grande élévation de température. Dans un même temps, l'usage de rosette d'extensométrie a permis une mesure indirecte de la pression mécanique relevée sur la paroi de la cellule. L'impact de la pression interne des gaz sur la paroi a ainsi pu être analysé.

L'usage de capteurs de pression et de rosettes a ainsi permis de classifier, hiérarchiser et étudier la succession des phénomènes mécaniques *in situ* lors d'une agression électrique. En premier lieu, lors de surcharge, l'anode de graphite-silicium se « surlithie », entraînant un gonflement de cette même électrode. Cette prise de volume génère une pression mécanique sur la paroi, se traduisant par des déformations sur cette dernière, majoritairement selon la direction orthoradiale. Puis, en atteignant une tension de cellule 5V, un deuxième mécanisme rentre en jeu : la dégradation des électrodes. En s'altérant par des réactions chimiques exothermiques, du gaz et de la chaleur sont produits, apportant à leur tour une pression supplémentaire sur la paroi de la cellule. La pression interne des gaz de la cellule s'élève ainsi jusqu'à atteindre le point de rupture du CID. Une fois ouvert, la surcharge est stoppée et la pression mécanique due au gonflement diminue. A l'inverse, la pression des gaz, visible majoritairement selon la direction axiale, se stabilise. La cellule reste ainsi sous pression. Toutes ces étapes sont illustrées dans la Figure 46.

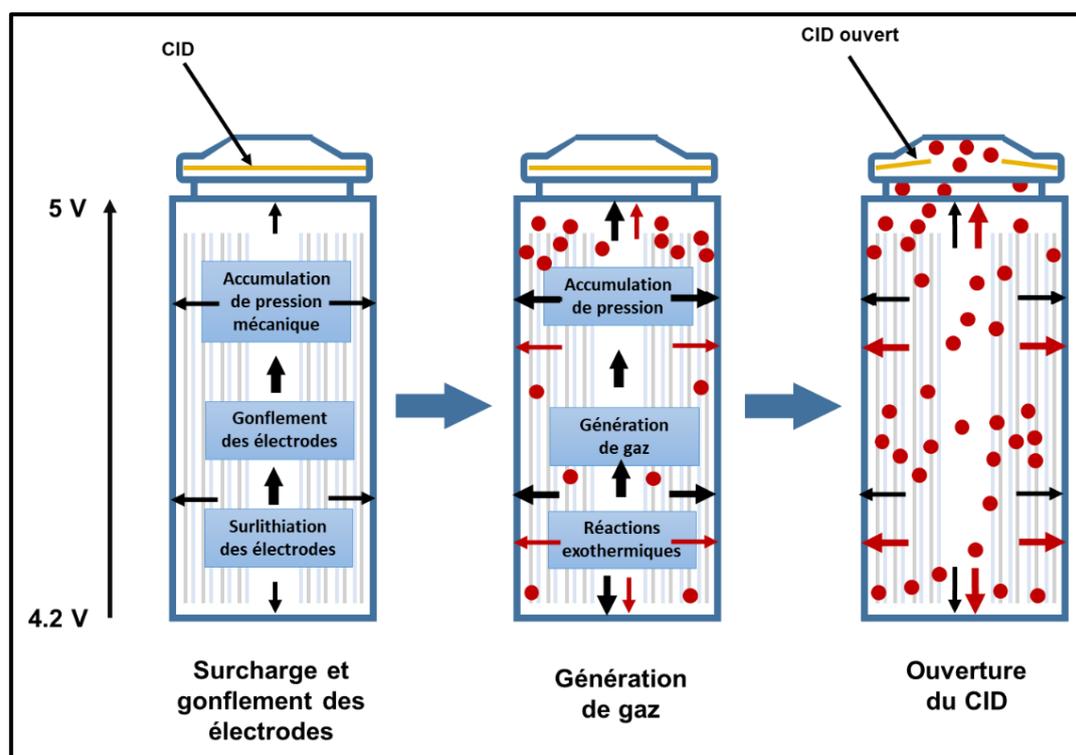


Figure 46 : ESSAI 1 - Origines de la surpression mécanique mesurée dans la cellule – successions des phénomènes lors d'une surcharge électrique

L'utilisation conjointe de ces deux capteurs sur la même cellule a également permis l'établissement d'un nouveau lien entre les mesures. Une dynamique cohérente apparaît entre les deux types de mesures. Ainsi pour une pression de gaz de 13 bars, lors de l'ouverture du CID, les pressions axiale et orthoradiale obtenues sont respectivement de 16 et 42 bars. Les déformations observées sur la paroi de la cellule lors d'une surcharge ont ainsi pu être reliées à l'apport de pression dû à la génération des gaz majoritairement selon l'axe axial mais également dû à la prise de volume des électrodes de graphite silicium venant prendre appui sur la paroi très majoritairement selon l'axe orthoradial. Toutefois, la part relative aux 2 phénomènes (gaz et gonflement des électrodes) sur les sollicitations mécaniques observées n'est pas complètement établie.

Par ailleurs, nos mesures sont cohérentes avec les valeurs maximales de pression de gaz et mécaniques d'autres essais issus de la littérature :

- dans une cellule de même design, une surpression générée par charge rapide est mesurée, atteignant les 15 bars [19]. Deux autres études [14, 17] évaluent une montée de pression interne de gaz jusqu'à l'ouverture de l'évent sur une gamme entre 12 et 20 bars durant une surtempérature appliquée à des cellules 18650 de type LMO et NCA.
- Mier et al. [3] mesurent avec des rosettes à deux jauges de déformations, des pressions pouvant atteindre 25 bars durant un essai de surtempérature. Or lors de mon test de surcharge, la pression maximale avoisine les 42 bars. On peut supposer que l'impact de la sollicitation mécanique des électrodes est moindre lors d'agression thermique. Il serait donc intéressant de faire de nouveaux essais sur une cellule LGHG2, en effectuant cette fois-ci un test en surtempérature, afin d'analyser les phénomènes de dégradations avec les deux types de capteur présents. Bien sûr, il faudrait utiliser des jauges de déformations adaptées, qui supportent de forts écarts de température.

Ces différents capteurs permettent à la fois l'observation et la surveillance des phénomènes redoutés, mais également le dimensionnement des éléments de sécurité, tels que le CID ou encore le matériau et l'épaisseur choisis pour l'enveloppe d'une cellule 18650. De surcroît, les jauges de déformations permettent également d'étudier les phases de lithiation et de délithiation de l'anode lors de charge et de décharge d'une cellule lithium-ion [8]. Il serait peut-être pertinent de corréliser une nouvelle fois une rosette d'extensométrie et capteurs de pression afin de mieux étudier ce phénomène de lithiation car nous avons mis en évidence que le signal orthoradial est très sensible au phénomène. Enfin, le capteur de pression nouvellement développé, permet de suivre à la fois l'évolution de la pression interne lors de cyclage, de surcharge, mais également lors de surtempérature jusqu'à l'emballement. Il sera ainsi utilisé pour l'étude d'emballement thermique dans le chapitre suivant.

Pour conclure, cette analyse a permis de mieux corréliser les phénomènes amenant à l'emballement thermique. Elle a permis **d'identifier la production de gaz interne au godet jusqu'à une quinzaine de bars, à l'ouverture du CID en surcharge**. Ces essais à ce stade nous ont permis de négliger l'élévation de température pour mettre au point la mesure de pression de gaz interne via 2 techniques complémentaires. Pour compléter cette analyse, le chapitre suivant se concentrera sur l'étape suivante des phénomènes redoutés, l'emballement thermique. Les dynamiques d'éjection de gaz et de particules y seront conjointement étudiées grâce à cette vision de pression interne au godet.

8. Bibliographie

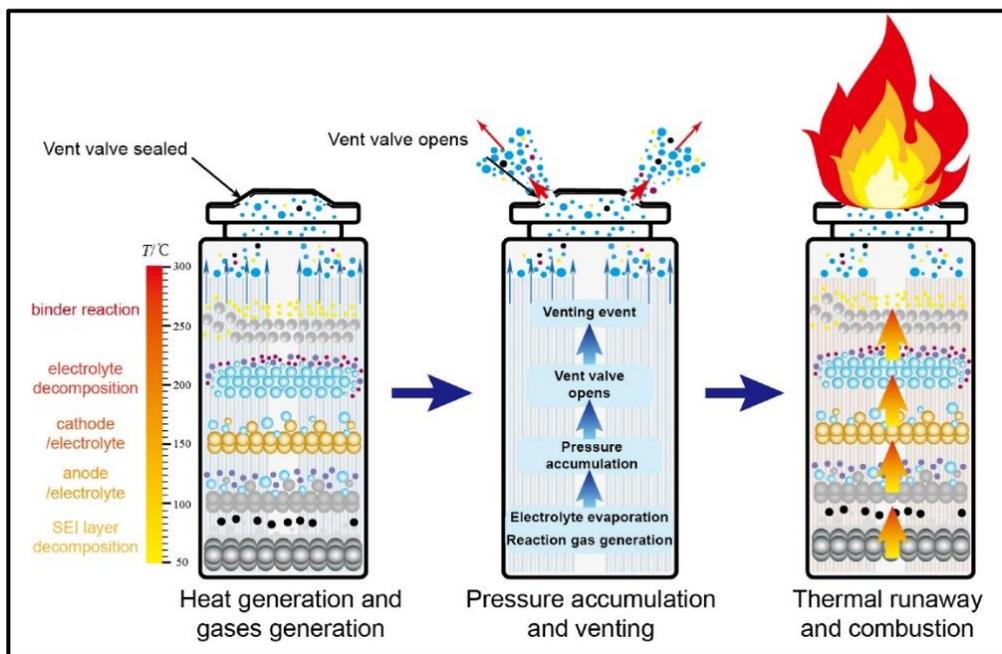
- [1] Dewesoft, «Strain Measurement Using Strain Gage Sensors,» 2022. [En ligne]. Available: <https://training.dewesoft.com/storage/pro/courses/strain-measurement.pdf>.
- [2] F. Austin Mier, M. J. Hargather et S. R. Ferreira, «Experimental quantification of vent mechanism flow parameters in 18650 format lithium ion batteries,» *Journal of Fluids Engineering*, vol. 141, n°16, p. 061403, 2019.
- [3] F. A. Mier, S. M. Hill, J. Lamb et M. J. Hargather, «Non-invasive internal pressure measurement of 18650 format lithium ion batteries during thermal runaway,» *Journal of Energy Storage*, vol. 51, p. 104322, 2022.
- [4] A. Kirchev, Guillet, N., D. Brun-Buission et V. Gau, «Li-ion cell safety monitoring using mechanical parameters: Part I. Normal battery operation,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 169, n°11, p. 010515, 2022.
- [5] D. Vidal, C. Leys, B. Mathieu, N. Guillet, V. Vidal, D. Borschneck, P. Chaurand, S. Genies, E. De Vito, M. Tulodziecki et W. Porcher, «Si-C/G based anode swelling and porosity evolution in 18650 casing and in pouch cell,» *Journal of Power Sources*, vol. 514, p. 230552, 2021.
- [6] D. M. Kim, H. Lee, K. J. Jang et J. Y. Lee, «Determination of Internal Cell Pressures in Sealed Ni-MH Rechargeable Batteries Using Zr_{0.9}Ti_{0.1} (Mn_{0.7} V_{0.5} Ni_{1.2}) 0.92 Hydrogen-Storage Alloys,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, n°110, p. 3387, 1998.
- [7] L. K. Willenberg, P. Dechent, G. Fuchs, D. U. Sauer et E. Figgemeier, « High-precision monitoring of volume change of commercial lithium-ion batteries by using strain gauges,» *Sustainability*, vol. 12, n°12, p. 557, 2020.
- [8] W. Ren, T. Zheng, C. Piao, D. E. Benson, X. Wang, H. Li et S. Lu, «Characterization of commercial 18,650 Li-ion batteries using strain gauges,» *Journal of Materials Science*, vol. 57, n°128, pp. 13560-13569, 2022.
- [9] L. Feng, S. Zhou, Y. Li, Y. Wang, Q. Zhao, C. Luo, W. Wang et K. Yan, «Experimental investigation of thermal and strain management for lithium-ion battery pack in heat pipe cooling,» *Journal of Energy Storage*, vol. 16, pp. 84-92, 2018.
- [10] R. Hickey et T. M. Jahns, «Measuring individual battery dimensional changes for state-of-charge estimation using strain gauge sensors,» *IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE)*, pp. 2460-2465, 2019.
- [11] D. Lee, A. Kondo, S. Lee, S. Myeong, S. Sun, I. Hwang, T. Song, M. Naito et U. Paik, «Controlled swelling behavior and stable cycling of silicon/graphite granular composite for high energy density in lithium ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 457, p. 228021, 2020.
- [12] S. Zhu, L. Yang, J. Fan, J. Wen, X. Feng, P. Zhou, F. Xie, J. Zhou et Y. N. Wang, «In-situ obtained internal strain and pressure of the cylindrical Li-ion battery cell with silicon-graphite negative electrodes,» *Journal of Energy Storage*, vol. 42, p. 103049, 2021.
- [13] A. Kirchev, N. Guillet, L. Lonardoni, S. Dumenil et V. Gau, «Li-Ion Cell Safety Monitoring Using Mechanical Parameters: Part II. Battery Behavior during Thermal Abuse Tests,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, n°11, p. 010503, 2023.
- [14] Y. Jia, J. Darst, A. Surelia, D. Delafuente, D. P. Finegan et J. Xu, «Deformation and fracture behaviors of cylindrical battery shell during thermal runaway,» *Journal of Power Sources*, vol. 539, p. 231607, 2022.
- [15] A. Kirchev, N. Guillet, L. Lonardoni et S. Dumenil, «Li-Ion Cell Safety Monitoring Using Mechanical Parameters, Part 3: Battery Behaviour during Abusive Overcharge,» *Batteries*, vol. 9, n°17, p. 338, 2023.
- [16] S. Chen, X. Wei, G. Zhang, X. Wang, X. Feng, H. Dai et M. Ouyang, «Mechanical strain signal based early warning for failure of different prismatic lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233397, 2023.

- [17] B. Lei, W. Zhao, C. Ziebert, N. Uhlmann, M. Rohde et H. Seifert, «Experimental analysis of thermal runaway in 18650 cylindrical Li-Ion cells using an accelerating rate calorimeter,» *Batteries*, vol. 3, p. 14, 2017.
- [18] J. Zhang, G. Shao, W. Guo, Y. Lou et B. Xia, «Estimating the state of charge of MH-Ni batteries by measuring their stable internal pressure,» *Journal of Power Sources*, vol. 343, pp. 183-187, 2017.
- [19] M. Ikoma, S. I. Yuasa, K. Yuasa, S. Kaida, I. Matsumoto et C. Iwakura, «Charge characteristics of sealed-type nickel/metal-hydride battery,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 267, n°11-2, pp. 252-256, 1998.
- [20] A. W. Golubkov, Fuchs, D., Wagner, J., Wiltsche, H., Stangl, C., Fauler, G., Voitic, G., Thaler, A. et Hacker V., « Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes,» *Rsc Advances*, vol. 4, n°17, pp. 3633-3642, 2014.
- [21] A. W. Golubkov, S. Scheikl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler et V. Hacker, «Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes– impact of state of charge and overcharge,» *Rsc Advances*, vol. 5, n°170, pp. 57171-57186, 2015.
- [22] F. A. Mier, Measurement of 18650 format lithium ion battery vent mechanism flow parameters, New Mexico Institute of Mining and Technology, 2018.
- [23] W. Li, K. R. Crompton et J. K. Ostanek, «Comparison of current interrupt device and vent design for 18650 format lithium-ion battery caps: New findings,» *Journal of Energy Storage*, vol. 46, p. 103841, 2022.
- [24] H. Bülter, F. Peters, J. Schwenzel et G. Wittstock, «In situ quantification of the swelling of graphite composite electrodes by scanning electrochemical microscopy,» *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 163, n°12, p. A27, 2015.
- [25] X. Li, P. Yan, X. Xiao, J. H. Woo, C. Wang, J. Liu et J. G. Zhang, «Design of porous Si/C-graphite electrodes with long cycle stability and controlled swelling,» *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n°16, pp. 1427-1434, 2017.
- [26] J. L. Gómez-Cámer, C. Bünzli, M. M. Hantel, T. Poux et P. Novák, «On the correlation between electrode expansion and cycling stability of graphite/Si electrodes for Li-ion batteries,» *Carbon*, vol. 105, pp. 42-51, 2016.
- [27] X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu et H. Gao, « Regulated Breathing Effect of Silicon Negative Electrode for Dramatically Enhanced Performance of Li-Ion Battery,» *Advanced Functional Materials*, vol. 25, n°19, pp. 1426-1433, 2015.
- [28] Vishay-Micro-Measurements, «Théorie des jauges électriques d'extensiométrie NT 56C,» [En ligne]. Available: <https://www.dmesures.fr/fr/prestation-et-services/informations-techniques/theorie-des-jauges-de-deformation.html>.
- [29] J. Schmitt, B. Kraft, J. P. Schmidt, B. Meir, K. Elian, D. Ensling, G. Keser et A. Jossen, «Measurement of gas pressure inside large-format prismatic lithium-ion cells during operation and cycle aging,» *Journal of Power Sources*, vol. 478, p. 228661, 2020.
- [30] P.-A. Bourque, «Département de géologie et de génie géologique,» [En ligne]. Available: <http://www2.ggl.ulaval.ca/personnel/bourque/s1/deform.html>. [Accès le 01 Septembre 2023].
- [31] W. Li, K. R. Crompton, C. Hacker et J. K. Ostanek, «Comparison of current interrupt device and vent design for 18650 format lithium-ion battery caps,» *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101890, 2020.

Chapitre III : Etude de la dynamique du jet de matières durant l'emballement thermique

1. Introduction

L'étude du risque de propagation de l'emballement thermique débute par l'analyse du premier emballement au niveau de la cellule gâchette. Comme précisé dans le chapitre I, un incident sur une cellule peut amener à l'échauffement de celle-ci et provoquer une production de gaz. Ces réactions continuent ainsi jusqu'à l'emballement thermique (Figure 47). Il est caractérisé par des réactions exothermiques rapides à la chaîne, provoquant une dégradation de la matière active de la cellule. Cette dégradation génère la production d'une quantité de gaz et de particules non négligeable. Ces derniers sont éjectés de la cellule par les orifices (Figure 17) prévus à cet effet. Un jet de matières composites (formé de gaz, particules et flammes) à hautes températures est observé. Cette éjection, d'une durée variable (de quelques millisecondes à plusieurs minutes [1, 2, 3]), n'est pas uniforme pendant l'évènement. Plusieurs salves peuvent se succéder jusqu'à l'arrêt complet du phénomène. La dynamique d'éjection de matières à haute température fluctue ainsi au cours du temps.



Ce chapitre porte sur la description détaillée de ces 2 processus au niveau de la cellule gâchette :

- **Dynamique de dégradation de la matière active à l'intérieur de la cellule,**
- **Dynamique d'éjection des matières** (particules, flammes et gaz) avant et pendant l'emballement thermique,

ainsi que sur les moyens méthodologiques mis en œuvre pour les appréhender.

L'ensemble des travaux analysés dans la littérature dissocie largement les deux phénomènes (dégradation [4, 5] puis dynamique d'éjection [6, 7, 2]). Mes travaux se sont attachés spécifiquement à étudier ces 2 processus au sein d'une même cellule lithium-ion lors d'essais en surtempérature (agression thermique). Ainsi, après la mise au point du suivi de la pression interne avec peu d'élévation de température en surcharge au chapitre II, j'ai adapté dans ce chapitre III un dispositif expérimental acceptant les hautes températures et permettant d'observer aux rayons X, lors d'un même essai (ESSAI 2), tant la dynamique de dégradation interne de la cellule que la dynamique d'éjection des gaz, lors d'un emballage thermique. Mon objectif était ici d'**étudier les liens et corrélations possibles entre ces 2 phénomènes**.

La dynamique d'éjection des gaz est généralement estimée par différentes approches, par voie expérimentale [1, 6] ou par simulation [8, 9]. Mes travaux traitent de la production de gaz à l'intérieur et son évacuation à l'extérieur de la cellule. Lors d'une 2^e expérience (ESSAI 3), j'ai cherché à mesurer, grâce au capteur de pression mobilisé au chapitre précédent, **la pression interne de la cellule du début de l'agression jusqu'en situation d'emballage thermique et à estimer les vitesses de gaz éjectés**. Ces mesures de pressions seront comparées à celles issues de modèles afin de permettre une validation ou amélioration de ces derniers.

A ce jour, rares sont les travaux scientifiques / publications qui caractérisent des vitesses de gaz et de particules éjectées [2, 7] sur la base de méthodes expérimentales. Grâce à la caméra rapide mobilisée (domaine du visible), j'ai aussi cherché à **mesurer les vitesses d'éjection des particules**.

Plusieurs approches méthodologiques spécifiques ont été conçues et mises en œuvre à cet effet dans le cadre de mes travaux de thèse. Elles sont rappelées dans le Tableau 8.

| | | Phénomène | Méthodologie | Moyens mobilisés | Objectifs visés | |
|---------|---|---|--|--|--|-----------------------------|
| ESSAI 2 | Du début de la chauffe jusqu'à la fin de l'ET de la cellule | Dégradation de la matière à l'intérieur de la cellule | Imagerie aux rayons X (radiographie) | ESRF - caméra rapide | Déterminer la dynamique de dégradation | Lien entre ces 2 phénomènes |
| | | Ejection de matières | - Imagerie aux rayons X (radiographie) - Mesures de pression à l'intérieur du montage | - ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | Appréhender la dynamique d'éjection des matières de l'intérieur vers l'extérieur de la cellule | |
| ESSAI 3 | | Ejection de matières | - Imagerie « classique » - Mesures de pression dans la cellule | - caméra rapide, dans le domaine du visible - capteur de pression dans la cellule | Estimation de la vitesse d'expulsion des particules et des gaz | |

Tableau 8 : Méthodes expérimentales mises en œuvre pour appréhender la dégradation de la matière dans la cellule et la dynamique du jet de matières durant l'emballage thermique

Pour chacune une phase d'instrumentation et d'essais de mise au point préalables ont été mis en œuvre avec l'aide de la plateforme expérimentale de mon laboratoire. Une liste de ces essais préparatoires est proposée en annexe.

2. Suivi des phénomènes de dégradation de la matière et de génération de gaz durant l'emballage thermique

L'étude conjointe des phénomènes de dégradation de la matière dans une cellule et la génération de gaz durant l'emballage thermique est délicate à mettre en œuvre. Il faut à la fois pouvoir observer à l'intérieur d'un godet de la cellule mais également pouvoir caractériser la dynamique d'éjection des gaz dans un système fermé afin de limiter les perturbations dans les mesures dues à l'atmosphère environnante et faciliter les bilans. Finegan et ses équipes [5, 8, 9] ont montré l'intérêt de l'utilisation de l'imagerie aux rayons X afin d'observer les phénomènes internes.

a. Etude de la dégradation de la matière par imagerie rapide aux rayons X dans la littérature

Le processus de l'emballage thermique est complexe à caractériser, du fait de dégradations rapides des matériaux. En outre, l'emplacement où l'emballage thermique s'initie est considéré/identifié comme étant relativement imprévisible [4].

Dans ce contexte, la radiographie aux rayons X présente l'avantage de pouvoir analyser la dégradation du bobine de la cellule au lithium-ion. Cette technique permet notamment de visualiser les défaillances internes de la cellule ainsi que l'éjection des matériaux actifs [9]. Ainsi, elle peut utilement être mobilisée pour étudier le processus de l'évolution structurale de la batterie pendant l'emballage thermique et permettre d'identifier les mécanismes de fracture et de dégradations [5]. Cette technique d'observation conduit à visualiser la dégradation rapide d'une cellule et mettre en évidence les interactions entre la structure de la cellule et la conception mécanique de la cellule [10]. Les travaux de Finegan ont montré notamment que le design de la batterie exerçait une grande influence sur la sécurité des cellules et leurs comportements lors de défaillances [5].

Différentes étapes et phénomènes de dégradations ont ainsi pu être observés selon le type d'agression de la cellule (mécanique, électrique, thermique) [5, 8, 11]. Une première étude [8] montre que, lors d'un abus thermique, la matière active d'une cellule LG-S3 se détériore depuis le centre (Figure 48) puis se propage vers les parois de la cellule ; on observe une délamination progressive de proche en proche des électrodes. Les électrodes se dégradent sous forme de gaz et d'amas de particules. Gaz et particules générées sont directement éjectées par la borne positive de la cellule. Cet enchaînement se propage ainsi du centre de la cellule vers la périphérie jusqu'à la fin de l'emballage thermique ; l'ensemble se déroule sur une période d'une seconde environ.

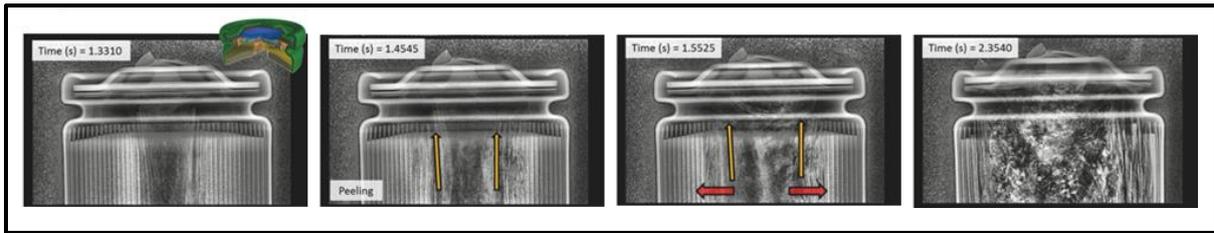


Figure 48 : Etapes de dégradation de la matière dans la cellule LG-S3 à l'aide d'une caméra rapide aux rayons X - 2 000 images par seconde - tiré de [8]

Par ailleurs, des conditions d'essais différentes peuvent amener à des phénomènes internes différents. Dans cette même publication [1], d'autres tests montrent l'éjection simultanée et totale des électrodes de cellules 18650 Samsung et Panasonic (Figure 49), suite à un abus thermique des cellules. Les électrodes sont d'abord propulsées sur la borne positive de la cellule avant d'être éjectées hors du godet sans dégradations apparentes. Une forte sollicitation mécanique est appliquée sur la borne positive, jusqu'à son ouverture. Le pôle positif de la cellule est totalement désoperculé et permet au « bobino » de la cellule d'être éjecté dans sa totalité. Par ailleurs, en observant le temps de réaction des essais de ces expériences (Figure 48 et Figure 49), on constate que le premier se déroule en 1 seconde, tandis que le second prend 0,1 seconde. Un rapport de 1 à 10 existe entre les emballements thermiques de la cellule LG-S3 et celui de la cellule Panasonic. La composition chimique des cellules et la résistance mécanique de leurs enveloppes respectives pourraient expliquer l'écart de cinétique de réaction.

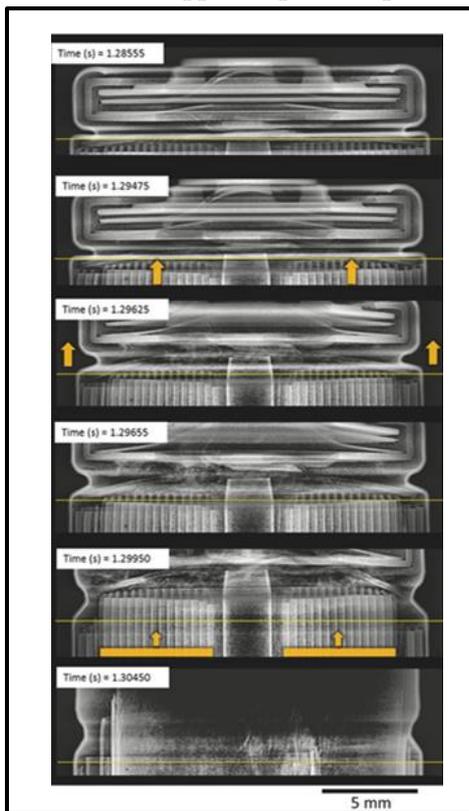


Figure 49 : Etapes de dégradation de la matière d'une cellule 18650 Panasonic à l'aide d'une caméra rapide - 20 272 images par seconde - tiré de [8]

Plusieurs essais mécaniques au clou [9] avec différents points de pénétration ont démontré une grande variabilité de la dynamique de dégradation structurelle interne lors de l'emballement thermique. La propagation de la dégradation semble plus rapide lors d'un percement sur la longueur de la cellule plutôt que sur les bornes positives ou négatives. Une dernière étude [4] montre enfin que la propagation de la dégradation, en plus de se faire du centre vers l'extérieur, est plus rapide sur la longueur de la cellule que dans la direction radiale.

Pour l'ensemble des travaux décrits ci-dessus, les radiographies aux rayons X ont été réalisées au synchrotron ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble [12]. Ce centre de recherche possède un accélérateur de particules qui génère, à très haute vitesse, un rayonnement synchrotron, émettant des rayons X. Ainsi, un faisceau de rayon synchrotron à haute énergie est produit, permettant d'observer la matière à différentes échelles. Des filtres sont ensuite apposés sur ce faisceau selon la technique d'imagerie souhaitée. Ces filtres permettent de diminuer l'énergie de ce faisceau et le focalisent sur la zone d'étude.

Le faisceau traverse ainsi le matériau étudié (dans le cas présent, la cellule lithium-ion) et est acheminé jusqu'à une caméra rapide, permettant l'enregistrement des événements, avec une vitesse d'acquisition entre 2 000 et 20 000 images par seconde. Ce montage optique est schématisé de façon simplifiée sur la Figure 50.

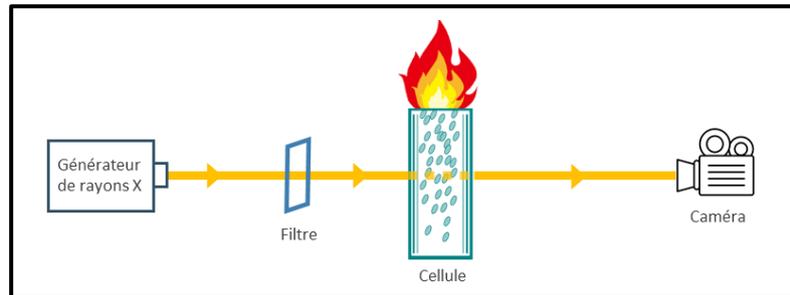


Figure 50 : Schéma optique d'imagerie aux rayons X d'une cellule lithium-ion

Ainsi, l'utilisation de cette méthode d'imagerie aux rayons X [5, 8] a permis d'établir de premières constatations sur le phénomène de dégradation de la matière active et de sa propagation au sein d'une cellule lithium lors d'un emballage thermique, mais également d'observer le phénomène d'éjection de matières depuis l'intérieur de la cellule.

Pour appréhender la séquence des événements et établir des liens entre les phénomènes internes et externes, il est impératif de comprendre la structure interne et le comportement mécanique de la cellule. Ces aspects sont souvent difficilement accessibles. En combinant l'imagerie de la structure interne de la cellule avec des mesures externes dans une deuxième enveloppe fermée, telles que l'évolution de l'éjection de matière, nous pouvons espérer parvenir à une compréhension plus approfondie de l'emballage thermique et fournir les données requises à l'évaluation de l'emballage thermique de la cellule gâchette pour l'étude de la propagation vers les cellules cibles.

b. Etude du jet de matière dans la littérature

L'éjection de matières et notamment de gaz a été étudiée par plusieurs équipes de recherche. Dans une enceinte fermée et avec une mesure de pression, l'évolution de la génération/ éjection de gaz par une cellule lors d'un emballage thermique a pu être mesurée pour différents type de cellules (LFP, NMC, LCO-NMC ou NCA) [6, 13] et états de charges (SOC 0 à 143%). De façon générale, les cellules constituées de LCO-NMC génèrent plus de gaz que les autres ; les cellules LFP sont celles qui en produisent le moins. Par ailleurs, plus le SOC est élevé, plus la quantité de gaz générée est importante. Ces chercheurs [6, 13] expliquent que la quantité de gaz générée pourrait être directement reliée aux réactions de dégradations internes de la cellule, un SOC plus élevé favorisant les réactions physico-chimiques.

La dynamique d'éjection de ces gaz est estimée par différentes méthodes. L'une d'elle repose sur l'utilisation de tubes de Pitot [14, 15] dans un milieu ouvert. Placé à 4 cm de l'évent d'une cellule prismatique, ce dispositif permet de mesurer directement des vitesses d'éjection oscillant entre 0 et 40 $m.s^{-1}$. Cependant, cette estimation de vitesse par tube de Pitot est à considérer avec précaution. L'éjection des gaz de la cellule prend en effet la forme d'un cône (Figure 51). La position du tube Pitot dans le jet a une incidence sur la mesure, qui pourrait s'avérer non représentative (vitesses non uniformes dans le cône).

Une autre méthode consiste à mesurer la formation et le déplacement du front du jet de gaz, point par point, à partir d'images issues de caméras rapides (Figure 51). Une équipe de recherche [2] a évalué des vitesses d'éjection maximales de 55 m.s^{-1} en sortie d'évent d'une cellule prismatique. La cellule, étant dans un milieu ouvert, ne permet pas d'être précis sur la dynamique de l'ensemble du jet

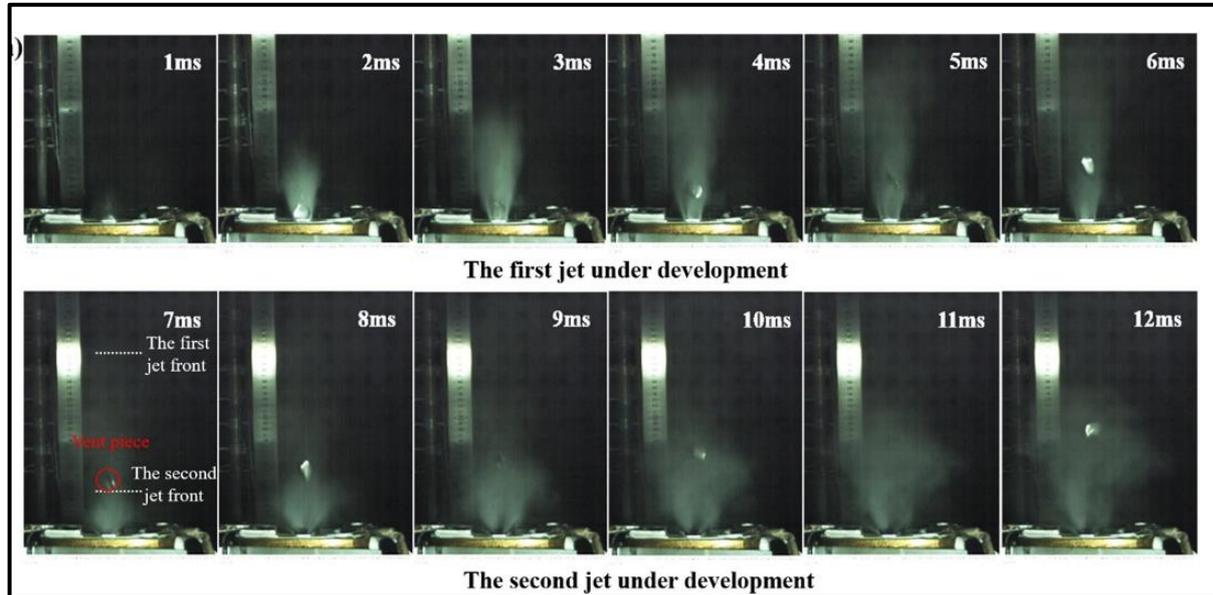


Figure 51 : Suivi du développement du jet de matières après ouverture de l'évent - tiré de [2]

D'autres publications [7, 16] relient la dynamique de perte de masse de la cellule prismatique à la vitesse d'éjection des gaz. La masse de la cellule est mesurée au cours de l'ET et permet de déterminer le débit de gaz, en supposant que la masse perdue est uniquement attribuée à l'éjection de gaz. A partir de ce débit de gaz, il a ainsi été possible de déterminer la vitesse d'éjection des gaz. Ainsi, des vitesses de gaz ont pu être estimées allant jusqu'à 82 m.s^{-1} . Cette méthode de mesure, dans un système ouvert donne une autre approche afin de mesurer cette dynamique d'éjection. Cependant, n'étant pas dans un système fermé et ne prenant pas en compte la perte de masse par l'éjection de particules, qui est non négligeable, cette approche ne sera pas privilégiée.

Enfin, plusieurs modèles proposent de déterminer les vitesses à partir de la mesure de pression dans la cellule [17, 18]. Ils seront développés dans la suite de ce chapitre.

Ainsi, différents dispositifs expérimentaux permettent de caractériser la dynamique d'éjection des gaz lors de l'emballement thermique. Cependant, en souhaitant être représentatif de l'emballement thermique d'une cellule dans un module de batterie, certains sont difficilement adaptables à une étude dans un système fermé.

Par ailleurs, nous souhaitons appréhender la séquence des événements et établir des liens entre les phénomènes internes et externes amenant à l'éjection. En combinant l'imagerie de la structure interne de la cellule avec des mesures externes, telles que l'évolution de l'éjection de matière, nous pouvons espérer parvenir à une compréhension plus approfondie de l'emballement thermique. C'est pourquoi, un dispositif expérimental a été adapté pour répondre à ce besoin. J'ai ainsi pu observer, dans un même essai (ESSAI 2), les dégradations internes de la cellule associées à la dynamique de jet.

c. Développement d'un montage expérimental permettant l'observation de la dégradation des électrodes durant l'emballage thermique

Afin de permettre l'observation de la dégradation des électrodes dans la cellule, j'ai contribué au développement d'un nouveau montage expérimental au sein de mon laboratoire. Sa conception tient compte de plusieurs critères et objectifs :

- pouvoir observer le bobino à l'intérieur de la cellule par rayonnement synchrotron, et s'assurer que les parois du montage n'entravent pas cette observation,
- contenir mécaniquement et thermiquement l'emballage thermique d'une cellule 18650,
- avoir un volume interne du montage comparable à celui d'un module de batterie.
- créer un système de sécurité en cas de suppression importante dans le dispositif,
- maîtriser l'évacuation des poussières et gaz suite à l'expérimentation.

Pour répondre aux critères mécanique et thermique, un ensemble de pièces en acier inoxydable a été choisi. Des tests préalables ont été effectués en amont sur des tubes de 1 pouce (2,54 cm) de diamètre afin de vérifier la possibilité d'observer le bobino de la cellule au travers par rayons X. Une fois cette vérification faite, le dispositif expérimental a pu être développé (Figure 52) et les essais mis en œuvre.

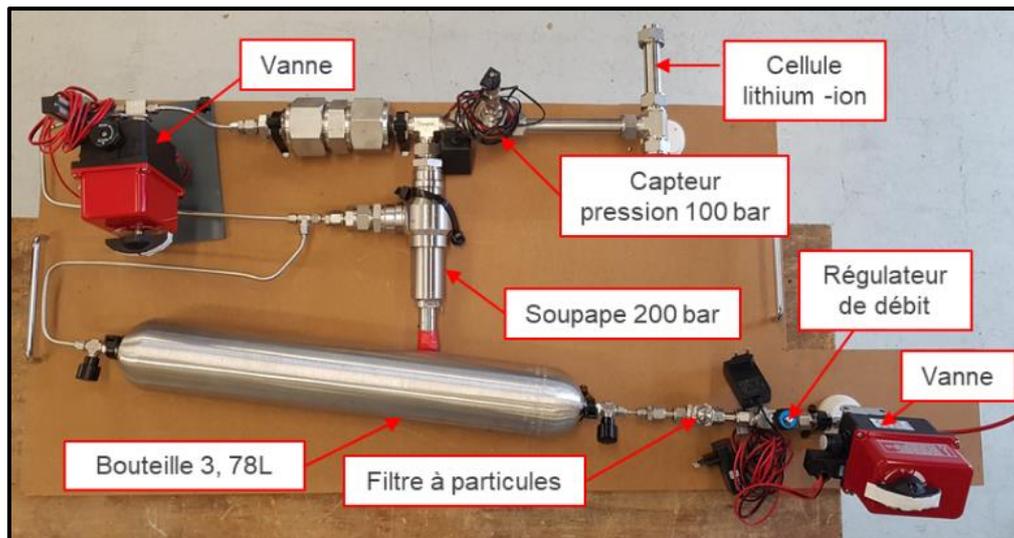


Figure 52 : ESSAI 2 - Photographie du montage expérimental pour l'analyse de l'emballage thermique de la cellule lithium-ion aux rayons X

Le montage est constitué d'une première partie en tubes inoxydables. La cellule est placée dans un coude du montage afin d'être dans l'axe du faisceau de rayons X et du dispositif d'imagerie. A cette partie, on rajoute un capteur de pression de 100 bars et une vanne destinée à évacuer les gaz, à l'issue de l'essai. Une vue simplifiée du montage expérimental est apportée Figure 53, représentant la partie supérieure du montage, sans la ligne d'évacuation et de filtration des gaz en Figure 52. Cette partie du montage possède un volume interne V_{montage} de 0,383 L (volume interne des « tubes » représentés schématiquement dans la Figure 53).

Plusieurs thermocouples sont placés à la fois sur la cellule pour suivre l'évolution de sa température mais aussi sur la partie externe du montage (Figure 53). La cellule est insérée dans le montage, après avoir été équipée d'un fil chauffant, d'un thermocouple et avoir été chargée à SOC 100%.

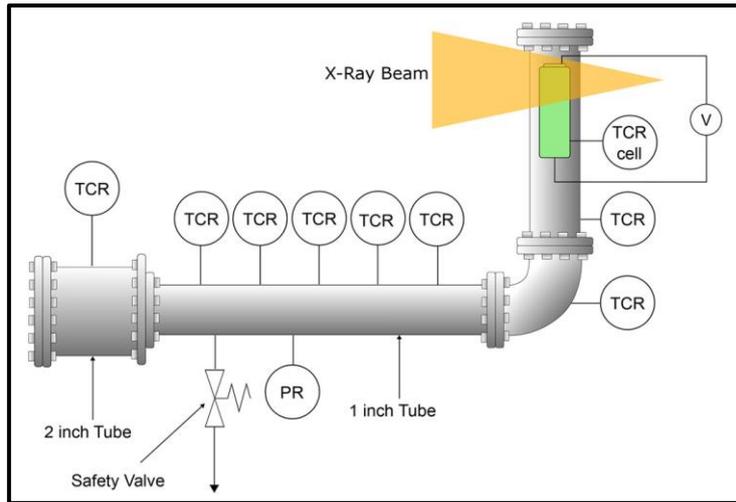


Figure 53 : ESSAI 2 - Schéma simplifié du montage expérimental permettant l'analyse de l'emballement thermique d'une cellule par rayons X, l'analyse thermique par des thermocouples (TCR) et l'analyse de la dynamique de l'écoulement par le capteur de pression (PR) - tiré de [20].

Ce banc expérimental est également constitué d'une soupape de 200 bars afin d'éviter toute éventuelle surpression trop importante pour le montage (Figure 52). Par ailleurs, en sortie du montage, on ajoute une bouteille de 3,78 L, permettant de détendre les gaz produits par l'emballement. Ces gaz passent à travers un filtre à particules, destiné à éviter l'émission de poussières nocives dans l'air ambiant. Lors de la dépressurisation en fin d'essai, les gaz passent par un régulateur de débit puis une vanne avant d'être aspirés par une hotte aspirante.

Grâce à ce nouveau montage, un essai en surtempérature est réalisé sur la cellule LGHG2, et est détaillé par la suite.

d. Acquisition et traitement de l'image

L'ESSAI 2 a été réalisé à l'ESRF de Grenoble, dans la ligne ID19 [19]. Le montage est disposé de façon à ce que la cellule soit placée le long du faisceau d'une énergie de 114keV en pic. Ce faisceau, générant du rayonnement X, traverse ainsi une épaisseur totale d'acier inoxydable de 4 mm, en plus de la cellule. Une caméra rapide PCO-Dimax (PCO AG, Allemagne) et un scintillateur LuAG(Ce) (Lu₃Al₅O₁₂: Ce) de 1 000 μm sont placés sur son chemin afin de permettre l'enregistrement de 2 000 images par secondes, sur une période de 12 s. Ainsi, l'ensemble du phénomène de l'emballement thermique peut être capté par la caméra.

La caméra permet l'observation de pixels de 11 μm . En étant couplée avec un système optique de grandissement, la taille effective des pixels se convertit en 22 μm pour un champ de vue de 1 273 x 507 pixel², soit 28 x 10 mm² sur la cellule [20]. La cellule cylindrique, ayant pour diamètre 1,8 cm et hauteur 6,5 cm, seule une portion de la cellule peut être imagée. Cette zone inclut une partie de la borne positive de la cellule LGHG2 (Figure 55) pour l'étude des phénomènes de dégradation de la matière active et d'éjection de matières. Ne pouvant observer que la partie « supérieure » de la cellule (Figure 55), il sera considéré que les phénomènes observés sont symétriques axialement sur la cellule [8]. Ce dispositif permet ainsi d'observer et capter par la caméra une partie du bobino à l'intérieur de la cellule et un peu plus de la moitié de la borne positive.

Une fois les images récoltées durant l'ET, elles sont traitées sur le logiciel ImageJ 1.53, de façon à obtenir des images de meilleure luminosité et présentant davantage de contraste. En effet, des bruits à motifs fixes sont observés sur les images obtenues. Cette situation peut être la conséquence de plusieurs phénomènes : « inhomogénéité » du faisceau, poussières présentes sur la ligne optique, rayures, variation de performance de lecture... Une correction de champ plat (FFC) est utilisée pour supprimer ces bruits. Cette correction utilise un étalonnage des images par une image initiale sans cellule, uniformément éclairée.

3. Résultats - Observations de la dégradation des matériaux dans la cellule et de l'éjection de matière durant un emballage thermique

A partir de ce dispositif expérimental, j'ai donc cherché à observer la dégradation des composants de la cellule et à suivre la dynamique d'éjection des matières par la mesure de pression dans cet ESSAI 2. Mon objectif était aussi d'établir les liens/corrélations entre ces deux phénomènes.

a. Etude de la génération de gaz et de l'évolution de la température

La cellule LGHG2, préalablement chargée à 4,2V (SOC 100%), est placée dans le montage sous le faisceau à haute intensité d'énergie. Dans cet essai, que j'ai réalisé à l'ESRF, le fait générateur de l'emballage thermique est l'exposition de la cellule à une surtempérature ; celle-ci est obtenue grâce au fil chauffant. La cellule est soumise à une augmentation de température de 6°C par minute (protocole adopté dans la norme aéronautique DO311), jusqu'à atteindre la température T_{ini} , qui définit le temps t_{ini} . Ce temps caractéristique est défini par une augmentation nette et simultanée des mesures de pression et de température.

Le capteur de pression, placé en aval de la cellule LGHG2 permet de suivre l'évolution de la pression relative dans le montage expérimental sur toute la période de l'essai, en parallèle de l'observation aux rayons X. La cellule subit donc un abus thermique durant plusieurs minutes. La pression relative mesurée dans le montage reste stable, autour de 0 bar durant cette première partie d'essai (A), comme illustré dans la Figure 54.

Les différents systèmes de sécurité de la cellule s'ouvrent (CID et évent) à quelques minutes d'intervalle sans changement notable sur la mesure de pression au sein du volume du montage et de la température. Puis atteignant T_{ini} (141,8°C), une soudaine montée en pression apparaît, conséquence de l'emballage thermique de la cellule (B). La pression du montage atteint un pic P_{max} à 42,51 bars. Cette brusque montée en pression est liée à l'éjection de gaz chauds par la cellule et de leur combustion durant l'ET. La température en surface de la cellule atteint $T_{max} = 799,51^\circ\text{C}$. Une fois ce phénomène terminé, une détente de ces gaz s'opère en réaction aux transferts thermiques avec les parois du montage non calorifugées. Un équilibre (C) est ainsi atteint après plusieurs minutes. La pression se stabilise à P_b et la température à T_{amb} .

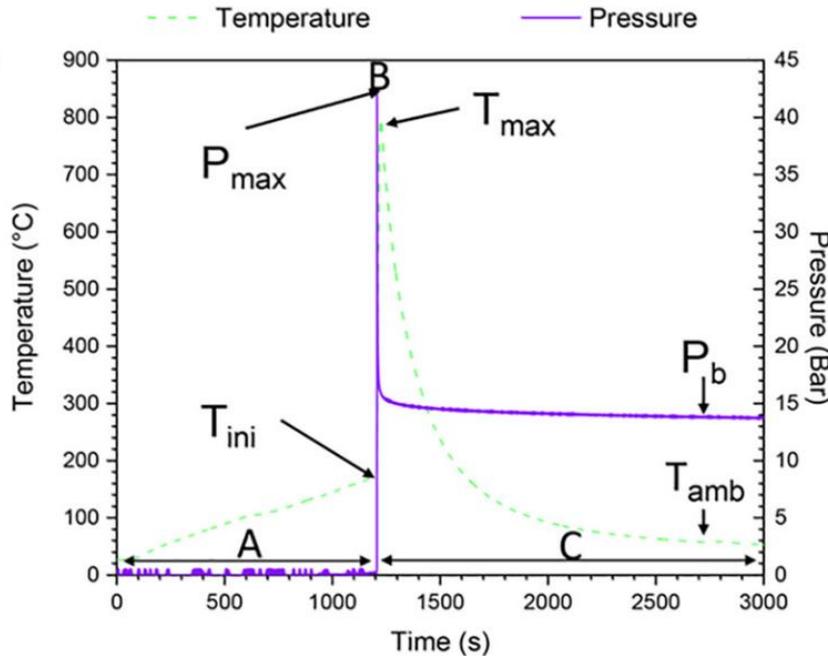


Figure 54 : ESSAI 2 - Evolution de la pression à l'intérieur du montage expérimental et de la température d'une cellule lithium-ion durant un essai de surtempérature à 6°C/min - tiré de [27]

Ainsi, dans ce dispositif, les conséquences de l'abus thermique ne sont visibles qu'à partir de l'ouverture de l'événement et notamment au moment de l'ET par une montée en pression importante dans le montage, due à l'éjection brutale de gaz.

Par ailleurs, le suivi simultané de pression et de température offre une redondance des mesures afin de déterminer l'initialisation de l'emballement thermique au temps t_{ini} .

b. Observation de la délamination des électrodes et génération de gaz et particules sous rayons X

Les différentes étapes clés de l'ET, visibles par radiographie aux rayons X, après traitement des images, sont ainsi illustrées dans la Figure 55. Dans les premiers instants (avant t_{ini} ; section A dans la Figure 54), on n'observe pas visuellement de changement structurel notable à l'intérieur de la cellule. A partir de t_{ini} (B dans la Figure 54), on mesure une augmentation brutale de la pression à l'intérieur du montage, à l'extérieur de la cellule.

75 ms après t_{ini} , un « effondrement » de l'enroulement des électrodes est notable au centre de la cellule (représentation schématisée dans la Figure 56.b). Des poches de gaz et de particules se forment par la suite, engendrées par des réactions exothermiques internes vers $t_{ini+120ms}$ (Figure 56.c). Les premières éjections de particules surviennent 45ms après (Figure 56.d). Puis, à $t_{ini+235ms}$, une première salve conséquente de matières est éjectée et observée par radiographie aux rayons X.

Dans cette expérience, les réactions de dégradation semblent se concentrer en premier lieu au centre de la cellule, puis se propager de proche en proche, comme illustré dans la Figure 55.c. Cet enchaînement de réactions va former plusieurs agglomérats de particules et gaz qui seront éjectés en quatre salves majeures à $t_{ini+235ms}$, $t_{ini+325ms}$, $t_{ini+450ms}$ et $t_{ini+500ms}$ (Figure 56-e,f,g,h-). L'emballement thermique se termine à $t_{ini+590ms}$.

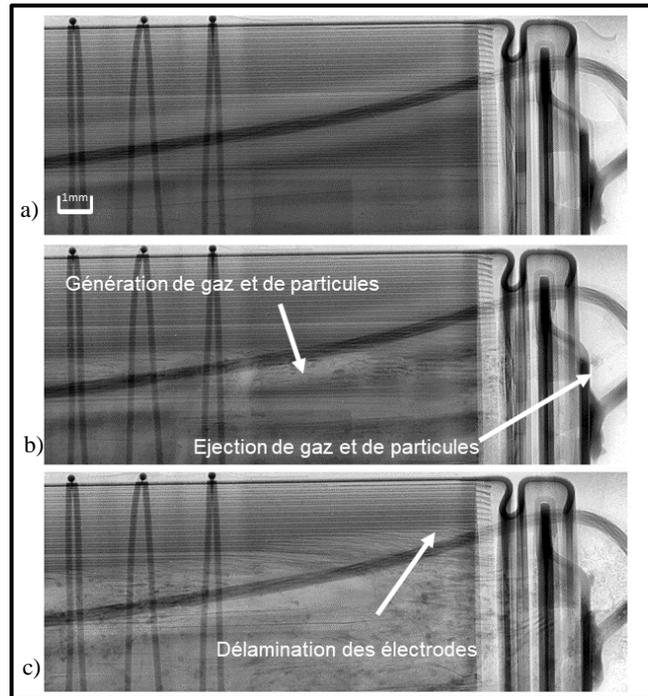


Figure 55 : ESSAI 2 - Imagerie rapide aux rayons X de différentes étapes de l'emballement thermique d'une cellule LGHG2 à SOC 100% - tiré de [20] a) Début de l'emballement thermique à t_{ini} b) Dégradation de la matière active et génération de gaz et de matières et leur éjection à $t_{ini}+165ms$ c) Délamination progressive des électrodes à $t_{ini}+325ms$

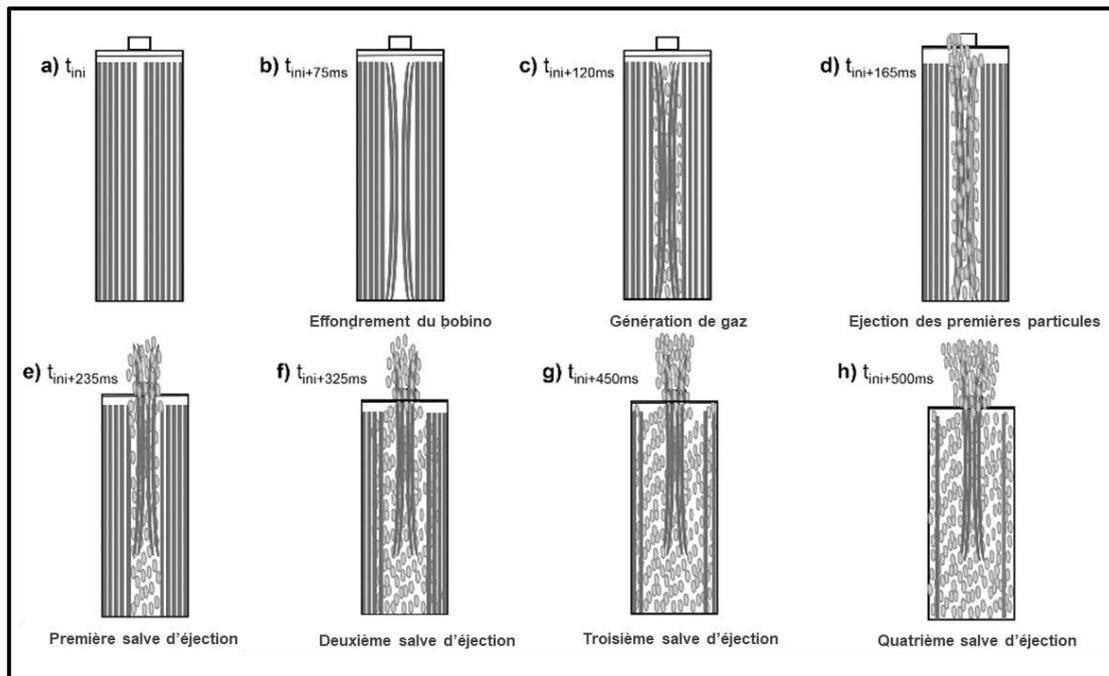


Figure 56 : ESSAI 2 - Représentation schématique du comportement interne de la cellule LGHG2 à SOC 100% lors de l'emballement thermique a) Début de l'ET b) Effondrement du bobino c) Formation de poches de gaz d) Ejection des premières particules par la borne positive e-h) Succession de salves d'éjection de matières - tiré de [20]

Ainsi, comme observé par Finegan et son équipe [8], lors d'un essai de surtempérature, les réactions de dégradation s'opèrent, couche par couche, du centre vers les parois de la cellule. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une température plus élevée au centre de la cellule. Celle-ci étant chauffée de façon homogène par le fil chauffant, elle subit également son auto-échauffement, du fait des réactions exothermiques en son sein.

Ainsi, grâce à l'imagerie aux rayons X, au travers du godet de la cellule et d'une épaisseur d'acier inoxydable de 4mm, il a été possible d'étudier le phénomène d'emballage thermique dans une cellule, et de visualiser la dégradation de la matière ainsi que la cinétique des phénomènes en jeu.

c. Détermination du volume et débit de gaz instantané généré durant l'emballage thermique

Avec ce dispositif expérimental permettant de mesurer finement la génération des gaz lors de l'emballage thermique, j'ai pu caractériser la dynamique d'éjection de matière observée par rayonnement X et notamment la dynamique d'éjection des gaz.

Le montage expérimental est un système fermé qui possède un volume disponible $V_{montage}$, rempli initialement d'air à la pression P_{atm} . Au cours de l'emballage thermique, par la mesure du capteur de pression, l'éjection de gaz par la cellule est relevée. A l'instant t_i , le volume de gaz présent dans le montage est de V_i exprimé en L . Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée, on peut écrire, d'après la loi de Boyle-Mariotte, dans des conditions de gaz parfaits :

$$V_i(t_i) = \frac{V_{montage} P_i}{P_{atm}} \quad 3.1$$

Au fil des réactions exothermiques dans la cellule, un apport de gaz dans le montage peut être mesuré à l'instant t_{i+1} , en prenant en compte la quantité de gaz à l'instant précédent t_i . A partir du calcul de volume de gaz instantané, il est possible de déterminer le débit volumique de gaz associé. Ce **débit volumique** \dot{V} , mesuré en $L \cdot s^{-1}$, est défini par le volume de gaz qui est apporté dans le système considéré sur une durée donnée. Ainsi, on obtient l'équation suivante :

$$\dot{V}_{i+1} = \frac{V_{i+1} - V_i}{t_{i+1} - t_i} \quad 3.2$$

En prenant en compte l'équation (3.1), l'équation ci-dessus se réécrit :

$$\dot{V}_{i+1} = \frac{V_{montage}}{P_{atm}} \cdot \frac{P_{i+1} - P_i}{t_{i+1} - t_i} \quad 3.3$$

Ainsi, à partir de la mesure de pression dans le montage, il est possible de suivre à la fois l'évolution du volume de gaz produit (équation 3.1) et le débit volumique généré (équation 3.3) par l'éjection de gaz de la cellule durant l'emballage thermique.

d. Corrélation entre les dégradations observées dans la cellule par rayons X et la dynamique d'éjection des gaz

La génération de gaz au cours de l'emballement est ainsi mesurée (Figure 57). Une augmentation linéaire de quantité de gaz est observée dans les premiers instants de l'événement jusqu'à $t_{ini+325ms}$. Puis, d'avantage de gaz est produit et éjecté de la cellule. Le volume de gaz chaud continue à augmenter ainsi jusqu'à 16,2 L.

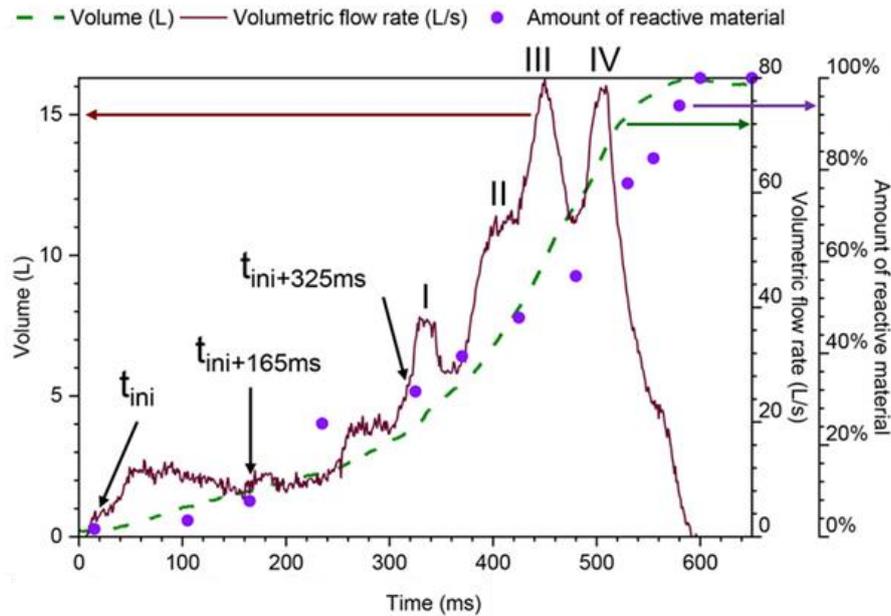


Figure 57 : ESSAI 2 - Volume de gaz émis durant l'emballement thermique (courbe verte) Débit volumique de gaz durant l'emballement thermique (courbe bordeaux) Pourcentage de matière active ayant réagi dans la cellule (courbe violette) - tiré de [20]

L'évolution de la dynamique d'éjection (débit volumique) de ces gaz est calculée ; elle est représentée dans la Figure 57 (équation 3.3). Une éjection avec un débit volumique stable est observée autour de $10 L \cdot s^{-1}$ pendant les 250 premières millisecondes. Les radiographies aux rayons X révèlent qu'une délamination des électrodes s'opère et que de premières éjections de gaz et de particules apparaissent. Puis, la dynamique s'accélère et plusieurs pics sont observés (I, II, III et IV ; Figure 57). Le débit volumique maximum observé est de $80 L \cdot s^{-1}$. Puis, le débit volumique devient nul. Le phénomène d'emballement thermique est alors considéré terminé.

En superposant ainsi les radiographies au débit volumique de gaz, et notamment les pics de débit, un lien peut être établi avec les 4 phénomènes majeurs d'éjection observés (Figure 56.e-h). En effet, les fortes éjections de matières visualisées au rayonnement X correspondent à de forts pics de débit de gaz. Ainsi, ces deux méthodes (rayons X ; mesures de pression) permettent d'observer, étudier et caractériser directement ou indirectement les mêmes phénomènes, l'une *in situ* (dans la cellule), l'autre *ex situ* et de montrer que la pression est bien la conséquence directe de la dégradation de la matière active. Par conséquent, la méthodologie développée, par mesure de pression, permet l'analyse directe des conséquences de la dégradation interne des matériaux de la cellule.

Sur cette base, le calcul du débit volumique de gaz émis, calculé grâce au capteur de pression, apparaît pertinent pour déterminer les instants clefs de l'emballage thermique au sein du montage expérimental, et notamment t_{ini} .

Par ailleurs, l'observation par rayonnement synchrotron de l'emballage thermique et le calcul du débit volumique a permis de mettre en lumière, la corrélation entre le phénomène d'éjection de particules et de gaz observé dans la cellule et les pics de débit de gaz calculés, à partir de la mesure de pression. Cette relation à ce jour n'avait jamais été démontrée à ma connaissance et a fait l'objet d'une publication dont je suis co-auteur [20].



Figure 58 : ESSAI 2 - Photographie d'une cellule LGHG2 possédant 4 orifices d'évacuation

En utilisant ces deux méthodes de caractérisation en volume fermé, le design de la cellule notamment au niveau des orifices (Figure 58) pourrait être optimisé pour limiter l'obstruction de ces derniers [20] et la surpression engendrée dans la cellule.

Cette expérience montre que l'utilisation d'un capteur de pression dans un système fermé permet de détecter le déclenchement d'un emballage thermique d'une cellule, de quantifier la quantité de gaz émise et de caractériser les débits de gaz éjectés. La connaissance de cette dynamique d'éjection de matières, à haute température, permet de déterminer un ensemble de paramètres clefs de la cellule source pour une étude future par simulation d'une potentielle propagation de l'emballage thermique à des cellules cibles.

Une deuxième corrélation a pu être mise au jour en comparant la propagation de la dégradation des électrodes et la production de gaz. Comme observé auparavant, le phénomène de délamination s'opère du centre vers la paroi de la cellule et de manière longitudinale. Des zones de « dégradation » de la matière active peuvent être identifiées visuellement au cours du temps par radiographie rapide aux rayons X (Figure 59).

Ainsi, une estimation du pourcentage de matière active $rm\%$ ayant réagi dans la cellule peut être réalisée.

rm : la zone de visualisation de la cellule n'est que partielle. Une hypothèse de symétrie axiale des réactions est donc émise [20].

On procède au calcul suivant :

$$rm\% = \frac{L_{TR}}{L_{tot}} \quad 3.4$$

- $L_{tot} = 911mm$ = longueur totale de la couche d'électrode captée par la caméra au début de l'essai (ie couche non dégradée),
- L_{TR} = longueur de la couche d'électrode ayant déjà réagi (ie couche dégradée)

A partir de t_{ini} , et pendant plusieurs millisecondes, on procède ainsi au calcul de $rm\%$; ce paramètre (% de dégradation de la matière active) est présenté dans la Figure 57 (équation 3.4).

En observant les prises de vues par rayonnement X, réalisées à des instants précis ($t_{ini+165ms}$ et $t_{ini+325ms}$), on identifie que la longueur de la couche ayant réagi L_{TR} (respectivement 71 et 289 mm) correspond à un pourcentage de dégradation de la matière active par unité de volume de 8 et 32 % [20]. Un lien direct est mis à jour entre la quantité de matière de la cellule qui a réagi et le volume de gaz émis suite à ces réactions (Figure 57).

Cet ESSAI 2, que j'ai réalisé et interprété, a ainsi fait l'objet d'une première publication [20].

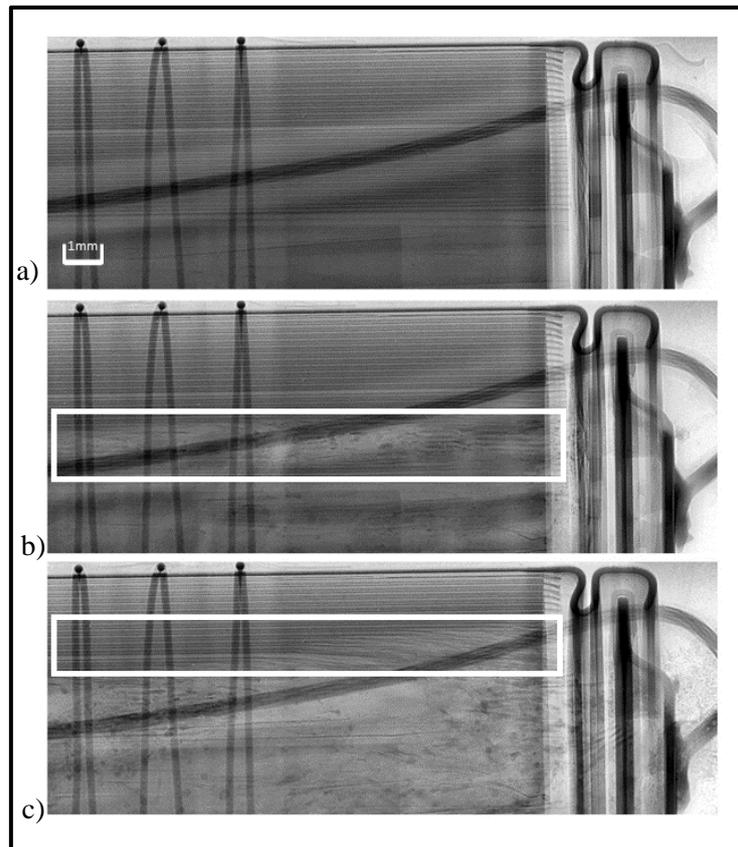


Figure 59 : ESSAI 2 - Imagerie aux rayons X de différentes étapes de l'emballement thermique d'une cellule LGHG2 à SOC 100 % - les encadrés blancs correspondent à des zones de « réaction » de la matière active de la cellule a) à t_{ini} b) à $t_{ini+165ms}$ c) à $t_{ini+325ms}$ - tiré de [20]

4. Zoom sur la génération des gaz à l'intérieur de la cellule

Lors de l'expérience précédente (ESSAI 2), l'accent a été mis sur la genèse du jet de matières et la dégradation de la matière active de la cellule. L'imagerie aux rayons X a permis l'observation de la désintégration des électrodes, la production d'amas de particules et de poches de gaz. Grâce au capteur de gaz dans le montage, la pression générée par l'emballement thermique a été mesurée à l'extérieur de la cellule dans un volume fermé ; elle fait suite à l'ouverture de l'évent.

Dans cette deuxième partie de chapitre (ESSAI 3 ci-après), je m'intéresse plus spécifiquement à la génération de gaz dans la cellule, dès le début de l'abus thermique.

a. Capteur de pression interne et préparation de la cellule

Un capteur de pression a été placé directement sur la cellule (Figure 60) ; il permet une mesure fine de la pression des gaz dans la cellule. Cette méthode a déjà été éprouvée lors d'une agression électrique sur une cellule LGHG2 (cf. ESSAIS 1 ; chapitre II). Dans l'expérience présentée ci-après, une agression thermique de la cellule a été retenue.

Un capteur de pression de 25 bars est positionné sur une cellule LGHG2 (voir protocole dans le chapitre II), préalablement chargée à SOC 100%. Un fil chauffant est bobiné autour de la cellule (Figure 60). Ce fil est relié à une alimentation, permettant la régulation de l'agression thermique, grâce à deux thermocouples de type K placés sur la cellule. Les fils sur les bornes positives et négatives de la cellule sont soudés à l'étain afin de permettre la mesure de la tension de la cellule. Toutes les mesures par les différents capteurs sont centralisées et enregistrées avec la carte d'acquisition Yoko. La tension de la cellule et les températures à la surface de cette dernière sont relevées toutes les 500ms.

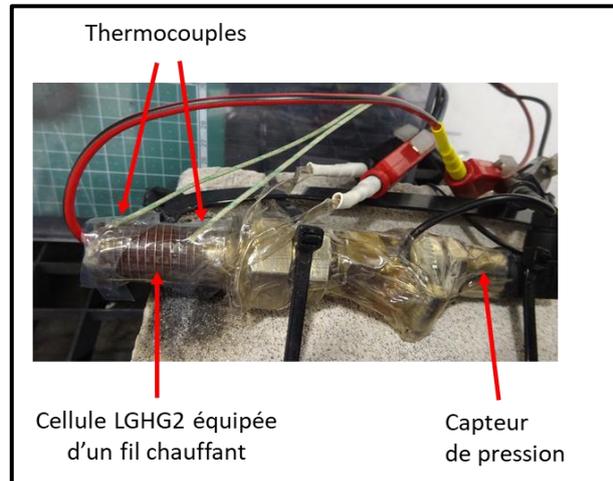


Figure 60 : ESSAI 3 - Cellule LGHG2 équipée de thermocouples, d'un capteur de pression de 25 bars et d'un fil chauffant

La pression est quant à elle enregistrée toutes les 2 ms, afin de suivre avec haute précision les variations lors de l'agression thermique. Pour l'essai, la cellule, ainsi équipée, est placée dans un caisson et fixée à un support, afin d'éviter tout recul de la cellule lors de l'emballement thermique. L'emballement thermique est visualisé grâce une caméra HD.

b. Mesures de la pression interne lors de l'agression thermique

La cellule LGHG2 est abusée thermiquement avec une rampe de chauffe de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les mesures de pression interne (pression liée à des réactions exothermiques générant des gaz) montrent (Figure 61) une très lente production de gaz durant les 500 premières secondes de l'essai. Puis, la pression augmente progressivement. Lorsque la température de surface de la cellule atteint 120°C , le CID s'ouvre, sous l'effet de la pression ; la pression relative est alors de 8,1 bars. L'élévation de la pression interne continue ainsi jusqu'à l'ouverture de l'évènement de la cellule à 12,1 bars ; la température de la cellule est alors de $154,3^{\circ}\text{C}$. La pression mesurée chute alors drastiquement ; les gaz s'échappent par la borne positive. La pression reste faible quelques secondes après cet évènement. Cependant, la caméra HD montre un jet de fumée qui se poursuit sans interruption. La génération de gaz n'est pas observée sur la courbe de pression interne ; elle se poursuit toutefois, l'évènement étant ouvert. Enfin, lorsque la paroi de la cellule approche $165,2^{\circ}\text{C}$, soit la température d'initialisation T_{ini} de l'emballement thermique, un pic de pression à 7,29 bars apparaît simultanément, définissant t_{ini} .

Puis, la pression relative dans la cellule redescend à la fin de l'événement. Ainsi, ce montage a permis, grâce au capteur de pression placé sur la cellule de mesurer et suivre, l'évolution de la pression interne à la cellule, lors d'une agression thermique d'une cellule jusqu'à l'emballement thermique.

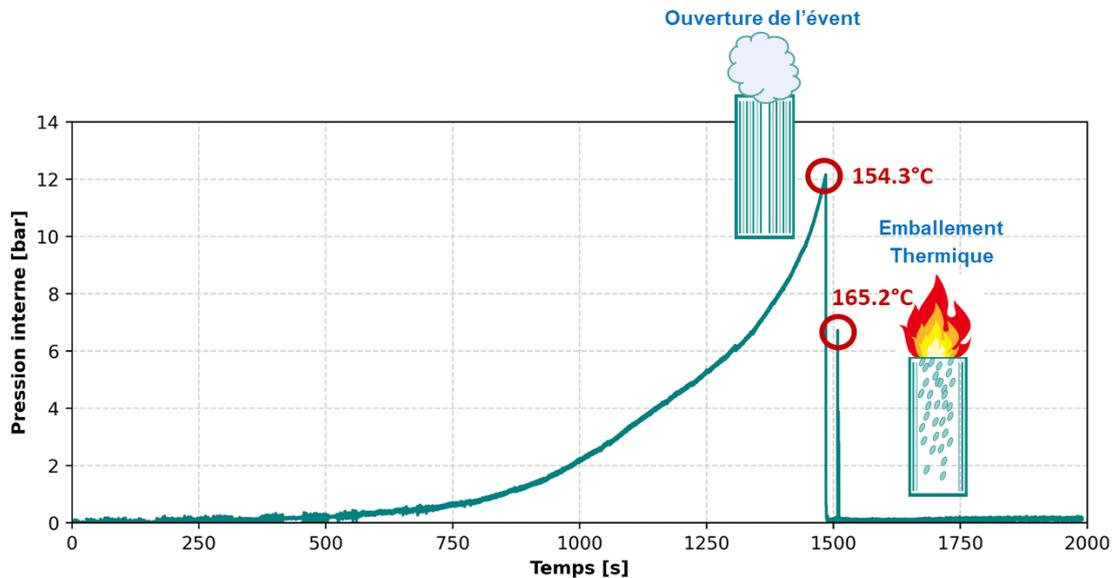


Figure 61 : ESSAI 3 - Evolution de la pression interne d'une cellule LGHG2 durant un essai en surtempérature à 6°C/min

c. Mesures de la pression de gaz interne – comparaison avec les résultats de la littérature par simulation

Plusieurs simulations, issues de modèles multi-physiques, calculent cette pression interne au cours d'essais en surtempérature [18, 14, 21]. Un article récent [17] mentionne des résultats avec des conditions de simulation proches de mes conditions expérimentales. Dans ce test, une cellule 18650 (composée de NMC à la cathode et de graphite à l'anode, d'une masse de 47 g et chargée à SOC 50%), est échauffée avec une rampe de chauffe de 1°C/min. Dans ce modèle, la pression interne est estimée à partir de la composition des gaz générés et de l'équation des gaz parfaits jusqu'à l'ouverture de l'événement. Après cet événement, la pression interne dans la cellule est estimée à partir de la pression de vapeur saturante de DMC et de la pression des gaz. La courbe de pression obtenue par simulation est reportée dans la Figure 62.

Durant les premières minutes, la pression interne augmente légèrement. Puis, elle s'élève ensuite brusquement pendant plusieurs minutes avant d'atteindre le point de rupture de l'événement à 20 bars, correspondant à la calibration de l'événement. Cette surpression dans la cellule est ainsi évacuée. La cellule reste toujours soumise à une élévation de température de 1°C/min. Après quelques minutes à nouveau, la cellule s'emballé thermiquement et un pic de pression de 4,17 bars est calculé. Cette courbe est assez similaire à celle que j'obtiens expérimentalement, à quelques différences près, notamment en termes de maximum de pressions relevées à l'ouverture de l'événement et de l'emballement thermique.

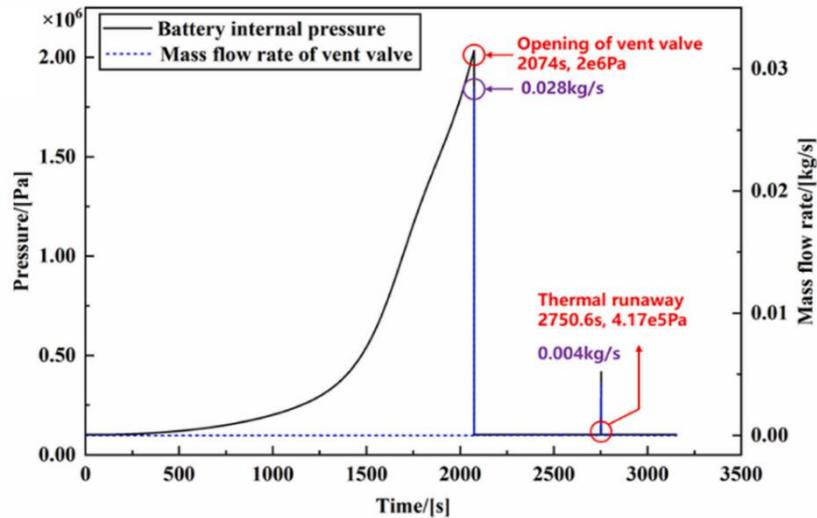


Figure 62 : Estimation de l'évolution de la pression interne, par simulation, d'une cellule lithium-ion et du débit de gaz lors d'une surtempérature - tiré de [17]

D'autres publications [22, 18], avec des modèles proches mais des conditions de simulations différentes, obtiennent également des résultats proches avec des pressions maximales d'ET néanmoins plus faibles (autour de 1,5 bars). Mon essai vient donc conforter les modèles développés dans la littérature. Il serait intéressant toutefois d'utiliser mes résultats expérimentaux, de les dupliquer pour apporter de la robustesse statistique, pour améliorer la précision des résultats et la validation des simulations.

d. Zoom sur la surpression lors de l'emballement thermique

En focalisant sur le second pic de pression (Figure 61 et Figure 63), on peut observer des variations de pression durant l'emballement thermique de la cellule (avec un minimum et maximum respectivement de 0,33 et 7,29 bars). L'ET débute par une forte montée à t_{ini} , puis une diminution soudaine de la pression relative interne. Elle se stabilise après sur une durée de 500ms entre 1 et 2 bars. Des fluctuations sont ensuite relevées jusqu'à la fin du phénomène étudié. La durée de l'emballement thermique de cette cellule lithium-ion est ainsi estimée à 2,8s.

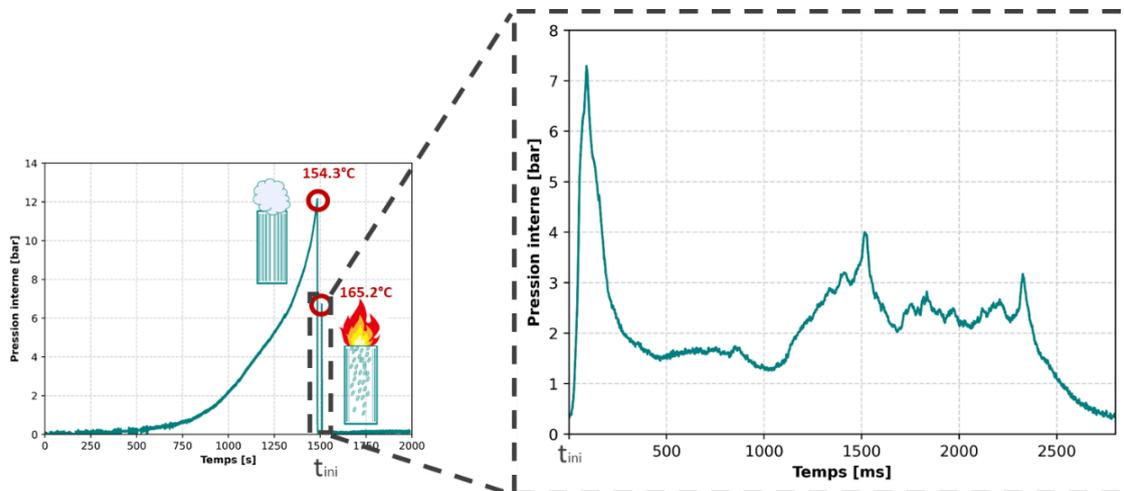


Figure 63 : ESSAI 3 - Variation de la pression interne de la cellule durant l'emballement thermique

Durant toute cette période, des gaz sont produits par les réactions exothermiques rapides dans la cellule, puis éjectés de la cellule par la borne positive. En comparant l'enregistrement vidéo (visualisation du jet à l'extérieur de la cellule) et la mesure de pression interne dans la cellule, j'ai pu remarquer que les pics de pressions relevés correspondaient à de fortes émissions de matière (gaz, flammes et particules) par la borne positive de la cellule. Un parallèle peut être fait avec l'ESSAI 2, où la montée en pression externe, en aval de la cellule, a été reliée directement à la dégradation du bobino dans la cellule.

Dans la suite de ce chapitre, les liens entre la dynamique de génération de gaz observée à l'intérieur de la cellule et l'éjection à l'extérieur seront établis.

5. Evaluation de la dynamique d'éjection des gaz

Les travaux de Cumer [23] ont permis de démontrer qu'à partir de la mesure de pression dans une canalisation, il est possible de déterminer la dynamique de l'écoulement en sortie de celle-ci. Ainsi, il est possible de déterminer la dynamique des gaz éjectés par la borne positive de la cellule, lors de l'emballement thermique. En reprenant cette même méthodologie, nous pouvons calculer la vitesse d'éjection de ces gaz en sortie de la cellule. C'est l'objectif poursuivi ci-après.

a. Hypothèse d'une tuyère à écoulement isentropique

Lors de l'emballement thermique, la pression interne augmente due à la dégradation de la matière. L'évent étant déjà ouvert préalablement (Figure 61), cette surpression est évacuée par 4 orifices (Figure 58) de la cellule LGHG2, situés sur la borne positive. Le gaz traverse donc une section de passage plus petite, avant d'être éjecté dans l'air à pression ambiante $P_{atm} = 1,013 \text{ bar}$.

Ainsi, pour cette étude, une cellule sera considérée comme une chambre à haute pression (P_1), à laquelle est accolée une tuyère à écoulement isentropique (Figure 64). La tuyère étudiée est convergente-divergente. L'écoulement dans cette tuyère est considéré comme isentropique, soit adiabatique (sans échange thermique avec les parois) et réversible, ainsi qu'axisymétrique. Par ailleurs, les gaz sont également considérés comme parfaits (non visqueux) et compressibles.

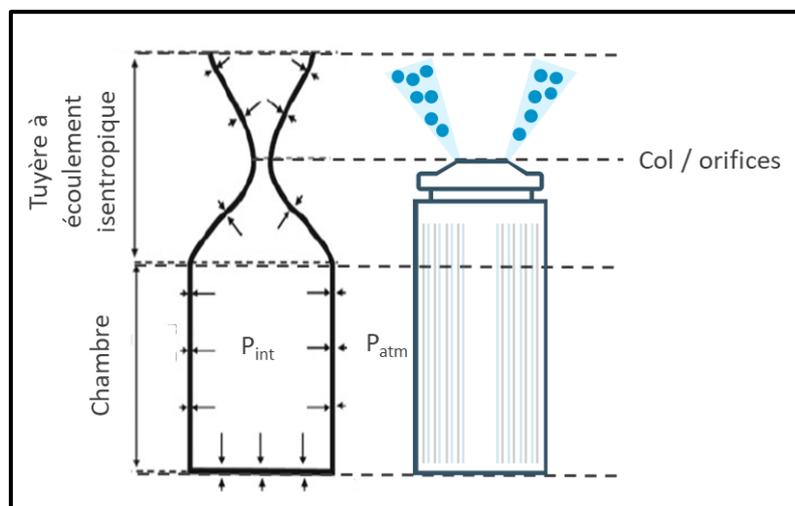


Figure 64 : Représentation schématique d'une cellule lithium-ion par une chambre à haute pression, liée à une tuyère à écoulement isentropique (schéma adapté de la littérature, [41])

La représentation de la cellule en un réservoir et une tuyère va ainsi permettre l'étude et la caractérisation de l'écoulement en amont et en aval du col. Le premier paramètre calculé est le **nombre de Mach** (Ma), afin de déterminer l'état de l'écoulement sur l'ensemble du système étudié. Ce nombre adimensionnel permet d'apprécier la vitesse d'un objet dans un fluide par rapport à la vitesse du son dans ce même fluide, selon sa nature et sa température. Il permet de définir si l'écoulement est subsonique ($Ma < 1$), sonique ($Ma = 1$) ou supersonique ($Ma > 1$). Le nombre de Mach, adimensionnel, est défini par le rapport de la vitesse d'un objet dans un fluide à la vitesse du son. La vitesse du son dépend des paramètres du fluide étudié. Cependant, ce rapport est valable uniquement pour un écoulement incompressible. Une autre formule décrite par la suite, permettra de déterminer le nombre de Mach dans un état compressible.

Dans la tuyère considérée (écoulement compressible), le nombre de Mach varie au cours du déplacement du fluide. Son évolution est décrite dans la Figure 65.

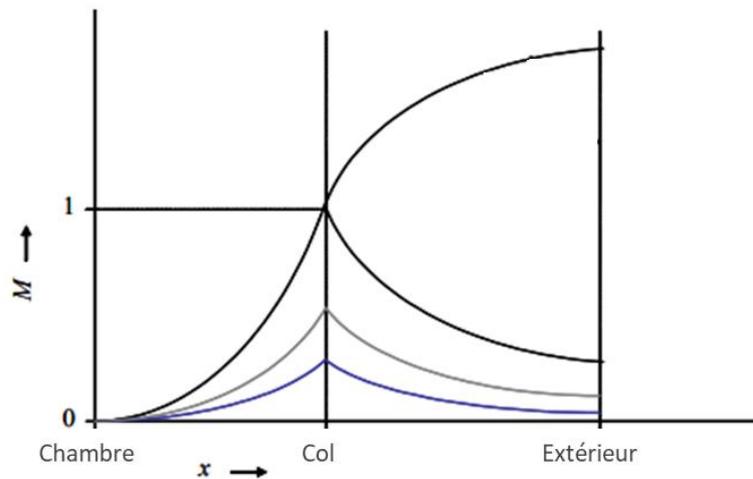


Figure 65 : Evolution du nombre de Mach selon l'emplacement dans la tuyère dans différentes conditions (extrait de la thèse, [42])

Ainsi, dans la chambre, le nombre de Mach augmente jusqu'à atteindre le col. A ce col, si $Ma < 1$, lorsque le fluide est expulsé en dehors de la chambre, le nombre de Mach diminue. L'écoulement est ainsi subsonique à la sortie de la tuyère. A l'inverse, si $Ma=1$, la tuyère est dite amorcée. La vitesse de l'écoulement est considérée comme sonique (vitesse du son) au col. Ainsi, en extérieur, l'écoulement devient soit subsonique ($Ma < 1$), soit supersonique ($Ma > 1$) en sortie. Par ailleurs, on peut observer qu'au col, le nombre de Mach peut prendre des valeurs entre 0 et 1 au maximum.

L'évaluation du nombre de Mach permet ainsi de spécifier l'écoulement en plusieurs points du système étudié.

Kong et al. [18] montrent que l'on peut considérer 4 points/états simultanées, pour l'étude de la dynamique de l'éjection des gaz d'une cellule (Figure 66). Le premier état, à l'intérieur de la cellule, est défini par les conditions de pression P_1 , en bar ($\sim 10^5$ Pa) de masse volumique ρ_1 en kg.m^{-3} , et de température T_1 en K, le deuxième état, au niveau des orifices à P_2, ρ_2, T_2, u_2 , le troisième état, lors de la détente du jet à P_3, ρ_3, T_3, u_3 et enfin le dernier état à pression et température ambiantes $P_{atm}, \rho_{atm}, T_{atm}$.

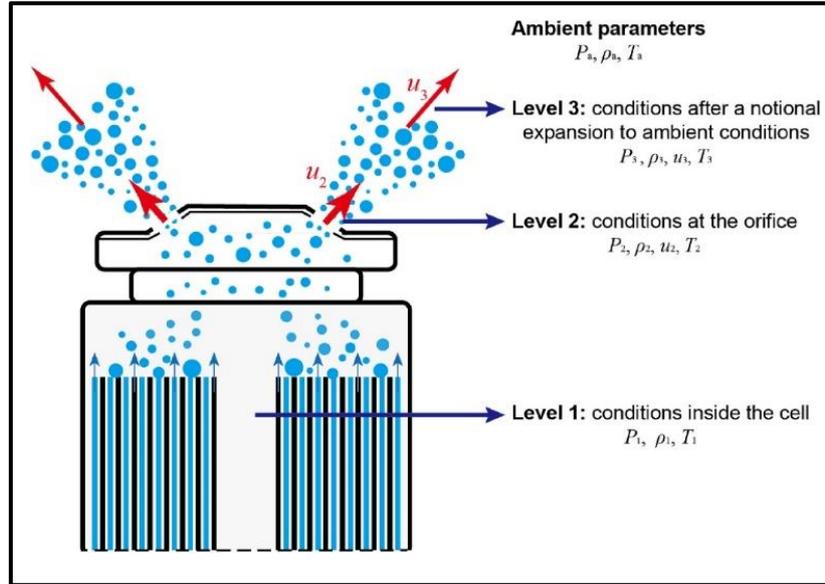


Figure 66 : Schéma du jet de gaz lors de l'emballage thermique – illustration des 4 états de la cellule - tiré de [18]

Ainsi, à partir des conditions des états 1 et 4, il est possible de déterminer d'abord le nombre de Mach au col, puis de déterminer les propriétés physiques des états 2 et 3.

b. Caractérisation du nombre de Mach au col

Se basant sur un ouvrage en mécanique des fluides compressibles [24], plusieurs travaux [23, 18] utilisent la méthode décrite ci-après, afin de calculer le nombre de Mach au col pour déterminer les propriétés thermodynamiques des écoulements en amont et en aval de ce dernier. En ayant connaissance de la pression atmosphérique $P_{atm} = 1,013 \text{ bar}$, et de la pression dans le réservoir P_1 , et du coefficient adiabatique considéré γ , il est possible d'exprimer le nombre de Mach.

$$\frac{P_1}{P_{atm}} = \left(\frac{2}{(\gamma - 1) M_a + 2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad 3.7$$

On peut donc en déduire la relation suivante pour déterminer le nombre de Mach :

$$Ma = \begin{cases} \sqrt{\frac{2}{\gamma - 1} \left[\left(\frac{P_1}{P_{atm}} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} - 1 \right]}, & \text{si } Ma < 1 \\ 1, & \text{si } Ma = 1 \end{cases} \quad 3.8$$

Lorsque l'écoulement devient sonique ($Ma=1$), une onde de choc est formée au col. Une onde de choc est définie par une discontinuité de pression.

c. Caractérisation des paramètres dynamiques selon l'écoulement au col

L'état 2 (Figure 66), aux orifices de la borne positive de la cellule, est défini à partir de l'état 1. Après définition au col de l'écoulement (subsonique ou sonique), il est possible de déterminer la pression P_2 et la température T_2 .

$$P_2 = \begin{cases} P_{atm}, & \text{si } Ma < 1 \\ P_1 \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, & \text{si } Ma = 1 \end{cases} \quad 3.9$$

$$T_2 = \begin{cases} T_1 \left(\frac{P_{atm}}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}}, & \text{si } Ma < 1 \\ T_1 \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right), & \text{si } Ma = 1 \end{cases} \quad 3.10$$

Par la suite, la masse volumique ρ_2 et la vitesse de l'écoulement u_2 en m.s^{-1} peuvent être caractérisées à partir des calculs précédents.

$$\rho_2 = \frac{P_2}{rT_2} \quad 3.11$$

Ici, $r=290 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ représente la constante spécifique du gaz étudié.

$$u_2 = Ma \sqrt{\gamma \frac{P_2}{\rho_2}} \quad 3.12$$

Enfin, à l'aide de toutes ces données, le calcul de la vitesse d'éjection des gaz u_3 à l'état 3 (Figure 66) est réalisable en fonction de l'écoulement au col. Birch et son équipe [25, 26] proposent, à partir de l'équation de Peng-Robinson, issue de mesures expérimentales, la formule de la vitesse u_3 suivante :

$$u_3 = \begin{cases} C_D u_2, & \text{si } Ma < 1 \\ C_D u_2 - C_D \frac{P_{atm} - P_2}{\rho_2 u_2}, & \text{si } Ma = 1 \end{cases} \quad 3.13$$

C_D représente le **coefficient de décharge volumique**, c'est-à-dire l'écart entre la vitesse mesurée à celle qu'aurait le fluide en détente isentropique. Il dépend notamment de la forme des orifices, des changements de direction du fluide, des singularités et de la composition du gaz. Il est présent pour l'état 2, et tient compte du profil de vitesse non uniforme au niveau des orifices. Adimensionnel, le coefficient C_D peut prendre des valeurs entre 0 et 1. $C_D = 1$ définira un écoulement subsonique, avec un profil de vitesse uniforme aux orifices ; on a alors $u_2 = u_3$. A l'inverse, si le profil est non uniforme, u_2 différera de u_3 et C_D sera inférieur à 1. Ce coefficient influe directement sur la détermination des propriétés physiques de l'état 3 [22].

Plusieurs publications et ouvrages utilisent C_D dans leurs calculs pour différentes applications. Une valeur de 0,6 est préconisée par certains pour des cellules 18650 [22, 27, 25, 26]. A partir de simulations, ce coefficient est également estimé à 0,0033 [18] et 0,2 [17]. Ainsi, de grandes variations sont observées dans la littérature. Le coefficient de décharge volumique sera déterminé expérimentalement par la suite dans ce chapitre, dans le cas d'emballage thermique d'une cellule lithium-ion avec la présence de plusieurs orifices.

d. Caractérisation des paramètres dynamiques pour le cas d'étude

A partir des mesures de pression interne absolue P_1 , et de la température $T_1=1098$ K lors de l'essai en surtempérature (ESSAI 3), et du calcul de Ma , P_2 , T_2 , ρ_2 , il a ainsi été possible de déterminer les paramètres dynamiques u_2 et u_3 des états 2 et 3 (Figure 66). Ils sont ainsi calculés tout au long de l'emballement thermique de la cellule LGHG2, et représentés dans la Figure 67. Une hypothèse a été établie pour le coefficient adiabatique γ du mélange de gaz étudié. Une étude précédente [22] a déterminé que γ pouvait prendre comme valeur 1,4. Cette valeur est donc utilisée dans notre cas.

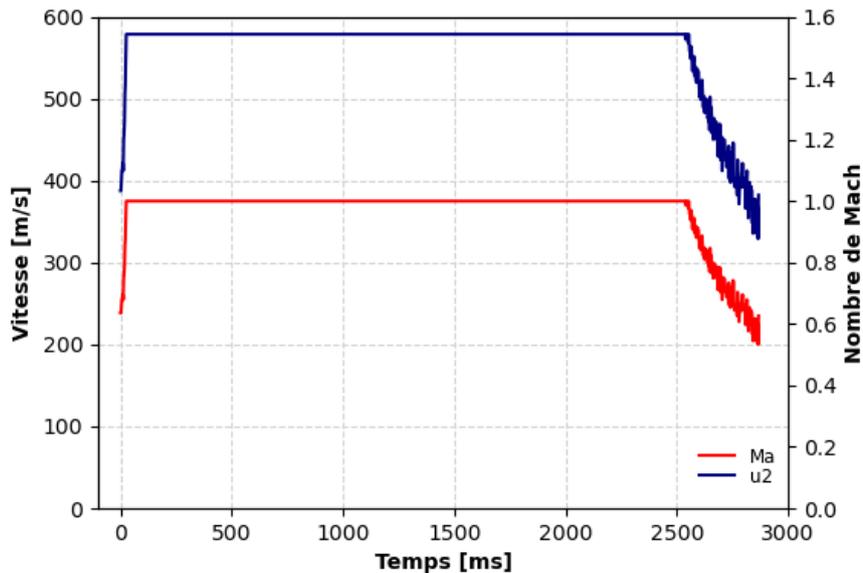


Figure 67 : ESSAI 3 - Vitesse d'écoulement des gaz de l'état 2 et nombre de Mach au cours de l'emballement thermique

Ainsi, le calcul du nombre de Mach a montré que l'écoulement au niveau des orifices de la cellule est subsonique sur une courte période avant de devenir sonique sur la majorité de l'emballement thermique, puis de diminuer en fin d'événement.

La vitesse u_2 , au même endroit, prend ainsi la même allure en plafonnant à 579 m.s^{-1} . Une vitesse sonique locale au col est donc relevée entre 30 ms et 2 546 ms. Cette stagnation/plafonnement est caractéristique d'une **discontinuité de contact**, générée par une onde de choc. Cette discontinuité de contact est une interface entre les fluides considérés (gaz et air atmosphérique) et une onde matérielle qui se déplace à la vitesse du fluide considéré. Une onde de choc est donc formée au col.

Cependant, elle n'est plus présente en sortie de col lors de la détente du jet dans l'état 3 pour u_3 . En effet, des variations de la vitesse u_3 sont ainsi observées en sortie de la cellule (entre 77 et 179 m.s^{-1} ; Figure 68). Cette vitesse est bien inférieure à la vitesse aux orifices de la cellule. Cet écart provient de la détente des gaz qui s'opère dans l'état 3 du fluide, qui commence son homogénéisation vers l'air ambiant (Figure 66).

Pour déterminer cette vitesse u_3 au cours de l'événement redouté, un choix a dû être réalisé pour la valeur du coefficient de décharge volumique C_D . Comme décrit précédemment, plusieurs valeurs sont utilisées pour ce coefficient et adaptées aux simulations dans la littérature. J'ai opté pour un coefficient de 0,2, valeur issue de simulation [17]. Cependant, d'autres travaux expérimentaux, décrits par la suite, permettront de conforter ce choix.

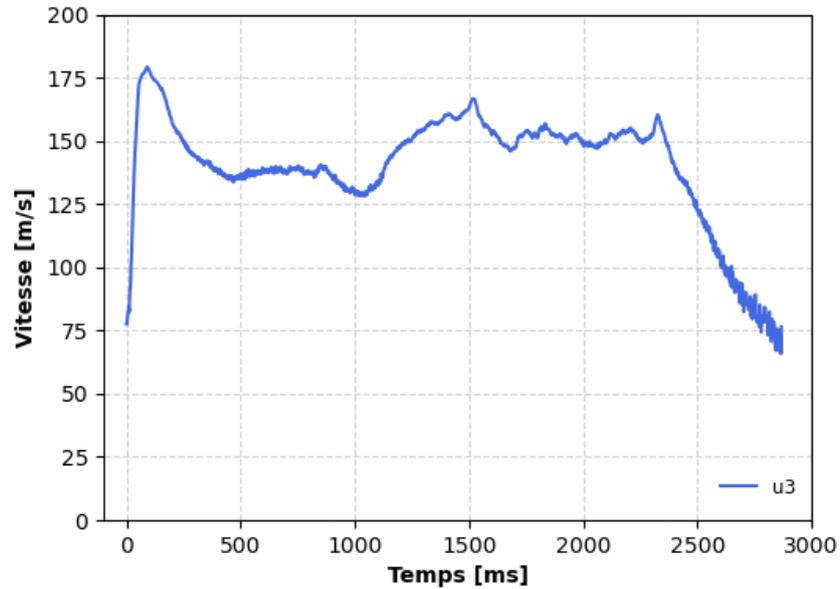


Figure 68 : ESSAI 3 - Etat 3 (lors de la détente du jet) - Estimation de la vitesse d'écoulement u_3 au cours de l'emballement thermique

e. Comparaison entre les vitesses expérimentales obtenues et celles issues de simulations

Ces premiers résultats expérimentaux peuvent être comparés aux résultats issus de simulations. Ainsi, dans des conditions de simulations proches de notre cas d'étude, avec le même C_D , une vitesse des gaz u_3 (pic de $154 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) est calculée [17] en sortie de cellule lors de l'emballement thermique (Figure 69).

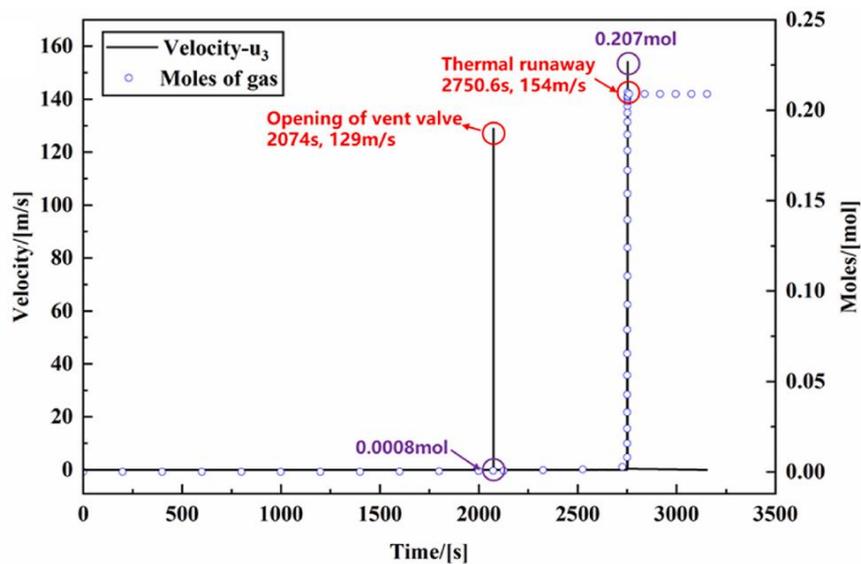


Figure 69 : Résultats de simulation de la vitesse u_3 (Etat 3 ; lors de la détente du jet) - Estimation de la vitesse d'écoulement u_3 au cours de l'emballement thermique à l'ouverture de l'évent et à l'emballement thermique [17]

Il est intéressant de noter que la vitesse d'éjection des gaz lors de l'ouverture de l'évent est aussi calculée. Une onde de choc est également formée au col avec des vitesses maximales en sortie de 129 m.s⁻¹. L'écoulement en sortie de la cellule est ici subsonique, comme dans mon cas d'étude.

Une autre simulation [22], utilisant une cellule de type NMC et chargée à 100% de SOC, atteint une vitesse u_2 en pic de 162 m.s⁻¹. Cette donnée est éloignée des vitesses u_2 calculées dans ce chapitre. La différence provient de la pression relative estimée à l'ET, qui est de 1 bar (contre 7 bars dans mon essai). Dans ce cas précis, le nombre de Mach est relativement faible au col et atteint 0,279 durant l'emballement. Cela explique l'écart des vitesses observées.

Une dernière publication [18] montre l'évolution de la vitesse u_2 calculée en fonction de l'état de charge (SOC) d'une cellule NCA. Les résultats de cette simulation montrent que la vitesse u_2 augmente en fonction du SOC. Ainsi, plus l'état de charge sera élevé et plus la possibilité qu'une onde de choc se forme au col est envisageable. Il serait intéressant dans le futur de comparer les vitesses u_3 en sortie de cellule en fonction du SOC et d'observer si l'expérimentation valide cette simulation. Il reste à noter que ces modèles ne prennent pas en compte l'aspect diphasique (gaz et particules) du jet de matière.

A partir d'une méthode de calcul développée dans la littérature, la mesure de pression interne a permis de déterminer la dynamique des gaz en sortie de cellules lors de l'emballement thermique. Pour résumer, une onde de choc (Ma=1) s'est formée au niveau des orifices de la cellule. La vitesse locale u_2 est donc sonique et des discontinuités de contacts apparaissent à cette interface. Avec ces données, la vitesse u_3 en sortie de cellule a pu être établie. Durant 2,8 secondes, la vitesses u_3 varie entre zéro et plus d'une centaine de mètres par seconde. Ces vitesses calculées sont proches des valeurs de simulations rapportées dans la littérature. On remarquera également un fort ralentissement entre la vitesse u_2 et u_3 .

Par ailleurs, des vitesses u_3 ont été mesurées expérimentalement dans la littérature par tube Pitot [14, 15] en sortie de cellule prismatique, à 4 cm de l'évent. Ces mesures montrent des dynamiques d'éjection des gaz plus faibles. La vitesse oscille ainsi entre 0 et 40 m.s⁻¹. Cet écart avec notre cas d'étude s'explique par des conditions de tests différentes. Une cellule prismatique possède des orifices plus grands que ceux des cellules 18650. La vitesse mesurée est donc de ce fait plus faible. Il faut également prendre en compte que la mesure par tube de Pitot est difficile à réaliser. En effet, lors de l'emballement thermique, l'éjection des gaz prend l'aspect d'un cône (Figure 64). La position du tube n'assure donc pas nécessairement une mesure représentative de la vitesse. Une dernière publication [28] mentionne que le mode de surtempérature appliquée sur une cellule prismatique influe sur la vitesse d'éjection des gaz. La position du système de chauffage sur cette dernière impacte également la vélocité du jet lors de l'emballement thermique (le nôtre étant homogène). Par conséquent, ces différentes publications montrent qu'il est difficile d'estimer a priori finement la vitesse des gaz éjectés et que celle-ci peut varier selon plusieurs paramètres, tels que la composition des cellules, leur forme ou le mode abusif choisi.

Le montage expérimental (capteur de pression interne), développé au cours de ma thèse, et la méthodologie de calcul, permettent ainsi de déterminer cette vitesse de manière indirecte. Cette nouvelle méthodologie de mesure pourra être utilisée et appliquée pour différents cas d'étude, afin d'évaluer la dynamique du jet de gaz d'une cellule et ainsi aider au développement d'évent ou de formes d'orifices, afin de limiter les risques de surpression dans la cellule induisant un éclatement du godet malgré la présence de certains événements.

L'étude de la dynamique des gaz est importante dans l'étude de la propagation de l'emballage thermique dans un module de batterie lithium-ion. Ce jet de gaz, à haute température, apporte une quantité d'énergie thermique non négligeable aux cellules adjacentes. L'analyse de la dynamique des gaz permet de mieux connaître et évaluer les risques de propagation par convection et constitue les données d'entrée essentielles à de futures simulations. Cependant, dans l'étude de la dynamique de ce jet de matière, durant l'emballage thermique, une composante n'a pas encore été étudiée : les particules. Porteuses d'une énergie thermique conséquente, un examen poussé de leur vitesse permettra dans la suite de ce chapitre de compléter l'analyse de cette dynamique.

6. Etude de la dynamique d'éjection des particules dans la littérature

Peu de publications [17, 2] prennent en compte la dynamique d'éjection des particules dans l'analyse du jet de matières. Souvent, seule la dynamique des gaz est étudiée. Ainsi, cette partie va se concentrer spécifiquement sur la dynamique d'éjection des particules et la comparer à celle des gaz obtenus précédemment.

a. Intérêt de l'étude de la dynamique d'éjection des particules

Lors de l'emballage thermique, une cellule lithium-ion de type 18650 peut perdre entre 10 % et 46 % de sa masse [6, 29, 30]. Celle-ci peut être éjectée sous forme de particules ou de gaz. Plusieurs études [17, 6] mesurent la part de particules éjectées dans la composition du jet ; cette proportion se situe entre 29 % et 64,9 %. En complément, d'autres travaux [31, 32, 1] montrent que plus le SOC de la cellule est élevé, plus le pourcentage de particules présentes dans le jet de matière est important. Ainsi, une part significative de l'éjecta se trouve sous forme de particules solides. Evacuées par le jet de matières lors de l'ET, les particules peuvent se déposer sur des cellules adjacentes dans un module de batterie. Ces particules incandescentes peuvent apporter une quantité d'énergie thermique non négligeable, en plus des gaz chauds et des flammes.

Deux simulations issues d'un même article (l'une prenant en compte la présence de particules, l'autre non), permettent de conclure que les particules apportent un flux thermique par radiation multiplié par 4,29, et par convection par 1,76 [17]. Ainsi, les particules incandescentes participent fondamentalement au risque de propagation de l'emballage thermique.

Je vais donc par la suite chercher à comparer la dynamique d'éjection des gaz et des particules afin d'apporter une meilleure compréhension du phénomène d'éjection de matières.

b. Visualisation des particules et mesures de vitesse dans la littérature

Dans la littérature, il existe plusieurs méthodes d'observation des particules. Une première, la **méthode de Schlieren** (ou strioscopie) a été utilisée pour observer le jet de gaz et de particules lors de l'ouverture de l'évent et de l'emballage thermique de cellules 18650 [33, 3]. Cette technique d'ombrographie est basée sur la déviation de rayons lumineux par l'écoulement. Il est ainsi possible de visualiser et détecter des variations dans le fluide, par l'absence de luminosité en des points précis [34]. Cette méthode permet ainsi à la fois d'observer l'écoulement par les orifices de la cellule (gaz et particules ; Figure 70), mais également les ondes de pression formées lorsque la vitesse de l'écoulement atteint la vitesse du son au col [35].

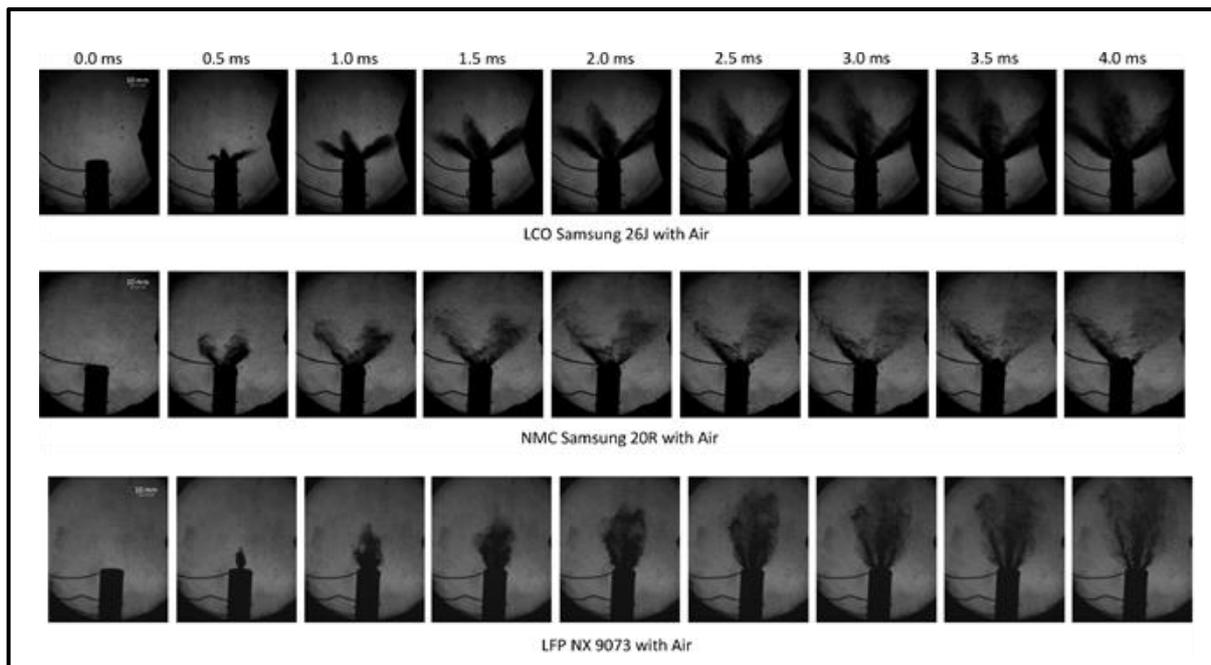


Figure 70 : Imagerie par technique de Schlieren de différentes cellules 18650 lors de l'ouverture de l'évent - tiré de [3]

Cependant, des limites existent pour ce type d'expérimentation. Cette méthode d'imagerie est très sensible à l'opacité du fluide étudié [35]. La présence de gaz en grande quantité nuit à l'observation et à l'étude lors de l'emballage thermique.

La **radiographie rapide aux rayons X** permet également d'observer l'éjection des particules [20]. Cependant, le champ de vue, comme décrit précédemment, est restreint et ne permet pas une détection et une mesure fine des vitesses de particules.

En mécanique des fluides, et notamment pour l'étude d'aérodynamisme en soufflerie, une dernière méthode est particulièrement répandue pour mesurer la vitesse d'un fluide à partir de particules : la **vélocimétrie par images de particules** (PIV). Cette technique d'imagerie permet la mesure de champs de vecteur de vitesse bidimensionnel [36]. Cette mesure repose sur l'étude de deux images successives dans un même plan de l'écoulement.

Le fluide étudié est ensemencé par de fortes concentration de particules (traceurs). Leurs positions et déplacements sont évalués à deux temps distincts. La vitesse peut ainsi être calculée (rapport entre le déplacement des particules et le temps). Une source lumineuse laser traverse le fluide. On observe à la caméra l'écoulement par le déplacement des particules (Figure 71). Ainsi, en suivant le déplacement de ces amas de particules, il est possible de déterminer le champ des vitesses de l'écoulement par post-traitement d'images.

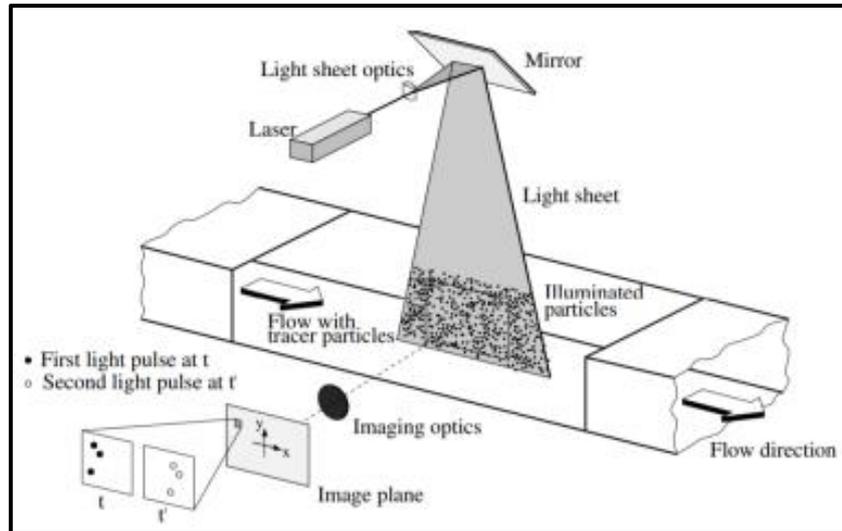


Figure 71 : Principe de l'imagerie par PIV (Vélocimétrie par images de particules) - tiré de [43]

Dans un écoulement à faibles concentrations de particules, une autre technique de chronophotographie est mobilisée pour l'estimation des vitesses de particules : la **vélocimétrie par suivi de particules (PTV)**. Elle permet également d'observer la trajectoire des particules sur de longues périodes [37]. Le protocole expérimental reste le même que pour la méthode PIV.

Cette méthode a été utilisée par Zou et son équipe afin de déterminer en quelques points les vitesses des particules éjectées d'une cellule prismatique. Des vitesses entre 5 et 15 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ont été mesurées.

c. Vélocimétrie par suivi de particules : limites

Une étude approfondie sur les erreurs d'estimations des vitesses par PTV a été menée [38]. Deux types d'erreurs ont ainsi pu être mis à jour. La première vient du fait que l'on ne prend pas en compte les phénomènes d'accélération ou de décélération des particules. Il est couramment considéré que la vitesse est constante entre chaque image successive. La deuxième erreur provient de l'estimation de la position de la particule (au pixel près). Par conséquent, une mesure approximative entraînera des conséquences sur la valeur de la vitesse estimée.

Ces chercheurs ont par ailleurs montré que l'erreur totale provenait principalement de l'incertitude sur la position des particules pour des intervalles entre images très courts. A l'inverse, pour des intervalles plus longs, l'incertitude sur l'accélération des particules prime. Cependant, en augmentant la fréquence d'acquisition de la caméra, il est possible de diminuer cette source d'erreur. Ainsi, avec la technologie actuelle (haute fréquence d'acquisition), l'incertitude sur la position des particules est largement diminuée.

Ainsi, grâce à l'imagerie à caméra rapide, il est possible d'estimer une vitesse locale des particules éjectées de la cellule durant l'emballage thermique. Cette méthode a donc été choisie pour déterminer la dynamique d'éjection des particules. Par observation à proximité immédiate de la cellule, le déplacement des particules ($d_{i+1} - d_i$) entre chaque image peut être mesuré $t_{i+1} - t_i$. Quelques points (n) concernant une même particule seront considérés pour diminuer les incertitudes de mesures de vitesse à proximité du col :

$$\bar{u}_{3-particules} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{d_{i+1} - d_i}{t_{i+1} - t_i}}{n} \quad 3.14$$

Les points de suivi de particules considérés sont au centre de la cellule.

Cette équation sera utilisée par la suite, pour mesurer par méthode PTV, la vitesse $\bar{u}_{3-particules}$ à la fois des particules mais aussi des gaz enflammés éjectés de la cellule durant l'ET de l'ESSAI 3.

7. Caractérisation des vitesses de particules et du coefficient de décharge volumique dans mon cas d'étude

A partir de la méthode PTV (vélocimétrie par suivi de particules), il est possible de déterminer la dynamique d'éjection des particules lors d'essais d'emballage thermique à l'aide de caméras rapides. Ces vitesses seront comparées à celles des gaz, obtenues auparavant dans le même ESSAI 3.

a. Dispositif expérimental

Pour capter les images d'un emballage thermique et mesurer la vitesse des particules, une caméra rapide (Figure 72) FASTCAM SA5 de la marque Photron a été utilisée lors de l'abus thermique de la cellule LGHG2 (ESSAI 3). Elle est placée à 90 cm de la cellule et est configurée pour une résolution de 1 024x512 pixels. Elle enregistre 6 000 images par seconde. Le déclenchement de l'enregistrement est manuel et s'effectue avec le logiciel d'interface avec la caméra PFV3 (Photron Fastcam Viewer). La durée d'enregistrement dépend étroitement des réglages de la caméra (résolution, temps d'obturation, nombre d'images par seconde). Pour une bonne visualisation de l'emballage thermique, l'enregistrement est lancé 5s avant l'ET et se poursuit 5 s après ; ainsi l'enregistrement a une durée totale de 10 s.

La caméra rapide est alignée sur la cellule. Un focus est fait au niveau de la borne positive de la cellule ; la prise de vue cible les orifices, limitant ainsi les effets d'angle pour la mesure de la vitesse des particules.

Par ailleurs, deux spots lumineux LED sont ajoutés. Ils permettent un meilleur contraste lors de l'enregistrement et par conséquent de mieux identifier les particules. Ils sont dirigés en aval de la borne positive de la cellule, pour éclairer le jet de matière lors de l'emballement thermique. Enfin, comme décrit précédemment, une caméra HD de la marque HIKVisionGenerik est également présente afin de suivre les événements de la salle de contrôle.

La cellule LGHG2, chargée à SOC 100%, est placée dans un grand caisson et attachée à ce dernier afin d'éviter tout mouvement de la cellule lors de l'enregistrement. Elle est équipée d'un capteur de pression interne, d'un thermocouple et d'un fil chauffant ; la cellule subit une rampe de chauffe de 6°C/min (Figure 60). La tension de la cellule est également mesurée durant le test.

Il faut préciser que l'enregistrement visuel par la caméra rapide a été réalisé sur l'ESSAI 3 ; les résultats ci-dessous correspondent donc à cet essai.



Figure 72 : ESSAI 3 - Photographie des instruments de prise de vue (caméra rapide, HD et spot LED) pour imager l'emballement thermique

Des essais préalables ont été nécessaires afin d'optimiser la qualité d'image et d'observer au mieux l'éjection de la matière lors de l'ET, afin d'analyser sa dynamique propre.

b. Observation générale du phénomène d'éjection de matières lors de l'emballement thermique

Au fil de la montée en température, la pression interne augmente dans la cellule (Figure 61) jusqu'à l'ouverture de l'événement. Une projection de gaz et d'électrolyte s'opère alors. L'abus thermique se poursuivant, des fumées sont émises en continu jusqu'à l'emballement thermique à t_{ini} , défini par la montée simultanée de la température de la cellule et de la pression interne. A cet instant, un pic de pression interne apparaît et est corrélé à une observation de jet de matières (gaz, flammes et particules) captée par la caméra rapide.

Lors des premières millisecondes de l'événement, quelques particules incandescentes sont éjectées par les 4 orifices de la borne positive (Figure 73.a). Puis, plusieurs salves de particules apparaissent, suivies par des jets de flammes (Figure 73.b). Du fait de l'intensité lumineuse des particules, il est difficile de dissocier les flammes des particules, particulièrement lors de fortes concentrations (Figure 73.c). Cependant, après quelques dizaines de millisecondes, on observe une forte éjection de particules, simultanément à la production d'une plus grande flamme (Figure 73.d). Cette éjection de matière d'une forte intensité continue jusqu'à atteindre le pic de pression dans la cellule à 91ms (Figure 63). A partir de là, on observe moins de particules incandescentes éjectées. Après une demi-seconde, le jet s'amenuise encore ; on observe encore quelques particules éjectées (Figure 73.e).

Après ce creux d'intensité et de pression, tous deux repartent fortement à la hausse 1,3 secondes environ après le début de l'emballement thermique. Plusieurs éjections de différentes intensités lumineuses et dynamiques se succèdent par la suite jusqu'à la fin de l'ET (Figure 73.f).

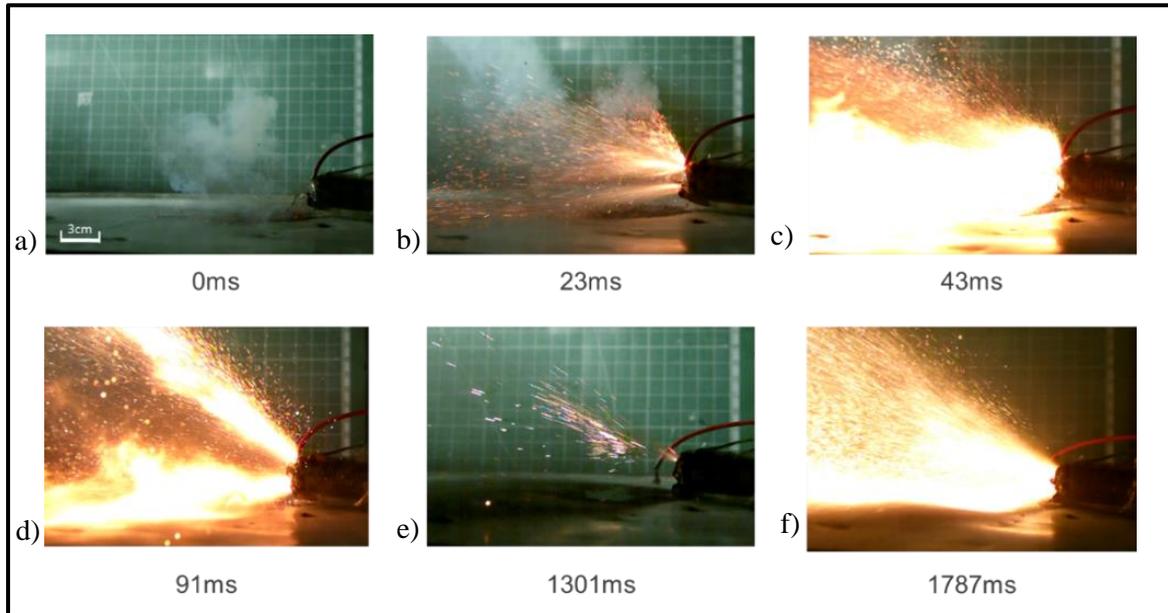


Figure 73 : ESSAI 3 - Images des différentes étapes de l'emballement thermique d'une cellule LGHG2 par le prisme de l'éjection des gaz, des particules et des flammes à partir de t_{ini}

c. Analyse du phénomène d'éjection de particules

L'analyse visuelle de la dynamique d'éjection des particules permet d'observer plusieurs phénomènes, notamment le ralentissement de la vitesse d'éjection des particules quelques centimètres après la sortie de la cellule. Celles-ci sont propulsées en passant par la borne positive ; elles sont ensuite soumises au frottement de l'air, qui induit leur décélération.

Les particules se répartissent dans les 4 cônes d'éjection (Figure 74.a – ESSAI 3), orientés par les 4 orifices de la cellule. Ces cônes prennent des formes et des orientations différentes au cours de l'ET selon la dynamique du jet (Figure 74.b et c). Lorsque moins de matière est éjectée, il arrive que certains orifices n'éjectent plus de particules ; par ailleurs, l'angle du cône d'éjection semble se resserrer. A l'inverse, face à une éjection importante de matières, l'angle d'éjection s'agrandit.

Remarques : Certaines particules ne sont pas observables du fait de leur angle d'éjection par rapport à la caméra. De plus, selon l'angle de projection, certaines paraissent avoir une vitesse sensiblement plus lente. Les particules venant en direction de la caméra ont par exemple une forme large et ronde et une vitesse très ralentie. Cela s'explique par le fait que les particules ne sont plus dans le plan focal de la lentille de la caméra ; elles deviennent floues (Figure 74.d). Ce phénomène est appelé l'effet Bokeh dans le domaine de la photographie et de la vidéo.

D'autre part, certaines particules changent de trajectoire lorsqu'elles s'entrechoquent. Différentes tailles et formes de particules sont ainsi observées à l'image.

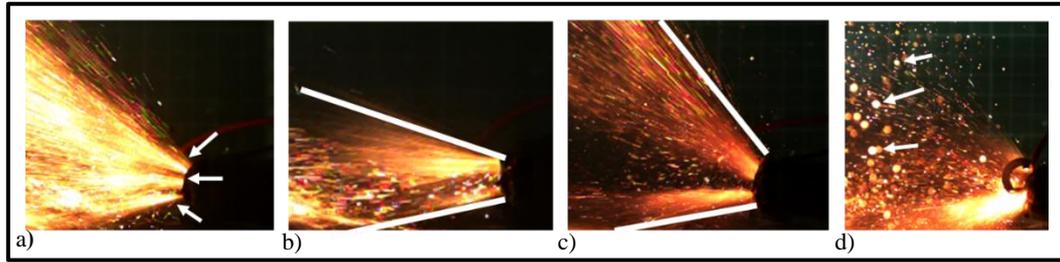


Figure 74 : ESSAI 3 - Images captées par caméra rapide durant l'emballement thermique de la cellule LGHG2
a) 4 cônes d'éjection (un en arrière-plan) b) angle d'éjection aigu c) cône d'éjection plus élevé d) effet Bokeh

d. Analyse du phénomène de génération des gaz enflammés

Concernant le comportement des flammes, des problématiques semblables sont observées. Elles se propagent par les 4 cônes et prennent des orientations variables au cours de l'emballement thermique. Des **flammes de diffusion turbulente** apparaissent lorsque le mélange de gaz chaud éjecté par la cellule rentre en contact avec l'oxygène dans l'air frais ambiant.

Ces flammes apparaissent lors de la combustion des gaz éjectés hors de la cellule. En observant particulièrement la phase de décroissance des flammes, lorsque les flammes disparaissent, des particules incandescentes apparaissent (Figure 75). Les flammes présentes comportent ainsi des particules en leur sein. Ces particules semblent avoir la même dynamique d'éjection que les flammes.

Ainsi, une hypothèse peut être faite sur la vitesse des particules présentes dans la flamme : la vitesse des flammes est identique à la vitesse des particules associées. Par mesure PTV, cette vitesse pourra être estimée.

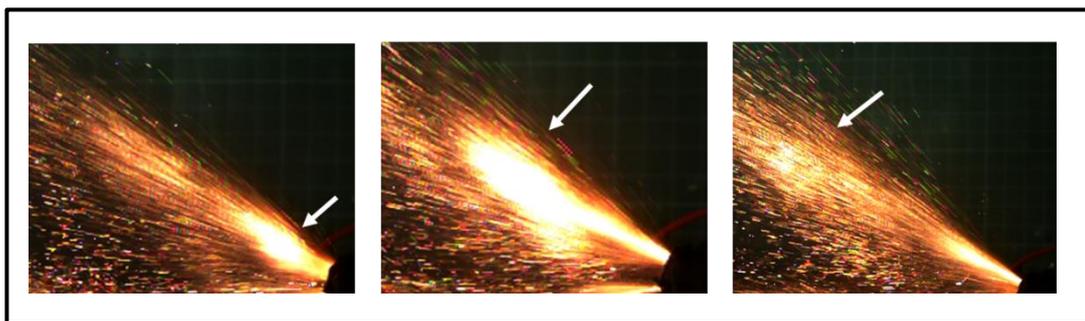


Figure 75 : ESSAI 3 - Phase de croissance et décroissance d'une flamme générée par l'emballement thermique d'une cellule LGHG2 avec apparition des particules

e. Mesures des vitesses de particules et gaz enflammés par PTV (vélocimétrie par suivi de particules)

A partir des images captées par la caméra et le logiciel PFV4, qui permet de mesurer les distances parcourues par les gaz enflammés et les particules, entre 2 images successives. Ainsi, le diamètre de la cellule (18mm) a été pris comme référence pour étalonner les mesures sur les images. Chaque milliseconde, 6 images sont ainsi enregistrées. Le centre des particules est pris pour référence du déplacement. Pour le déplacement de gaz enflammés, le front (à l'avant) du gaz enflammé est considéré.

Des vitesses d'éjection ont été mesurées par métrologie optique. Des mesures de vitesses de particules et de flammes ont été relevées (Figure 76) et estimées avec la méthode de calcul de l'équation 3.14. Seules les vitesses observées les plus rapides ont été prises en considération lors de la mesure afin de limiter l'impact du ralentissement des particules dû au frottement de l'air sur la vitesse.

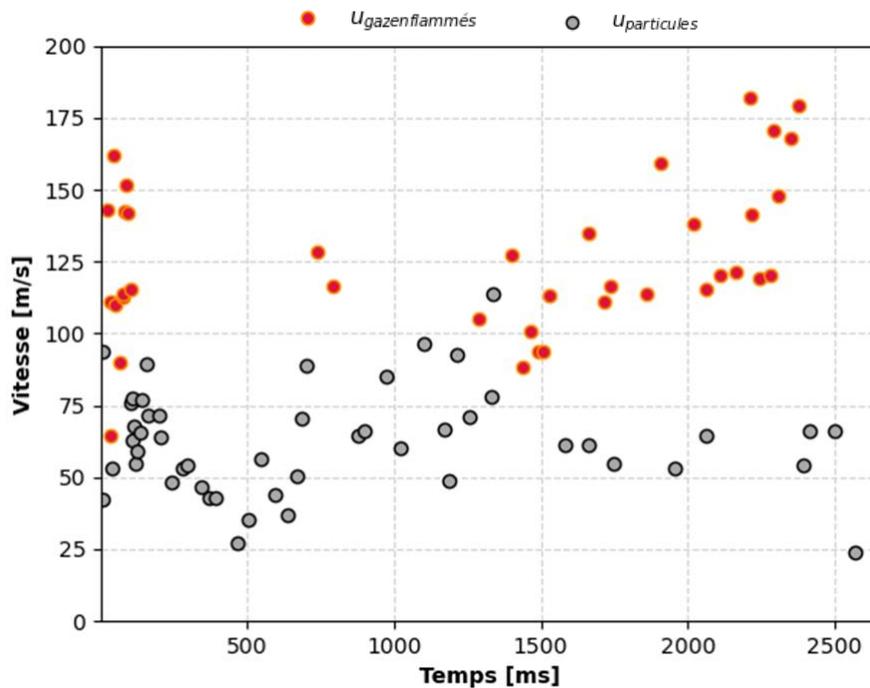


Figure 76 : ESSAI 3 - Vitesses d'éjection des particules et des gaz enflammés au cours de l'emballement thermique - Mesures par PTV

De façon générale, les vitesses des gaz enflammés sont supérieures aux vitesses de particules (hors flammes) ; elles atteignent 182 m.s^{-1} . Notons également que le gaz éjecté n'est pas généré de façon continue. L'éjection de particules est davantage « continue ». Par ailleurs, les vitesses des gaz enflammés et des particules peuvent être très variables au cours de l'évènement.

Dès les premiers instants de l'emballement thermique, des fortes vitesses de particules éjectées sont observées. Dans un même temps, les vitesses d'éjection des gaz enflammés, sont élevées. Puis les vitesses diminuent peu avant 500 ms. Après 500ms, les particules éjectées accélèrent et varient puis oscillent entre 50 et 75 m.s^{-1} au-delà de 1 500 ms jusqu'à la fin de l'évènement. A l'inverse, les vitesses des gaz mesurées semblent plutôt accélérer.

Les vitesses d'éjection des gaz, contenant des particules, semblent avoir la même allure que les vitesses calculées sur la Figure 69 (simulation de la vitesse u_3), avec un premier pic de vitesse, suivi d'un plateau. En superposant, les valeurs de vitesses (calculées et mesurées), ces vitesses par deux méthodes de mesures seront comparées dans le paragraphe suivant.

f. Couplage de la vitesse des particules à la vitesse d'éjection des gaz ; calcul du coefficient de décharge volumique

L'évolution de la vitesse des gaz estimée à partir de la mesure de pression interne est superposée à la mesure des vitesses de particules (cf. Figure 77). Les mesures de vitesse d'éjection des gaz enflammés par PTV semblent proches des vitesses de gaz calculées u_3 . Les vitesses mesurées à partir de la caméra rapide pourraient donc ainsi être assimilées aux vitesses d'éjection des gaz.

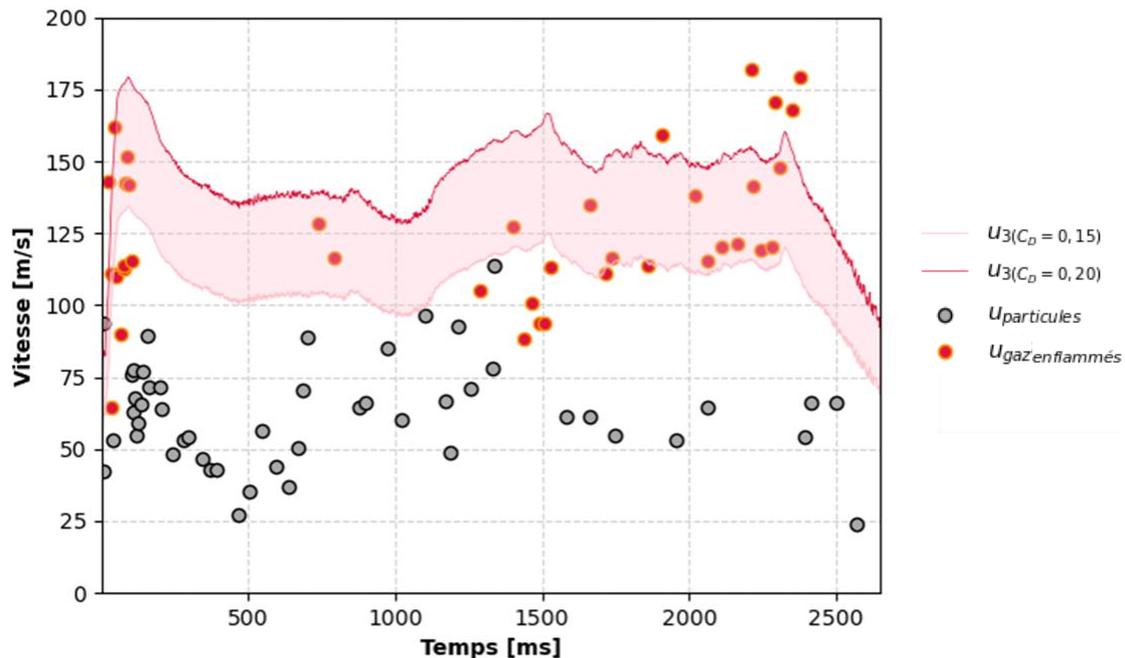


Figure 77 : ESSAI 3 - Couplage entre les mesures de vitesses des gaz et les vitesses des particules

Cependant, dans la méthode calculatoire, une hypothèse a été émise sur le coefficient de décharge volumique ($C_D = 0,2$). En confrontant ces deux techniques, je propose donc ici d'évaluer ce coefficient expérimentalement. Ainsi, en faisant varier C_D tout en tenant compte des vitesses de particules, j'estime que C_D pourrait prendre une valeur entre 0,15 et 0,2. Dans la littérature, seulement une publication à partir de simulation numérique a établi [17] une valeur semblable. D'autres valeurs sont également préconisées par différents travaux numériques [22, 25], cependant aucune valeur expérimentale n'a encore pu corroborer ces hypothèses. Je propose ainsi, pour la première fois, une première estimation expérimentale de ce coefficient, essentiel dans le calcul de la vitesse d'éjection des gaz.

D'autre part, comme décrit précédemment, les vitesses de flammes mesurées varient au cours de l'emballement thermique, en lien avec le frottement au niveau des orifices. Or C_D dépend de ce paramètre de frottement. Ainsi, l'imagerie par caméra rapide permet d'observer que le coefficient varie au cours du temps de l'essai. C'est pourquoi, afin de simplifier l'évaluation de la vitesse d'éjection des gaz, j'ai choisi d'encadrer la valeur C_D plutôt que de retenir une seule valeur. Cet encadrement permet ainsi une première évaluation de l'ordre de grandeur des vitesses d'éjection de gaz par une approche expérimentale.

8. Conclusions et perspectives

Pour poursuivre l'étude du risque de propagation de l'emballement thermique, je me suis focalisée dans ce chapitre sur la caractérisation de l'emballement thermique de la cellule gâchette en cherchant à corréliser son état mécanique de pression interne à la dynamique de l'éjection de matières (gaz et particules). Pour cela, une étude *in situ* par radiographie aux rayons X à l'ESRF a d'abord été réalisée afin d'étudier le phénomène générateur de ce jet : la dégradation rapide de la matière dans la cellule (ESSAI 2). Grâce au développement d'un nouveau montage expérimental (système fermé), j'ai pu établir un lien direct entre la dynamique de dégradation interne observée de la cellule et le débit volumique de gaz éjecté, pour la première fois dans la littérature à ma connaissance.

Par ailleurs, le capteur de pression interne fixé directement sur la cellule LGHG2 a également été mis en œuvre dans ce chapitre. Un suivi de la mesure de pression interne de la cellule a pu être réalisé durant un essai en surtempérature (ESSAI 3). Une ouverture de l'évent à 12 bars est tout à fait dans l'ordre de grandeur attendu ; ce résultat valide l'approche mise en œuvre.

Ce capteur de pression interne a également permis de mesurer la pression relative générée lors de l'emballement thermique. Un pic de pression, dû aux réactions exothermiques *in situ* a été observé lors de cet événement. A partir de cette mesure, la vitesse d'éjection des gaz en sortie de cellule a été évaluée et comparée à des résultats de simulation issus de la littérature. Ces différents résultats apparaissent cohérents.

Lors de ce même essai, à l'aide d'une caméra rapide dans le domaine du visible, j'ai également pu observer et mesurer la vitesse d'éjection des particules en sortie de cellule. A partir des vitesses de gaz et de particules, j'ai pu observer des comportements de vitesses comparables. Ainsi, une valeur du coefficient de décharge volumique au niveau des orifices a pu être établie expérimentalement pour la première fois entre 0,15 et 0,2. Avec celui-ci, l'estimation de vitesses d'éjection des gaz a pu être proposée entre 125 m.s⁻¹ et 150 m.s⁻¹ pour les gaz et entre 50 m.s⁻¹ et 75 m.s⁻¹ pour les particules. D'autres travaux ont été réalisés par la suite, corroborant les résultats de cet essai. Ils sont listés en annexe.

Ce troisième chapitre consolide l'apport du développement de ce capteur de pression interne, tant pour mes travaux que pour des travaux futurs. Il permet à la fois de suivre l'évolution de la génération de gaz dans la cellule, mais également au moment de l'emballement de déterminer la vitesse d'éjection des gaz. Une amélioration à mes travaux pourrait être apportée. Après l'ouverture de l'évent, la cellule est ouverte vers l'extérieur par ses quatre orifices et évacue des gaz en continu. Il serait intéressant afin de faire un bilan total de la dynamique d'éjection des gaz de répéter cette expérimentation avec le capteur de pression interne dans un système fermé, également équipé d'un capteur de pression.

L'utilisation d'une caméra rapide dans le domaine du visible a permis de déterminer par méthode PTV la vitesse d'éjection des particules. Cependant, son usage permettrait également de déterminer la température des particules incandescentes et des flammes observées. Des chercheurs [39] ont d'ailleurs montré qu'il était possible à partir de ce type de caméra de caractériser la thermique de l'environnement étudié en fonction des couleurs observées.

Pour conclure, mes travaux de recherche viennent alimenter les connaissances sur le phénomène d'éjection de matières lors de l'emballement thermique d'une cellule lithium-ion et sa dynamique. En couplant cette dynamique avec des mesures thermiques, il sera ensuite possible, dans le prochain chapitre, d'évaluer le risque de propagation de l'emballement thermique à une cellule cible dans un module de batterie.

9. Bibliographie

- [1] O. Willstrand, M. Pushp, P. Andersson et D. Brandell, «Impact of different Li-ion cell test conditions on thermal runaway characteristics and gas release measurements,» *Journal of Energy Storage*, vol. 68, p. 107785, 2023.
- [2] K. Zou, X. Chen, Z. Ding, J. Gu et S. Lu, «Jet behavior of prismatic lithium-ion batteries during thermal runaway,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 179, p. 115745, 2020.
- [3] A. García, J. Monsalve-Serrano, R. L. Sari et S. Martinez-Boggio, «Influence of environmental conditions in the battery thermal runaway process of different chemistries: Thermodynamic and optical assessment,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 184, p. 122381, 2022.
- [4] D. P. Finegan, E. Darcy, M. Keyser, B. Tjaden, T. Heenan, J. Bailey, R. Malik, N. Vo, O. Magdysyuk, R. Atwood, M. Drakopoulos, M. D. Michiel, A. Rack, G. Hinds, D. Brett et P. Shearing, «Characterising thermal runaway within lithium-ion cells by inducing and monitoring internal short circuits,» *Energy & Environmental Science*, vol. 6, n°110, pp. 1377-1388, 2017.
- [5] D. P. Finegan, M. Scheel, J. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. Mason, J. Millichamp, M. D. Michiel, G. Offer, G. Hinds, D. Brett et P. Shearing, «In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway,» *Nature communications*, vol. 1, n°16, p. 6924, 2015.
- [6] A. W. Golubkov, S. Scheickl, R. Planteu, G. Voitic, H. Wiltsche, C. Stangl, G. Fauler, A. Thaler et V. Hacker, «Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes—impact of state of charge and overcharge,» *Rsc Advances*, vol. 5, n°170, pp. 57171-57186, 2015.
- [7] Z. Zhou, X. Zhou, D. Wang, M. Li, B. Wang, L. Yang et B. Cao, «Experimental analysis of lengthwise/transversal thermal characteristics and jet flow of large-format prismatic lithium-ion battery,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 195, p. 117244, 2021.
- [8] D. P. Finegan, E. Darcy, M. Keyser, B. Tjaden, T. M. Heenan, R. Jervis, J. Bailey, N. Vo, O. Magdysyuk, M. Drakopoulos, M. Michiel, A. Rack, G. Hinds, B. D. et P. R. Shearing, «Identifying the cause of rupture of Li-Ion batteries during thermal runaway,» *Advanced Science*, vol. 5, n°11, p. 1700369, 2018.
- [9] D. P. Finegan, B. Tjaden, T. M. Heenan, R. Jervis, M. Di Michiel, A. Rack, G. Hinds, D. J. L. Brett et P. R. Shearing, «Tracking internal temperature and structural dynamics during nail penetration of lithium-ion cells,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n°113, p. A3285, 2017.
- [10] D. P. Finegan, J. Darst, W. Walker, Q. Li, C. Yang, R. Jervis, T. Heenan, J. Hack, J. Thomas, A. Rack, D. Brett, P. Shearing, M. Keyser et E. Darcy, «Modelling and experiments to identify high-risk failure scenarios for testing the safety of lithium-ion cells,» *Journal of Power Sources*, Vols.1 sur 229-41, p. 417, 2019.
- [11] J. Pfaff, M. Fransson, L. Broche, M. Buckwell, D. P. Finegan, S. Moser, S. Schopferer, S. Nau, P. R. Shearing et A. Rack, «In situ chamber for studying battery failure using high-speed synchrotron radiography,» *Journal of synchrotron radiation*, vol. 30, n°11, 2023.
- [12] «ID19 - Microtomography beamline,» ESRF, [En ligne]. Available: <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID19.html>.
- [13] A. W. Golubkov, Fuchs, D., Wagner, J., Wiltsche, H., Stangl, C., Fauler, G., Voitic, G., Thaler, A. et Hacker V., «Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes,» *Rsc Advances*, vol. 4, n°17, pp. 3633-3642, 2014.
- [14] Z. Jia, L. Song, W. Mei, Y. Yu, X. Meng, K. Jin, J. Sun et Q. Wang, «The preload force effect on the thermal runaway and venting behaviors of large-format prismatic LiFePO₄ batteries,» *Applied Energy*, vol. 327, p. 120100, 2022.
- [15] P. Qin, Z. Jia, J. Wu, K. Jin, Q. Duan, L. Jiang, J. Sun, J. Ding, C. Shi et Q. Wang, «The thermal runaway analysis on LiFePO₄ electrical energy storage packs with different venting areas and void volumes,» *Applied Energy*, vol. 313, p. 118767, 2022.

- [16] Z. Zhou, X. Ju, X. Zhou, L. Yang et B. Cao, «A comprehensive study on the impact of heating position on thermal runaway of prismatic lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 520, p. 230919, 2022.
- [17] P. Zhang, J. Lu, K. Yang, H. Chen et Y. Huang, «A 3D simulation model of thermal runaway in Li-ion batteries coupled particles ejection and jet flow,» *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233357, 2023.
- [18] D. Kong, Wang, G., Ping, P. et Wen, J., «A coupled conjugate heat transfer and CFD model for the thermal runaway evolution and jet fire of 18650 lithium-ion battery under thermal abuse,» *Etransportation*, vol. 12, p. 100157, 2022.
- [19] ESRF, «ESRF - ID19,» ESRF, [En ligne]. Available: <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID19.html>. [Accès le 09 2023].
- [20] J. Charbonnel, N. Darnet, C. Deilhes, L. Broche, M. Reyrier, P. X. Thivel et R. Vincent, «Safety Evaluation of All-Solid-State Batteries: An Innovative Methodology Using In Situ Synchrotron X-ray Radiography,» *ACS Applied Energy Materials*, vol. 9, n°15, pp. 10862-10871, 2022.
- [21] P. T. Coman, E. C. Darcy, C. T. Veje et R. E. White, «Modelling Li-ion cell thermal runaway triggered by an internal short circuit device using an efficiency factor and Arrhenius formulations,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 4, n°1A587, p. 164, 2017.
- [22] B. Mao, C. Zhao, H. Chen, Q. Wang et J. Sun, «Experimental and modeling analysis of jet flow and fire dynamics of 18650-type lithium-ion battery,» *Applied Energy*, vol. 281, p. 116054, 2021.
- [23] P. S. Cumber, «Predicting outflow from high pressure vessels,» *Process safety and environmental protection*, vol. 79, n°11, pp. 13-22, 2001.
- [24] A. H. Shapiro, *The dynamics and thermodynamics of compressible fluid flow*, New York: Ronald Press, 1953.
- [25] A. D. Birch, D. J. Hughes et F. Swaffield, «Velocity decay of high pressure jets,» *Combustion science and technology*, vol. 52, n°1-3, pp. 161-171, 1987.
- [26] A. D. Birch, D. R. Brown, M. G. Dodson et F. Swaffield, «The structure and concentration decay of high pressure jets of natural gas,» *Combustion Science and technology*, vol. 36, n°15-6, pp. 249-261, 1984.
- [27] J. M. Holford et G. R. Hunt, «The Dependence of the Discharge Coefficient on Density Contrast - Experimental,» *In Proceedings 14th Australasian Fluid Mechanics Conference*, pp. 123-126, 2001.
- [28] Z. Huang, Y. Yu, Q. Duan, P. Qin, J. Sun et Q. Wang, «Heating position effect on internal thermal runaway propagation in large-format lithium iron phosphate battery,» *Applied Energy*, vol. 325, p. 119778, 2020.
- [29] M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen et J. Wang, «Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 125, pp. 1061-1074, 2017.
- [30] W. Q. Walker, J. J. Darst, D. P. Finegan, G. A. Bayles, K. L. Johnson, E. C. Darcy et S. L. Rickman, «Decoupling of heat generated from ejected and non-ejected contents of 18650-format lithium-ion cells using statistical methods,» *Journal of power sources*, vol. 415, pp. 207-218, 2019.
- [31] Z. Huang, C. Zhao, H. Li, W. Peng, Z. Zhang et Q. Wang, «Huang, Z., Zhao, C., Li, H., Peng, W., Zhang, Z., & Wang, Q. (2020). Experimental study on thermal runaway and its propagation in the large format lithium ion battery module with two electrical connection modes,» *Energy*, vol. 205, p. 117906, 2020.
- [32] Z. Liao, S. Zhang, K. Li, M. Zhao, Z. Qiu, D. Han, G. Zhang et T. G. Habetler, «Hazard analysis of thermally abused lithium-ion batteries at different state of charges,» *Journal of Energy Storage*, vol. 27, p. 101065, 2020.
- [33] F. A. Mier, *Measurement of 18650 format lithium ion battery vent mechanism flow parameters*, New Mexico Institute of Mining and Technology, 2018.

- [34] G. S. Settles, *Schlieren and shadowgraph techniques: visualizing phenomena in transparent*, Springer Science & Business Media, 2001.
- [35] F. A. Mier, R. Morales, C. A. Coultas-McKenney, M. J. Hargather et J. Ostanek, «Overcharge and thermal destructive testing of lithium metal oxide and lithium metal phosphate batteries incorporating optical diagnostics,» *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 378-386, 2017.
- [36] D. Bonnet, «Vélocimétrie par images de particules (PIV) pour le diagnostic d'écoulements dans la boucle d'air automobile,» Doctoral dissertation, Université de Franche-Comté, 2012.
- [37] S. A. Tilat, «Détection et localisation de particules dans des images PIV via des approches parcimonieuses à grille,» Doctoral dissertation, Université Paris-Saclay, 2020.
- [38] Y. Feng, J. Goree et B. Liu, «Errors in particle tracking velocimetry with high-speed cameras,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, n°15, 2011.
- [39] J. M. Densmore, M. M. Biss, K. L. McNesby et B. E. Homan, «High-speed digital color imaging pyrometry,» *Applied Optics*, vol. 50, n°117, pp. 2659-2665, 2011.
- [40] A. Sasoh, *Compressible fluid dynamics and shock waves*, Springer, 2020.
- [41] G. Kooijman, «A laser plasma EUV source based on a supersonic xenon gas jet target,» Doctoral dissertation, Thesis, FOM Institute, 2023.
- [42] C. Willert, S. T. Wereley et J. Kompenhans, *Particle image velocimetry: a practical guide*, Springer, 2007.
- [43] B. Karlsson et J. Quintiere, *Enclosure fire dynamics*, CRC press, 1999.
- [44] M. Nilsson, «The impact of horizontal projections on external fire spread-a numerical comparative study,» LUTVDG/TVBB - Master thesis, 2016.
- [45] W. Li, K. R. Crompton, C. Hacker et J. K. Ostanek, «Comparison of current interrupt device and vent design for 18650 format lithium-ion battery caps,» *Journal of Energy Storage*, vol. 32, p. 101890, 2020.

Chapitre IV : Quantification de l'apport thermique du jet de matières, moteur de la propagation de l'emballement thermique

1. Introduction

Le chapitre précédent était consacré à l'étude dynamique de l'emballement thermique. Dans ce quatrième chapitre, nous nous concentrons particulièrement sur l'aspect thermique de l'emballement thermique (ET) et son influence sur la manière dont l'ET se propage au sein d'un pack de batterie.

L'emballement thermique d'une cellule lithium-ion (ici la cellule gâchette) génère une quantité de chaleur importante. Cette chaleur, une fois libérée, se diffuse par transfert thermique dans le pack et peut provoquer la propagation de l'emballement thermique vers d'autres cellules (cellules cibles). Fondamentalement, trois modes de transferts sont présents et coexistent :

- **la conduction** : transfert de chaleur entre deux milieux en contact de températures différentes
- **la convection** : transfert de chaleur dû à un mouvement fluide
- **le rayonnement** : transfert thermique par rayonnement électromagnétique

Ainsi, lors de l'emballement thermique d'une cellule lithium-ion dans un pack de batterie, ces trois moyens d'échanges thermiques sont présents. Cette énergie thermique générée durant l'ET peut, par ailleurs, être transférée par le biais de trois vecteurs distincts (Figure 78) :

- la **paroi** de la cellule gâchette : des échanges de chaleur se produisent, résultant du rayonnement (Q_{rad}) et de la convection (Q_{conv}),
- le **busbar** : des échanges de chaleur se produisent par conduction, sous forme de « pont thermique », par les busbars (Q_{tab}) entre cellules,
- l'**éjecta** : des échanges cumulés de chaleur se produisent par conduction, convection et rayonnement, issus des gaz chauds Q_v , des flammes provenant de la combustion de ces mêmes gaz Q_f , et des particules incandescentes Q_p .

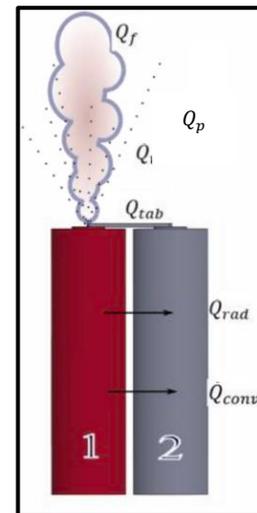


Figure 78 : Représentation schématique des échanges thermiques entre deux cellules cylindriques dont l'une est en emballement thermique - tiré de [5]

Chapitre IV : Quantification de l'apport thermique du jet de matières, moteur de la propagation de l'emballlement thermique

Ainsi, le bilan thermique d'un phénomène d'ET doit prendre en considération l'ensemble de ces facteurs afin d'étudier les risques de propagation dans un pack de batterie lithium-ion.

Ces différents apports de chaleur peuvent être quantifiés expérimentalement. Ils mobilisent différents outils de mesure : calorimétrie [1], thermocouples [2, 3], caméra thermique [2, 3]... Il est alors possible de déterminer l'apport thermique total amené par l'ET d'une cellule gâchette à une cellule cible. Ces mesures sont par la suite utilisées et implémentées dans des modèles. Ainsi, un bilan thermique peut être effectué entre cellule gâchette et cellule cible et une approche prédictive de la propagation peut être développée.

Cela dit, jusqu'à récemment, la majorité des études numériques ne prenait pas en compte l'éjecta (gaz, flammes, particules) dans les bilans thermiques. Or, deux études de 2019 successives [4, 5] ont montré que 70 à 80% de l'énergie thermique libérée par un emballlement thermique est transportée par ce jet de matières. Ainsi, comme le précise Mishra et al. [6, 7], une grande partie des échanges thermiques dans un module ou pack a été négligée jusqu'à présent [8, 9]. L'impact de cette éjection de matière sur la propagation de l'emballlement thermique et son apport énergétique devraient être investigués. Par ailleurs, les transferts thermiques associés dépendent grandement de la dynamique d'éjection de la matière et de l'oxygène présent. Cet aspect thermodynamique, en lien avec la combustion doit également être pris en compte dans l'analyse du risque de propagation.

C'est la raison pour laquelle, pour l'analyse de la propagation de l'emballlement thermique, ce chapitre est tout d'abord consacré à la quantification par calorimétrie de l'apport thermique du jet de matières lors de l'emballlement thermique (Tableau 9 : ESSAIS 4 à 8).

| | | Phénomène | Méthodologie | Moyens mobilisés | Objectifs visés |
|--------------|---|--|--|---|---|
| ESSAIS 4 à 8 | | Libération d'énergie thermique | Calorimétrie adiabatique | - Calorimètre - Thermocouples - Capteur de pression | Mesurer et moyenner l'énergie thermique générée par l'ET de la cellule étudiée |
| ESSAI 9 | A partir de la chauffe jusqu'à la fin de la propagation de l'ET | Propagation de l'ET avec des cellules lithium-ion | - Imagerie aux rayons X (radiographie) - Mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | Appréhender la dynamique de propagation et les échanges thermiques |
| ESSAI 10 | | Propagation de l'ET avec des cellules lithium-ion et RASSB | - Imagerie aux rayons X (radiographie) - Mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | Déterminer l'impact de la cellule gâchette sur la propagation |
| ESSAI 11 | | Propagation de l'ET avec des cellules RASSB | - Imagerie aux rayons X (radiographie) - Mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | Observer une possible propagation de l'ET avec des RASSB et comparer l'impact thermique sur la dynamique du phénomène |

Tableau 9 : Méthodes expérimentales mises en œuvre pour déterminer l'énergie thermique apportée par le flux de matières durant l'emballlement thermique et le flux thermique associé lors de la propagation de l'emballlement thermique

La détermination de cette énergie et la mesure de la dynamique de l'emballement thermique dans un dispositif expérimental adapté à la propagation de l'ET conduit dans le cadre de ce travail au développement d'une **nouvelle méthode de mesure du flux thermique généré par la cellule gâchette**. Par ailleurs, l'observation directe par radiographie aux rayons X de la propagation permet d'analyser l'influence directe du jet de matières sur la cinétique de la propagation de l'ET dans un pack de batterie (Tableau 9 : ESSAI 9). L'impact du flux thermique émis par la cellule gâchette sur la propagation est également étudié (Tableau 9 : ESSAI 10). Enfin, grâce aux avancées des travaux de recherche au sein de mon département, j'ai pu pour la première fois étudier le risque de propagation de l'emballement thermique d'un mini-module composé de deux cellules de 4^{ème} génération avec électrolyte solide réassemblées (Tableau 9 : ESSAI 11 ; RASSB).

2. Mesures calorimétriques de l'emballement thermique dans la littérature

Différentes méthodes sont utilisées dans la littérature pour déterminer les apports de chaleur issus de l'emballement thermique. La **calorimétrie** est cependant la méthode la plus répandue.

a. Calorimétrie : principes

La méthode **calorimétrique** est la plus répandue dans la littérature, afin de mesurer une énergie thermique. La calorimétrie peut être définie « comme la mesure des transferts thermiques entre le système étudié et son environnement » [10]. Globalement, on distingue 2 grandes catégories de calorimètre :

- le calorimètre **adiabatique**, où tout échange thermique est interdit entre le système étudié et l'extérieur. Ainsi, toute la chaleur générée ou absorbée par le sujet d'étude produit une variation de température, qui est ainsi mesurée.
- le calorimètre **diatherme**, où, à l'inverse l'échange thermique est favorisé. La température du système peut être contrôlée.

Au sein de ces deux catégories, plusieurs types de calorimètre sont représentés. L'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques) a répertorié différentes utilisations de la méthode calorimétrique afin de caractériser l'ET [11]. Elles sont décrites dans le paragraphe suivant.

b. Différentes techniques de calorimétrie

Différents calorimètres, adiabatique ou diatherme, ciblent les phénomènes dans l'étude thermique des batteries :

- Le calorimètre **ARC** (Accelerating Rate Calorimeter), qui permet de déterminer précisément la température d'initialisation de l'ET ainsi que l'auto-échauffement de la cellule [12, 13]. Pour des cellules de plus grandes tailles, un calorimètre EV-ARC (Extended Volume Accelerating Rate Calorimeter) est également utilisé [14]. La cellule est placée dans un thermostat afin d'élever la température de la cellule de manière homogène au fur et à mesure.
- Le calorimètre **à cône**, qui permet de mesurer l'énergie libérée par la combustion des gaz éjectés lors de l'emballement thermique [15].
- Le calorimètre **VSP2** (Vent Sizing Package 2) permet de déterminer à la fois la stabilité thermique d'une cellule lithium-ion et de dimensionner son événement [16].
- La **bombe** calorimétrique [17] mesure l'énergie totale générée par un emballement thermique.
- Le calorimètre **CSB** (Copper Slug Battery) mesure l'énergie thermique générée à l'intérieur de la cellule lors de l'ET [18].
- Le calorimètre **FTRC** (Fractional Thermal Runaway Calorimeter) [4] permet à la fois de déterminer l'énergie thermique totale libérée par un ET mais également de mesurer la distribution entre l'énergie libérée par la cellule et par l'éjecta.

Ainsi, ces différents calorimètres permettent la quantification de différents paramètres de l'emballement thermique d'une cellule lithium-ion. Dans mes travaux, j'ai cherché à quantifier l'énergie thermique apportée par le jet de matières (gaz, flammes et particules) en se rapprochant le plus d'un cas réel à l'inverse d'un essai ARC ou VSP2 qui imposent des conditions limites particulières. Dans ces deux calorimètres, les cellules sont placées dans un environnement thermostatés.

Le calorimètre CSB ne permet pas de mesurer l'énergie thermique du jet, mais seulement l'énergie thermique dans la cellule. Si le calorimètre à cône ou la bombe calorimétrique ne permet que de déterminer l'énergie apportée par la combustion des gaz, il reste cependant difficile de mesurer en sus l'apport thermique spécifique aux gaz chauds et aux particules, ainsi que le rôle de l'oxygène libéré par la cellule elle-même. La NASA a mis en œuvre un calorimètre permettant de déterminer l'énergie apportée par l'éjecta. Les éjections de matière par le pôle positif et négatif de la cellule sont par ailleurs différenciées [4]. Ce sont ces mêmes travaux qui ont permis de définir que **jusqu'à 80% de l'énergie totale libérée par l'ET est transportée par le jet de matières**.

3. Quantification de l'énergie thermique générée par une cellule LGHG2 lors d'un emballlement thermique initié par surtempérature

Afin de caractériser l'énergie thermique totale générée par l'emballlement thermique de la cellule étudiée, j'ai utilisé le calorimètre présent dans mon laboratoire. Ce dispositif expérimental est décrit ci-dessous ainsi que son principe de fonctionnement.

a. Description du montage expérimental : calorimètre adiabatique

Ce dispositif est composé de 16 thermocouples de type K répartis à l'intérieur et extérieur du montage (Figure 79). 12 thermocouples sont placés sur les surfaces externes du montage en acier inoxydable ; deux (numérotés 2 et 3) sont directement placés au plus proche des bornes positives et négatives, sur la cellule lithium-ion. Deux autres thermocouples (gaz 1 et gaz 2) de type K sont également présents à l'intérieur du montage, afin d'estimer la température des gaz générés pendant l'agression et l'emballlement thermique. Dans le calorimètre fermé hermétiquement, un capteur de pression interne permet également de suivre la génération des gaz.

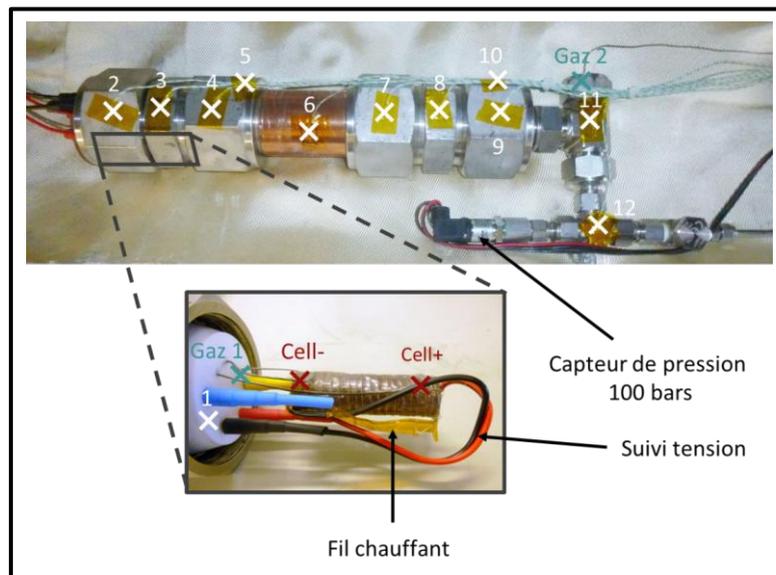


Figure 79 : Photographie du calorimètre généré pour le suivi de l'ET d'une cellule LGHG2 - emplacement des différents thermocouples (1 à 12 ; gaz 1 et gaz 2 ; Cell- et Cell+) l'agrandissement permet de visualiser l'intérieur du montage

Le calorimètre est composé d'un ensemble en acier inoxydable. Ce dispositif est placé dans une boîte calorifugée afin de limiter les échanges thermiques avec l'extérieur. Une cellule lithium-ion LGHG2 équipée d'un fil chauffant est placée dans ce montage.

Dans notre cas (ESSAIS 4 à 8 en surtempérature avec une rampe de 6°C/min), une puissance électrique est envoyée dans le fil chauffant, permettant de maîtriser l'élévation de la température sur la cellule lithium-ion. Cette régulation est pilotée par la température relevée sur le pôle positif (Cell+).

A partir de la mesure des températures par les différents thermocouples répartis sur le dispositif, il est possible d'évaluer l'énergie thermique générée lors de l'emballement thermique d'une cellule lithium-ion.

b. Calculs et bilan thermique

L'essai est réalisé sur une cellule LGHG2 chargée à SOC 100%. Toutes les demi-secondes, la température est relevée aux différents points du montage par les thermocouples. Il est ainsi possible de réaliser un suivi complet des températures au cours de l'essai (Figure 80.a).

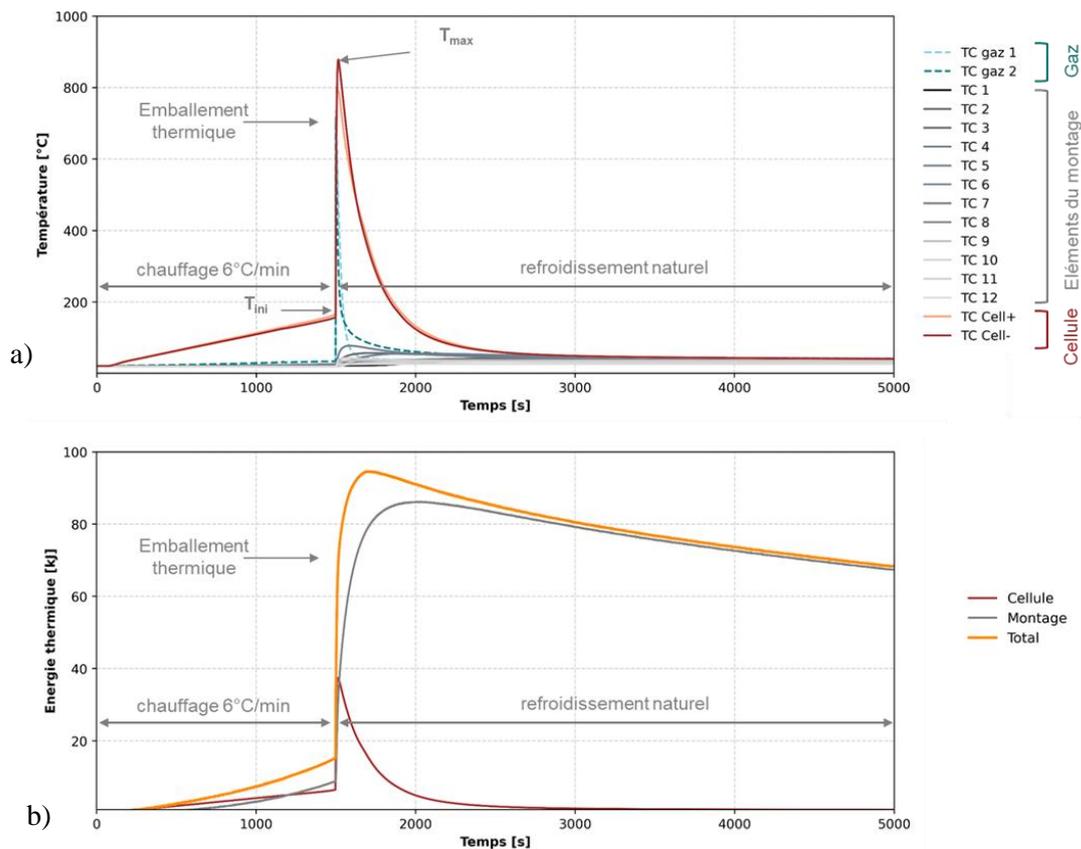


Figure 80 : a) Essai abusif en surtempérature d'une cellule lithium-ion LGHG2 – Suivi des températures mesurées par les thermocouples au sein d'un calorimètre b) Energies thermiques calculées

Ainsi, à partir des différentes mesures de températures pour chaque pièce j , il est possible de déterminer l'énergie thermique perçue par les thermocouples entre les instants t et $t + 1$.

$$Q = mC_p\Delta T \quad 4.1$$

Ici, m représente la masse (en g), C_p , la capacité thermique (en $\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$) et ΔT la différence de température (en °K) de l'élément j considéré entre t_i et t_{i+1} .

En sommant, on peut calculer l'énergie thermique cumulée au cours du temps t_i sur n instants pour chaque élément j par la formule suivante :

$$Q_j = m_j C_{p_j} \sum_{i=1}^n (T_i - T_{i-1}) \quad 4.2$$

Ici, la masse et la capacité thermique sont définies par les propriétés physiques des matériaux étudiés (éléments du montage en acier inoxydable, cellule LGHG2).

L'énergie thermique au niveau de la cellule lithium-ion uniquement pendant l'essai est déterminée par la moyenne des énergies entre les thermocouples de la borne positive et négative de la cellule est calculée.

$$Q_{cellule} = \frac{Q_{cellule+} + Q_{cellule-}}{2} \quad 4.3$$

De même, les énergies thermiques cumulées pour chaque élément j présent sur le montage (TC 1 à TC 12 : Figure 79) sont sommées.

$$Q_{montage} = \sum_{j=1}^{12} Q_j \quad 4.4$$

Ainsi, à partir des équations (4.3) et (4.4), un bilan thermique peut être effectué sur l'ensemble du dispositif :

$$Q_{total} = Q_{cellule} + Q_{montage} \quad 4.5$$

Par ailleurs, afin d'effectuer l'essai abusif en surtempérature, la cellule reçoit un apport de chaleur par la résistance du fil chauffant. Cet apport d'énergie thermique permettant de générer l'agression thermique est suivi par les thermocouples présents sur le montage et la cellule. La somme de ces deux énergies cumulées permet de déterminer l'énergie thermique apportée par l'agression thermique (Figure 80.b).

Par la connaissance de l'énergie totale relevée sur le calorimètre et l'énergie fournie pour générer l'agression thermique, **l'énergie thermique produit par l'emballement thermique d'une cellule lithium-ion** peut être déterminée ainsi :

$$Q_{th} = Q_{totale} - Q_{agression} \quad 4.9$$

c. Caractérisation des paramètres thermiques de la cellule LGHG2 lors d'un essai en surtempérature à 6°C/min

Le calorimètre a permis de déterminer la température critique T_{ini} (159 ± 10 °C) de la cellule LGHG2, à partir de laquelle l'emballement thermique démarre, ainsi que les températures maximales atteintes par l'enveloppe de la cellule (821 ± 90 °C). La valeur T_{ini} a ici été déterminé par une augmentation simultanée de la température de la cellule et de la pression dans le calorimètre.

Par ailleurs, grâce au capteur de pression présent sur le calorimètre, le volume de gaz chauds généré a pu être calculé au pic maximal de pression. Il est estimé à 25 L, pour une cellule chargée à SOC 100% pour les ESSAIS 4 à 8 (Tableau 10).

| Cellule | LGHG2 |
|----------------------|----------------|
| T_{ini} (°C) | 159 ± 10 |
| T_{max} (°C) | 821 ± 90 |
| $V_{gaz\ chaud}$ (L) | 25 ± 4 |
| m_{perdue} (%) | $65,5 \pm 5$ |
| Q_{th} (kJ) | $78,5 \pm 3,0$ |

Tableau 10 : ESSAIS 4 à 8 - Paramètres caractéristiques de l'emballement thermique d'une cellule LGHG2 à SOC 100% suite à une agression thermique de 6°C/min

Une énergie thermique de $78,5 \pm 3,0$ kJ générée par la cellule LGHG2 en ET a été mesurée. D'autres cellules de même format 18650, mais de capacité et composition différentes, génèrent entre 36,6 et 75,2 kJ [4, 19]. Ainsi, l'énergie thermique libérée par la cellule LGHG2 apparaît élevée. Cependant, de manière générale, les cellules composées de NMC à la cathode génèrent plus d'énergie lors d'ET que d'autres types de cellules. Ainsi, la cellule LGHG2 est proche, en termes d'énergie thermique générée, à d'autres cellules de même composition présentes sur le marché.

A l'issue de ces expériences et calculs, on peut estimer que l'emballement thermique d'une cellule LGHG2 chargée à SOC 100 % libère environ 79 kJ. Par ailleurs, en mesurant la masse des cellules après chaque ET, on relève qu'elle a été réduite de 65%. Ainsi, plus de la moitié de sa masse a été éjecté lors de l'événement. Or, la NASA a pu démontrer que jusqu'à 80 % de l'énergie mesurée dans le calorimètre est liée au jet de matières. Par ailleurs, dans le chapitre précédent, une relation directe a été établie entre la cinétique de décomposition de la matière active et la dynamique d'éjection de matière durant l'emballement thermique.

C'est pourquoi nous proposons que la part d'énergie éjectée soit proportionnelle à la masse éjectée (51kJ). De manière conservatrice nous pourrions aussi retenir 80% dans la lignée des travaux de la NASA (63kJ). De plus, la détermination du flux à partir de cette énergie sera détaillé dans le paragraphe suivant.

4. Etude de la propagation de l'emballage thermique dans un mini-module

L'énergie thermique totale libérée par l'emballage thermique de la cellule étudiée a pu être mesurée. La chaleur émise par l'éjecta, peut en partie être acheminée par transfert de matière, gaz et rayonnement jusqu'à une cellule cible. Par ailleurs, une étude expérimentale a démontré qu'un apport thermique de 5 kJ suffisait au déclenchement d'un deuxième ET d'une cellule 18650 lui faisant face [20]. Même si l'on peut discuter des conditions aux limites, au vu de l'énergie mesurée précédemment pour un emballage thermique de la cellule LGHG2, 63 kJ semble largement suffisant au déclenchement de la propagation du phénomène. En conjuguant la mesure de cette énergie à la dynamique d'éjection de la matière, je vais détailler dans ce chapitre le calcul du flux thermique généré par l'ET de la cellule gâchette, et plus particulièrement celui dû à l'éjecta. Aussi, pour mesurer ce paramètre et son influence sur la propagation de l'ET, le montage expérimental pour la mesure de débit de gaz (chapitre III) a été adapté pour l'analyse de la propagation.

a. Description du montage expérimental : adaptation du montage ESRF pour la propagation

Le montage expérimental présenté dans le chapitre III a été adapté. Il s'agit cette fois-ci de visualiser sous rayons X la propagation de l'ET. Mon objectif était d'étudier strictement l'apport thermique issu du jet de matières et d'éviter (i) l'apport thermique supplémentaire par les parois de la cellule gâchette vers la cellule cible, ainsi que (ii) tout apport thermique par les busbars. C'est la raison pour laquelle j'ai choisi de placer les cellules face à face et de ne pas les connecter ensemble électriquement. Ce type de configuration n'est certes pas la plus fréquente mais existe. Elle optimise ainsi le déclenchement de la propagation de l'ET, en se plaçant dans les conditions les plus sévères. Cet agencement permet également de visualiser sous rayonnement X les particules éjectées par la cellule gâchette vers la cellule cible.

Le dispositif expérimental s'apparente à une forme extrêmement simplifiée d'un pack de batteries (Figure 81). Il repose sur deux cellules placées en face à face (bornes positives face à face, espacées de 2,5 cm). Il comporte également un système d'« évacuation », qui élargit l'espace de diffusion du jet. Ainsi, dans cette configuration de module de batterie, seule une partie de l'éjection de la cellule est transportée jusqu'à la cellule cible. Enfin, le volume d'air disponible à l'intérieur du montage (0,4 L) reste proche d'un assemblage en pack. La faible présence d'air, notamment d'oxygène, permet de limiter la combustion supplémentaire, et donc l'apport thermique supplémentaire impactant directement la mesure du flux thermique. Ce montage est équipé d'un capteur 100 bars et permet la radiographie aux rayons X de la cellule cible (Figure 81) lors de la propagation de l'emballage thermique. La cellule gâchette est équipée d'un fil chauffant permettant le déclenchement de l'ET (test abusif en surtempérature), et de deux thermocouples. La cellule cible est également équipée de deux thermocouples.

Les essais de propagation décrits dans la suite de ce chapitre ont été réalisés à l'ESRF sur la ligne ID19 [21]. Le montage optique utilisé pour observer la propagation est identique à celui décrit au Chapitre III, de même que le traitement des images.

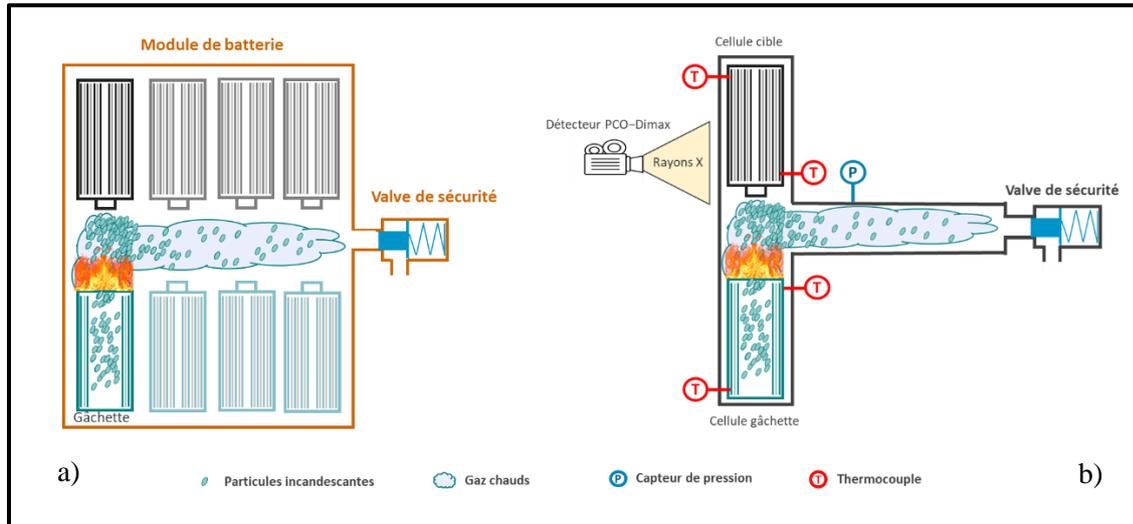


Figure 81 : ESSAIS 9 à 11 a) Schéma d'un pack de batterie avec plusieurs séries de cellules cylindrique 18650, dont l'une en situation d'ET b) Schéma du dispositif expérimental (module composé de deux batteries équipées des plusieurs capteurs pour suivre l'ET et sa propagation - publié dans [34])

b. Emballement thermique de deux cellules – résultats expérimentaux

Chaque essai de propagation de l'ET utilisant ce dispositif est réalisé selon le protocole expérimental suivant. La cellule gâchette subit un abus thermique sur plusieurs minutes. La température de la cellule augmente ainsi selon une rampe de $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Figure 82.a), jusqu'à atteindre la température d'initialisation T_{ini} de l'emballement thermique au temps t_{ini} . Cet instant est défini ici par la première particule éjectée par la cellule gâchette arrivant sur la cellule cible, observée aux rayons X. Des gaz chauds, des particules et des flammes sont donc produits et expulsés de la cellule. À cet instant, la température mesurée sur la cellule gâchette monte en flèche jusqu'à son maximum T_{max} . La cellule cible reçoit alors une partie importante de ce jet à haute température, et atteint donc à son tour rapidement T_{ini} , déclenchant ainsi la propagation de l'ET à l'instant t_p . Le temps t_p est défini par la première particule éjectée par la cellule cible, observée aux rayons X. La pression relative dans le montage, suite aux deux ET successifs, monte en flèche jusqu'à P_{max} à t_{end} . La fin de ce pic caractérise la fin de la propagation avec l'arrêt de production de gaz par les cellules. La température de surface de la cellule gâchette chute ensuite. Une détente des gaz s'opère dans le montage, la pression diminue jusqu'à atteindre l'état d'équilibre.

Ainsi, trois temps caractérisent l'ensemble du phénomène de propagation dans les essais présentés : t_{ini} , t_p et t_{end} . Ces instants se distinguent par trois points d'inflexion sur la courbe de pression (Figure 82.b). Le premier définit le début du premier emballement thermique au temps t_{ini} . Le deuxième point d'inflexion de la courbe de pression caractérise la propagation de l'ET sur la cellule cible au temps t_p . Enfin, t_{end} caractérise l'arrêt de la propagation ; elle est visible sur la courbe de débit volumétrique d'éjection des gaz (Figure 82.b). Le calcul de ce débit volumétrique (équation 3.3) à partir de la mesure de pression est décrit dans le chapitre III. Une concordance de ces trois temps caractéristiques est observée entre chaque méthode de mesure (pression, imagerie, température).

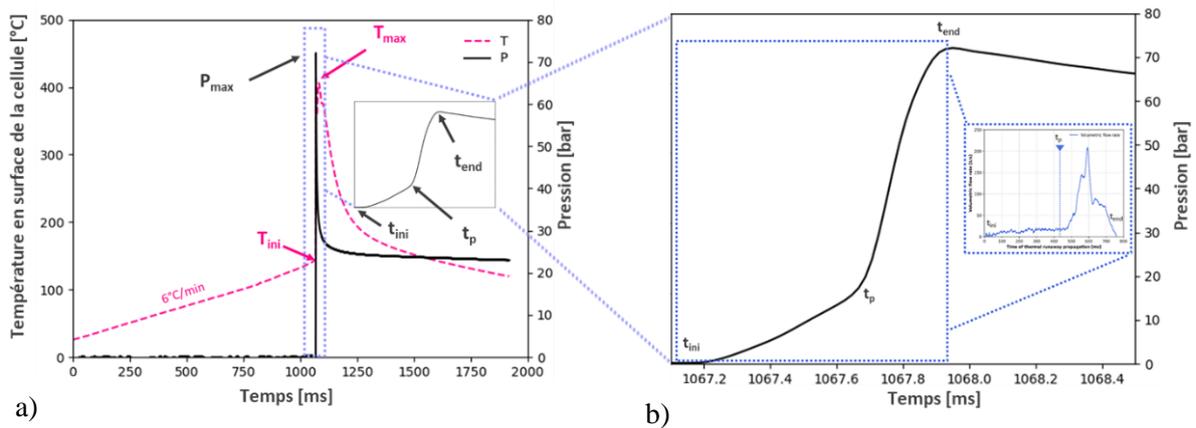


Figure 82 : ESSAIS 9 à 11 a) Suivi de la température en surface de la cellule gâchette et de la pression dans le montage expérimental jusqu'à l'emballement thermique et la propagation de matières ; zoom sur le processus de propagation b) Evolution du débit volumique de gaz par mesure de pression - publié dans [34]

c. Observation et analyse d'un essai de propagation de l'emballement thermique sous rayons X avec deux cellules LGHG2

Dans une configuration d'un module de batterie simplifié, deux cellules LGHG2, préalablement chargées à SOC 100 %, sont placées dans le montage expérimental. Dans cet ESSAI 9, la cellule gâchette est abusée thermiquement jusqu'à son emballement thermique à T_{ini} . La suite des événements est illustrée dans la Figure 83. Le débit volumique est également mesuré au cours de l'essai (Figure 84.b). Afin de mieux comprendre l'ensemble du mécanisme de propagation de l'ET, une représentation schématique a été réalisé en Figure 84.a.

La cellule gâchette, emballée thermiquement, génère ses premiers jets de gaz et de particules. La première particule observée, atteignant la cellule cible, définit le début de l'évènement étudié, correspondant à t_{ini} (Figure 83.a et Figure 84 (1)). Plusieurs jets de particules arrivant sur la cellule cible sont par la suite observés ($t_{ini+263ms}$; Figure 84.(2)). Les gaz et les flammes sont difficilement observables aux rayons X ; cependant, l'observation des particules indique indirectement qu'ils sont bien présents. Une accumulation notable de particules incandescentes sur la borne positive de la cellule cible est radiographiée à $t_{ini+452ms}$ (Figure 84.(3)).

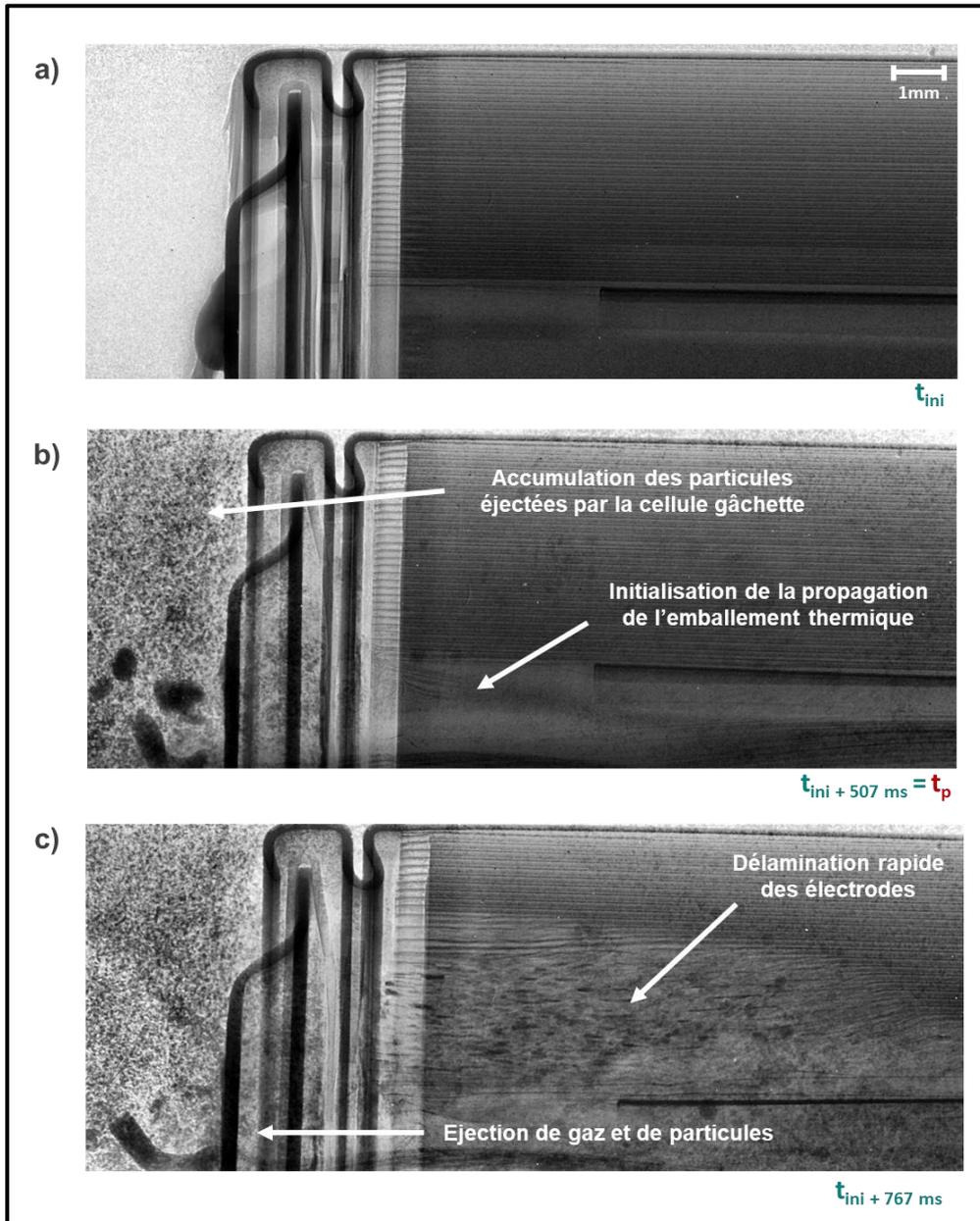


Figure 83 : ESSAI 9 - Radiographie par rayonnement X de la cellule cible aux temps a) t_{ini} b) t_p et c) $t_{ini+767}$

Ainsi, au cours de ces premiers instants, une quantité non négligeable de matières à haute température s'amasse sur la deuxième cellule LGHG2, apportant ainsi une quantité certaine de chaleur à cette dernière. Celle-ci atteint rapidement (à $t_{ini+507\text{ms}} = t_p$; Figure 83.b et Figure 84.(4)) la température T_{ini} à son tour, par transferts thermiques. Sous l'effet de réactions chimiques internes et d'un auto-échauffement de la cellule, la pression interne de la cellule cible augmente jusqu'à l'ouverture de l'évent. La cellule cible éjecte alors sa première particule incandescente.

Sur la courbe de débit volumique de gaz (Figure 84.b), il est difficile d'observer le démarrage de la propagation de l'ET. L'imagerie rapide aux rayons X permet de visualiser la dégradation continue de la matière dans la cellule cible ainsi que l'éjection de gaz et de matières (Figure 83.c et Figure 84.(5)), à $t_{ini+767\text{ms}}$.

Les réactions s'enchaînent ainsi jusqu'à l'arrêt total à $t_{ini+1503ms}$. A partir de là, plus aucun débit de gaz n'est mesuré ; la propagation est considérée terminée à t_{end} .

La pression maximale mesurée dans le montage est de 87 bars, avant le refroidissement des gaz et leur détente.

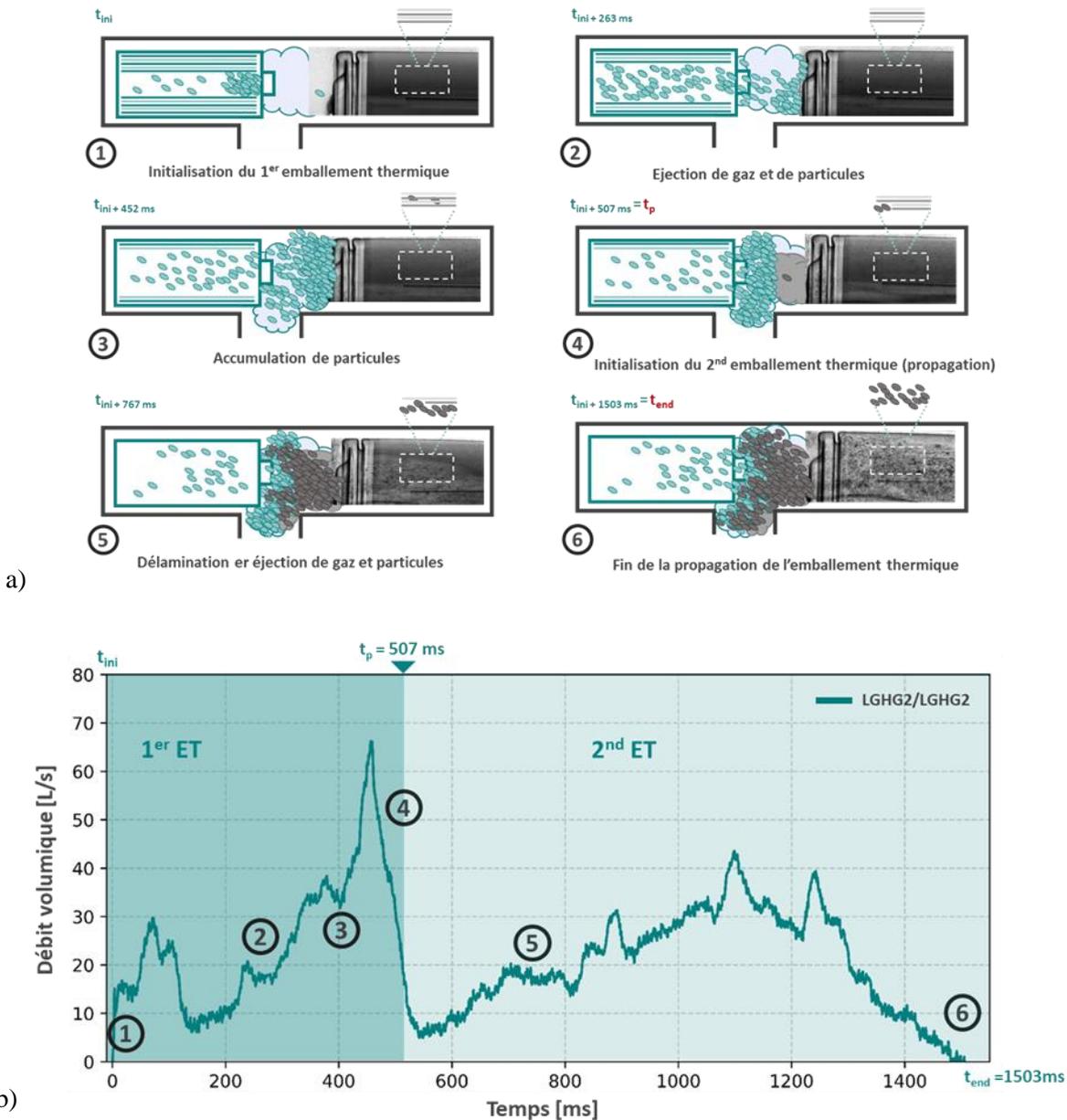


Figure 84 : ESSAI 9 a) Représentation schématique de l'emballement thermique (ET) de deux cellules LGHG2 (cellule gâchette à gauche faisant face à la cellule cible à droite) - radiographie par rayonnement X de la cellule cible 2) Débit volumique mesuré à partir du premier emballement thermique (t_{ini}) jusqu'à la fin de la propagation (t_{end}) - publié dans [34]

Ce dispositif expérimental a donc permis d'observer, pas à pas, la propagation de l'emballement thermique. On notera notamment que l'emballement thermique de la cellule gâchette et les transferts thermiques par l'éjection de matières suffisent à déclencher la propagation/l'ET de la cellule cible au bout d'une demi-seconde. Cet essai montre l'importance qui devrait être attribuée à l'étude expérimentale et à la modélisation de l'éjection de matière à haute température lors d'emballement thermique dans un pack ou un module.

L'expérience permet d'observer distinctement les deux emballements sur la courbe de débit (Figure 84.b). Le capteur de pression se révèle être utile et pertinent pour observer et suivre le phénomène de propagation de l'ET. Il permet notamment de comparer les deux emballements thermiques : dans cet essai, celui de la cellule gâchette est globalement plus court avec un débit de pointe plus élevé ($> 65 \text{ L.s}^{-1}$) ; celui de la cellule cible est plus long, avec des débits d'éjections plus faibles (en deçà de 50 L.s^{-1}) et « progressifs ». Il est intéressant de noter que l'essai effectué sur une cellule unique (chapitre III ; ESSAI 2) montre une dynamique d'éjection encore différente. Cependant, les débits observés restent du même ordre de grandeur. Finalement, ces différents emballements thermiques soulignent à la fois la variabilité des dynamiques observées pour des conditions initiales d'essais similaires et l'importance de la standardisation/répétabilité des essais pour consolider les résultats observés et mesurer cette variabilité.

Par ailleurs, le couplage entre imagerie aux rayons X de débit de gaz pour l'étude de la propagation, permet également de définir avec précision trois temps caractéristiques de la propagation (t_{ini} , t_p et t_{end}). La cohérence de ces instants caractéristiques, par deux méthodes de mesures distinctes, est une force pour mes analyses.

Enfin, l'accumulation des particules sur la cellule cible interroge sur les transferts thermiques opérés jusqu'à l'emballement thermique de celle-ci. Ces particules, chauffées par les gaz et les flammes, voire incandescentes elles-mêmes jouent un rôle clef dans le déclenchement de la propagation. Elles sont le vecteur du flux thermique. La présence d'évent(s) dans des packs de batterie permet d'évacuer une partie des gaz ; ils ne sont cependant pas conçus spécifiquement pour l'évacuation de particules. Cependant des brevets montrent une prise en compte de l'éjection des particules par les événements dans des packs [22]. Gardons enfin en tête, qu'en plus du problème thermique étudié ici, ces particules peuvent aussi être conductrices et responsables de court-circuit.

En outre, cet essai souligne toute l'importance de mener et poursuivre des études expérimentales (en amont et en aval de modélisations) sur l'éjection de matières à haute température pour décrypter et caractériser l'emballement thermique dans un pack ou un module de batteries.

d. Calcul du flux thermique généré par un emballement thermique

Partant du constat suivant : 1/ il est possible d'étudier la dynamique de propagation de l'emballement thermique dans un pack de cellules Lithium-ion par rayons X. 2/ l'énergie thermique, générée par le premier emballement thermique, peut être estimée à partir d'essais calorimétriques, j'ai donc cherché à évaluer le flux thermique apporté uniquement par le jet de matière de la cellule gâchette dont une partie seulement atteint la cellule cible.

Le flux thermique est déterminé à partir du débit volumique, mesuré par le capteur de pression du montage expérimental. Ce débit de gaz et notamment la quantité de gaz éjectée est directement proportionnel à la quantité de matière dégradée dans la cellule (voir chapitre III) et responsable de l'énergie libérée par la cellule.

Sur cette base, il est possible de quantifier l'évolution de l'énergie dégagée, liée au débit de gaz mesuré, sur toute la durée de l'événement, à savoir entre t_{ini} (au début de l'ET) et t_{end} (à la fin de la propagation). C'est pourquoi, je propose que le flux thermique \dot{Q} (en kW), dû aux éjectas, puisse ainsi être déterminé à chaque instant, à partir (i) de l'énergie totale dégagée par une cellule Q_{th} (en kJ), (ii) du débit volumique \dot{V} ($L.s^{-1}$) (formule 3.3) et (iii) du volume de gaz chauds ($V_{gaz\ chaud}$ en L) émis par chaque cellule.

Il est important aussi d'intégrer le fait que lors des différents essais effectués, jusqu'à 70% de la masse active pouvait être éjectée. Un facteur conservatif de 0.8 est donc appliqué à la valeur d'énergie thermique libérée pour être représentatif de l'énergie transportée par le flux de matière.

$$\dot{Q}_i = \frac{0.8 Q_{th}}{V_{gaz\ chaud}} \dot{V}_i \quad 4.10$$

Un profil du flux thermique, généré par l'éjecta, pourra donc être proposé pour chacun des emballlements au cours du temps, et permettre de comparer les différents cas étudiés.

e. Mesure de la puissance thermique générée durant les différents emballlements thermiques

A partir de mesures calorimétriques (Tableau 10) et du débit volumique (Figure 84.b), il est ainsi possible d'estimer l'évolution des flux thermiques émis à chaque instant par chacune des cellules lors de l'essai. Ce profil est représenté sur la Figure 85. Ainsi, lors de cette expérience, la cellule gâchette a pu générer par son jet de matières un flux thermique conséquent, pouvant atteindre 176 kW. Le flux thermique émis par l'éjecta de la cellule cible atteint une valeur moindre, de 120 kW environ.

Dans la littérature, il existe différentes méthodes pour déterminer le flux thermique généré. Les travaux de Liu [23], basés sur une mesure calorimétrique à cône, montrent qu'une cellule prismatique, chargée à 100% peut générer jusqu'à 88,6 kW (HRR : heat release rate) uniquement à partir de la réaction de combustion sur une durée d'une seconde. Deux autres publications mentionnent un maximum autour de 50 kW [24, 25]. Ces mêmes écarts sont observables lorsque le flux thermique est normalisé en $W.Wh^{-1}$. Ainsi, dans des travaux issus de la littérature, des valeurs de l'ordre de 110 à 490 $W.Wh^{-1}$ sont obtenues. Pour l'ESSAI 9, un flux maximal normalisé de 16 300 $W.Wh^{-1}$ est obtenu, pour une cellule LGHG2 de 10,8 Wh.

Ces différentes mesures expérimentales de flux thermiques varient dans la littérature en fonction de la quantité de gaz produit du fait de conditions d'essais différents. Cependant, la méthode expérimentale par calorimétrie mesure uniquement l'énergie libérée par la combustion des gaz et ne tient pas en compte de la chaleur issues des particules. Cela met donc en évidence l'importance de la chaleur transportée par les particules en plus de celle due aux gaz. Par ailleurs, la mesure de température dans un calorimètre est locale et avec une certaine inertie pour la mesure du flux thermique. A l'inverse, l'utilisation du capteur de pression permet ici une mesure sans inertie. L'indexation en temps pour le calcul du flux à partir de l'énergie libérée est ainsi plus rapide.

En moyennant, mes résultats sur la durée d'une seconde, j'observe que le flux thermique calculé pour la cellule LGHG2 est autour de 50 kW. Dans notre cas, peu d'oxygène est présent dans le montage, afin de limiter la postcombustion.

Néanmoins, l'ensemble de mes travaux permet d'établir un premier ordre de grandeur sur le flux thermique généré par le jet de matières, en prenant en compte les particules et sur un évènement très rapide suivi à partir du débit de gaz. Ainsi, avec l'apport de chaleur cumulé des gaz, des flammes et des particules, mes travaux montrent que l'étude de la combustion des gaz ne doit pas être la seule considérée dans l'étude de transfert thermique de l'éjecta. Une étude thermique sur la totalité du jet de matières est en effet préférable pour bien prendre en considération tous les phénomènes en cause.

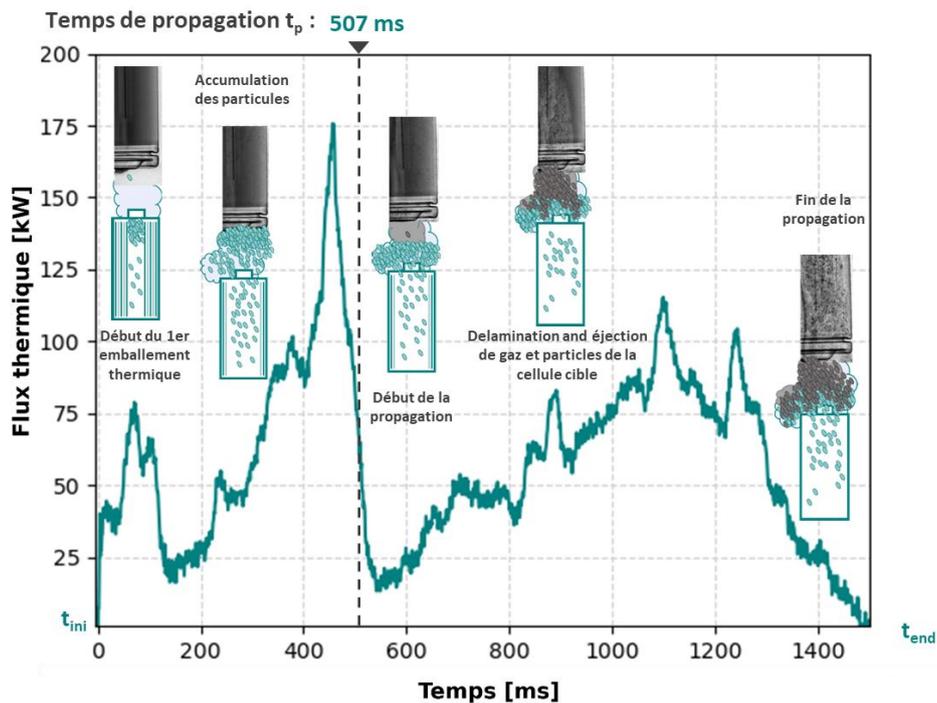


Figure 85 : ESSAI 9 - Profil des flux thermiques calculés au cours du temps allant de l'ET de la première cellule LGHG2 jusqu'à la propagation à la deuxième cellule LGHG2

5. Etude de l'influence du flux thermique de jets de matières sur la propagation de l'emballement thermique dans un pack de batterie

A partir de cette nouvelle méthode d'évaluation du flux thermique du jet de matières, et pour observer son influence sur la propagation de l'emballement thermique dans un pack batterie, j'ai travaillé sur deux types de batteries, de compositions chimiques relativement similaires. La première est disponible dans le commerce (LGHG2). La seconde a été construite au CEA, grâce à la collaboration de plusieurs laboratoires. Elle porte le nom de RASSB (reassembled all solid state battery) développées dans le cadre de la thèse de Juliette Charbonnel [26].

a. Propagation de l'emballlement thermique - essais sur deux types de batteries

Les deux cellules choisies possèdent les mêmes électrodes (NMC811 et graphite Si), chargées à 100 %. La seule différence provient de l'électrolyte utilisé, qui se trouve sous forme liquide dans la première (LGHG2) et solide dans la seconde.

Pour rappel, la cellule LGHG2 est composée de NMC811 à la cathode et de graphite silicium à l'anode. La deuxième cellule (RASSB) a été assemblée à partir des composants de la première cellule. L'électrolyte liquide est entièrement retiré de la LGHG2 et remplacé par de l'électrolyte solide.

La nouvelle cellule est composée de Si-graphite lithié à l'anode et de NMC811 délithiée à la cathode ; elle est enduite d'électrolyte solide LLZO (Lithium Lanthanum Zirconium Oxide) [26]. La cellule tout solide RASSB se rapproche donc de la composition d'une LGHG2 avec un électrolyte réputé stable thermiquement. La RASSB comprend des matériaux chargés (équivalent à SOC 100%).

Sur cette base, j'ai cherché à comparer les phénomènes d'emballlement thermique entre ces deux cellules.

| Propriétés des cellules | LGHG2 | RASSB |
|-----------------------------|-----------------|-----------------|
| SOC (%) | 100 | 100 |
| Tension (V) | 4,2 | 4,2 |
| Cp (kJ/g.K) | 0,001 [27] | 0.00084 [28] |
| Masse (g) | 46 | 36 |
| T _{ini} (°C) | 159 ± 10 [26] | 148 ± 6 [26] |
| Q _{th} (kJ) | 78.5 ± 3,0 [26] | 69.8 ± 3,4 [26] |
| T _{max} (°C) | 821 ± 90 [26] | 813 ± 134 [26] |
| V _{Gaz chauds} (L) | 24.8 ± 4,2 | 12.8 ± 5,6 |

Tableau 11 : ESSAI 9 à 11 - Propriété physico-chimiques des cellules LGHG2 et RASSB issues de travaux de thèses [26]

L'emballlement de la cellule RASSB individuellement a été étudié au sein de mon laboratoire par calorimétrie, dans le cadre d'une autre thèse sur la sécurité des cellules tout-solide. Les propriétés physico-chimiques de cette cellule spécifique sont décrites dans le Tableau 11 ainsi que celles de la LGHG2.

Ces deux cellules se caractérisent par des dynamiques d'emballlement thermique et des énergies thermiques relarguées différentes [26] (Tableau 11). Par conséquent, l'utilisation de ces cellules va permettre d'étudier l'influence du flux thermique du jet de matières de la cellule gâchette sur la cinétique de propagation de l'ET dans un pack de batterie.

b. Impact de la technologie de la cellule sur le temps de propagation

Avant d'effectuer un essai de propagation d'ET dans un pack de batterie constitué de RASSB, j'ai tout d'abord analysé l'influence de chaque technologie de cellule sur les caractéristiques de la propagation de l'emballlement thermique, en particulier le rôle du flux thermique émis par la source par rapport à un seuil potentiellement différent pour l'autoéchauffement de la cible (ESSAI 10). Pour cela, j'ai réalisé le montage suivant : cellule gâchette (LGHG2) ; cellule cible (RASSB).

Comme décrit précédemment, la cellule gâchette est chauffée jusqu'à l'initialisation de l'ET (Figure 82.a), dégageant ainsi des gaz chauds, des particules chaudes et des flammes, faisant monter drastiquement la température en surface des cellules et la pression à l'intérieur de l'installation. La première particule visible sur la Figure 87.a (et Figure 86.a), arrivant sur la cellule cible RASSB, caractérise le début de l'événement à t_{ini} (Figure 87.(1)). La pression dans le montage augmentant, le débit de gaz croît donc également. Par la suite, plusieurs éjections de gaz successives à $t_{ini+131ms}$, $t_{ini+404ms}$ (Figure 87.(2) et Figure 87.(3)) sont observées, dues à la dégradation de la matière dans la cellule. Ces dégradations, sont illustrées par des pics successifs de débits. Les particules vont ainsi être projetées, une partie d'entre elles va s'accumuler sur la borne positive de la cellule cible (Figure 87.(3)). Celle-ci (RASSB) est donc échauffée de manière significative jusqu'à l'initialisation de la propagation de l'ET à t_p , soit $t_{ini+447ms}$, déterminée par l'expulsion de la première particule visible (Figure 86.c et Figure 87.(4)). Durant cet essai, à l'inverse de l'essai de propagation précédent (Figure 84), une quantité moins importante de particules s'est accumulée sur la cellule cible avant que son emballement thermique se déclenche. Une augmentation significative du débit volumique apparaît à partir de t_p (Figure 87.b), correspondant au début de l'éjection de gaz de la cellule RASSB. Le débit volumique en ET de la cellule RASBB est largement supérieur.

Ce constat vient confirmer des résultats obtenus précédemment sur la cellule RASSB [26]. La matière à l'intérieur de la RASSB continue de se dégrader, contribuant à la génération de gaz. Lors de cet essai, du fait d'une surpression sans doute trop importante dans la cellule, l'opercule s'est partiellement arraché et une grande partie du bobino a été éjectée (Figure 86.d et Figure 87.(5)). Cet incident, visible sur la courbe de débit, se matérialise par un nouveau pic de débit vers $t_{ini+555ms}$. Les réactions chimiques continuent à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule, à plus faible intensité cependant, comme observé sur la courbe de la Figure 87.b après $t_{ini+600ms}$. La pression interne du montage atteint les 72 bars à son maximum à $t_{ini+765ms}$ (t_{end}), exprimant la fin de l'événement.

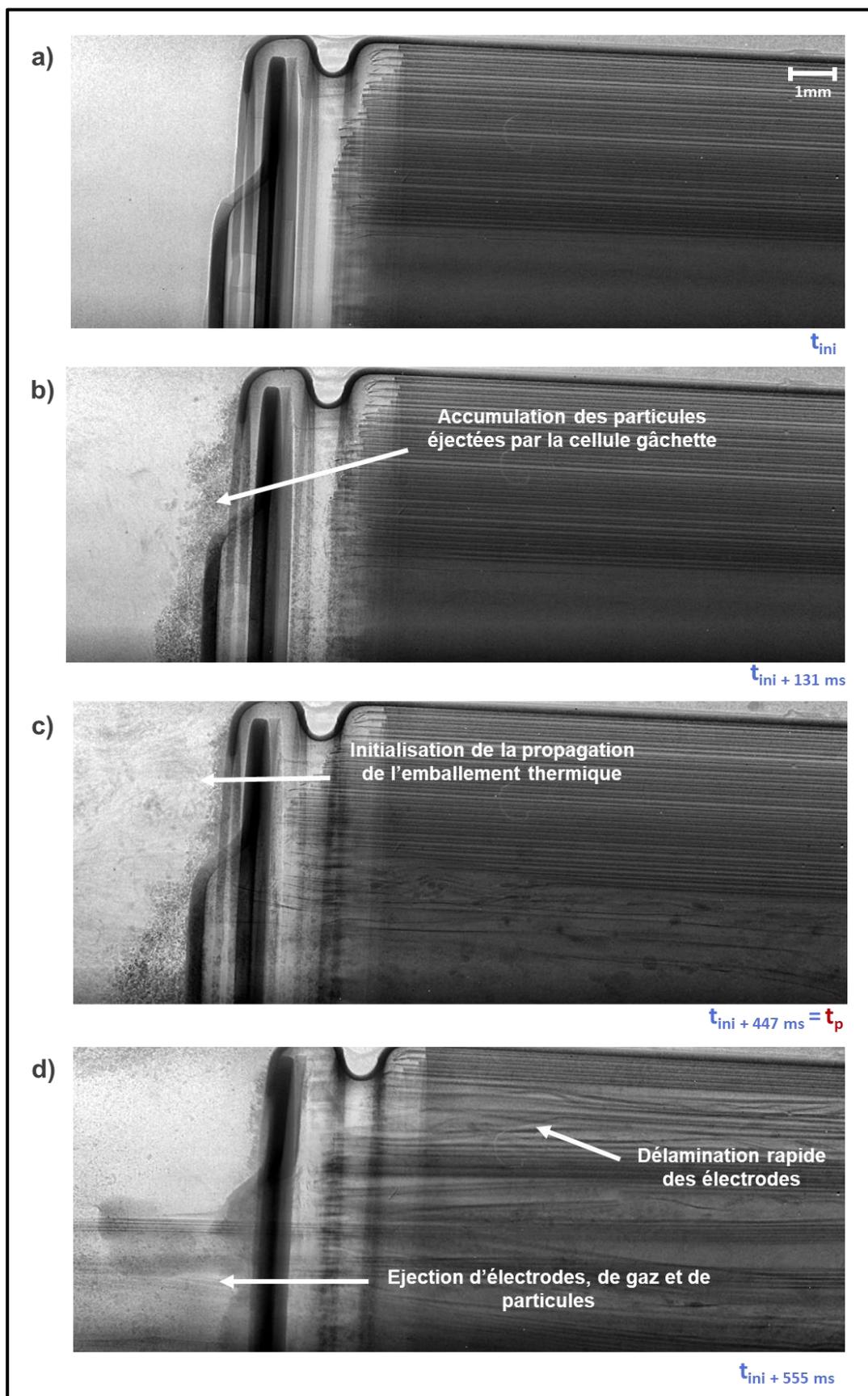


Figure 86 : ESSAI 10 - Radiographie par rayonnement X de la cellule cible RASSB aux temps a) t_{ini} b) $t_{ini}+131$ c) t_p et d) $t_{ini}+555$

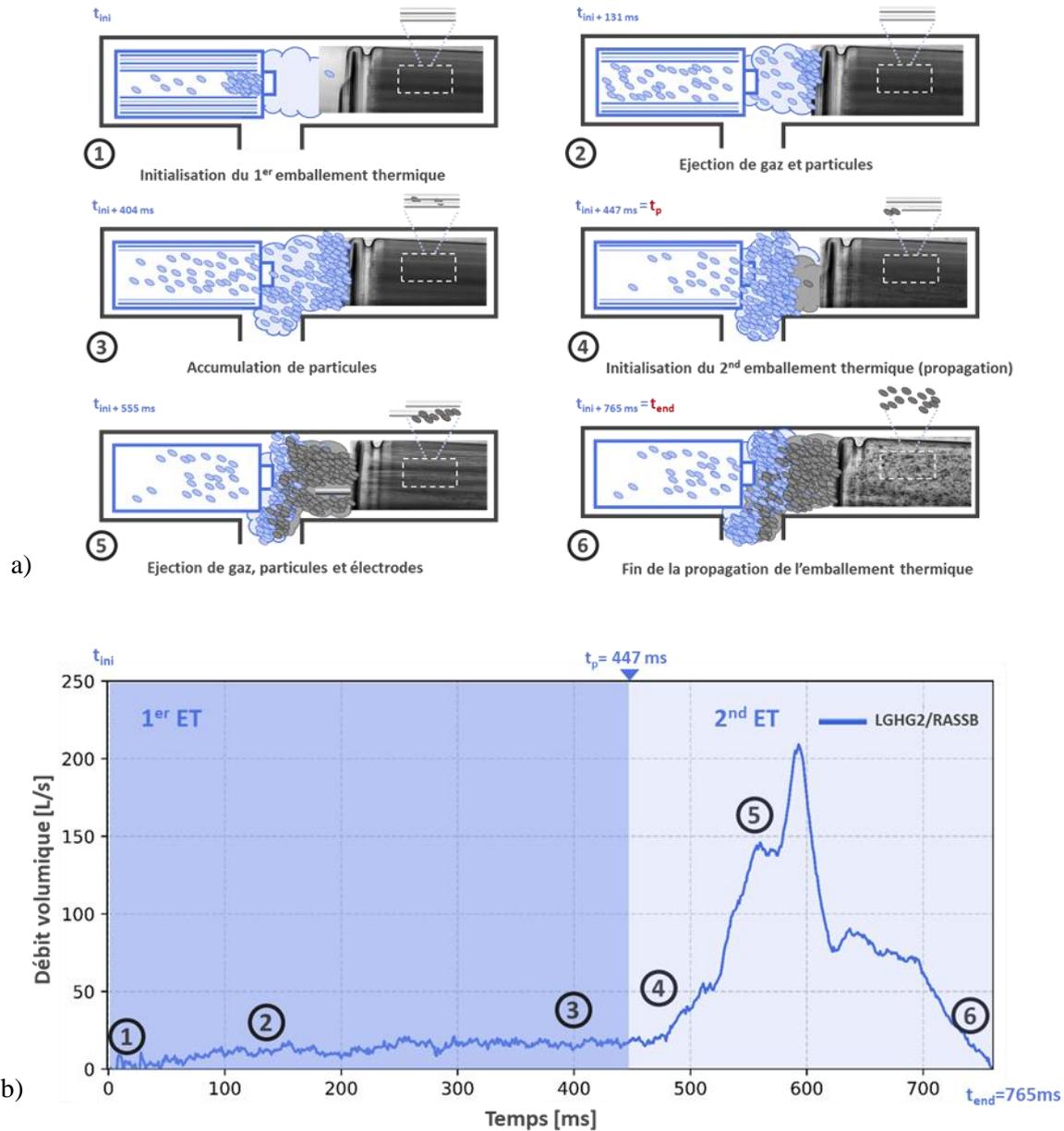


Figure 87 : ESSAI 10 a) Représentation schématisée de l'emballlement thermique (ET) de la cellule gâchette LGHG2 (à gauche) faisant face à une cellule cible RASSB (à droite) - radiographie par rayonnement X de la cellule cible 2) Débit volumique mesuré à partir de mesure de pression - publié dans [34]

Par la suite, à partir du débit de gaz mesuré et des mesures de calorimétries (Figure 87), le flux thermique émis par le jet de matières de chaque cellule a pu être calculé. Les flux thermiques de cet essai et de 2 autres essais (autres couples de cellules) sont illustrés dans Figure 88.

Avec des cellules gâchettes identiques, les deux essais (LGHG2/LGHG2 et LGHG2/RASSB) ont des courbes de flux thermiques comparables pour le premier emballlement thermique. Cependant, à t_p (1^{ère} particule éjectée par la cellule cible ; dans notre cas 447 et 507 ms), le flux thermique augmente considérablement (au-delà de 600 kW) pour la cellule cible RASSB, alors que le flux thermique de la cellule cible LGHG2 reste stable. La cellule cible LGHG2 génère un flux thermique pendant l'ET sous forme de pics successifs. A l'inverse, le flux de la RASSB est constitué d'un « seul » pic élevé. Ce phénomène s'observe également au niveau des mesures de débits et corrobore les observations précédentes [26].

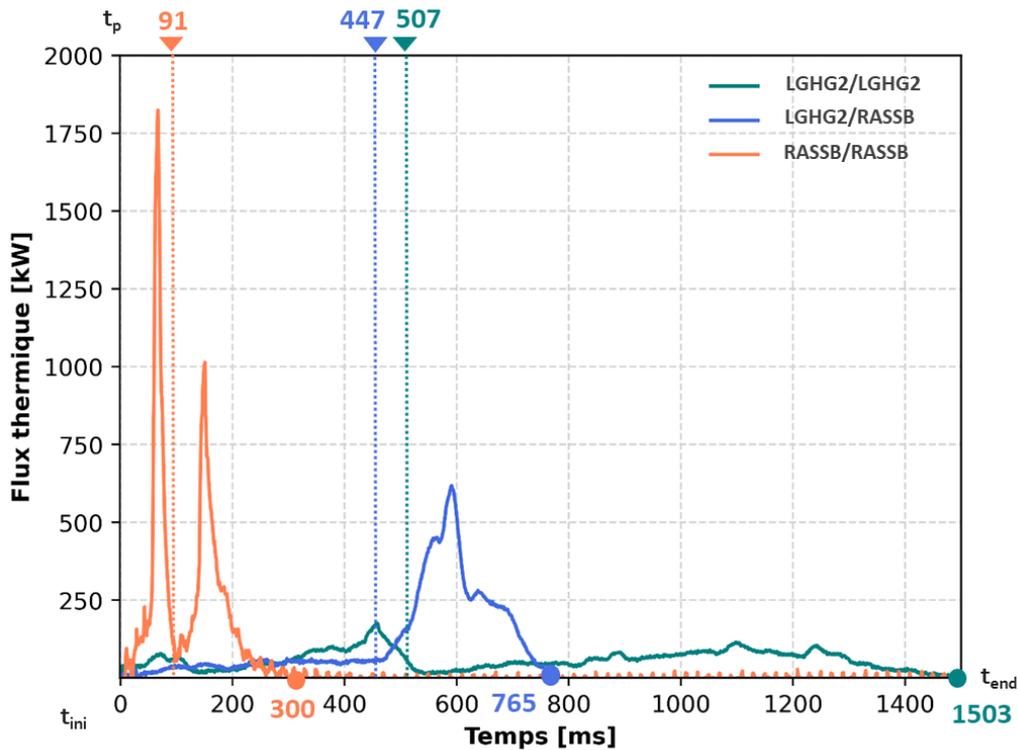


Figure 88 : ESSAIS 9 à 11 - Comparaison des flux thermiques associés aux émissions de matières de chaque cellule lors de trois essais de propagation (9 : LGHG2/LGHG2, 10 : LGHG2/RASSB, 11 : RASSB/RASSB) avec les temps de propagation et de fin d'évènement - publié dans [34]

L'intérêt majeur de ce test est de dissocier l'influence des cellules sources et cibles sur t_p . Bien entendu, ce scénario n'a pas vocation à être représentatif d'un véritable module de batterie ; il est en effet tout à fait inhabituel de mobiliser différentes technologies de cellules dans un même module.

Les flux thermiques des cellules gâchettes commerciales LGHG2 restent relativement proches et comparables dans les 2 essais (Figure 88). Le léger écart des flux observés provient de la dispersion entre cellules commerciales. Cependant, nous pouvons considérer que les données relevées ont le même ordre de grandeur. Les cellules cibles ont donc reçu un apport thermique sensiblement équivalent dans ces deux essais. Soulignons aussi que les temps de propagation t_p des essais LIB/LIB et LIB/RASSB sont du même ordre de grandeur, de l'ordre d'une demi-seconde ; il reste cependant légèrement plus faible dans l'essai LIB/RASSB. Si l'on compare les caractéristiques physiques des deux cellules (

Tableau 11), à température d'initialisation de l'ET équivalent, la masse et la capacité thermique de la RASSB sont inférieures. Cela pourrait expliquer l'écart de 12 % de temps de propagation (447 vs 507 ms). L'ET de la RASSB est plus rapide ou violent du fait d'un flux de matière et thermique plus important. Par ailleurs, la fin de la propagation (t_{end}) est totalement différente car l'emballement de la RASSB est beaucoup plus rapide (200 ms de moins environ) comme décrit dans une publication à laquelle ces travaux ont contribué [26].

On remarque ici tout l'intérêt de cet essai pour dissocier l'influence des cellules gâchettes, devant les propriétés des cibles, sur le temps de propagation de l'emballement thermique t_p . Le flux thermique émis par la cellule gâchette est donc un facteur très important de la propagation. Il est à prendre en compte pour des futures études des phénomènes de propagation de l'emballement thermique.

c. Impact du flux thermique généré par la cellule gâchette sur la propagation de l'emballlement thermique

Pour ce dernier essai (RASSB/RASSB ; ESSAI 11), deux RASSB ont été placées face à face pour évaluer à la fois l'influence de flux thermiques sur la propagation, mais également, pour la première fois, les risques de propagation de l'ET avec des technologies tout solide.

Une nouvelle fois, la cellule gâchette est chauffée jusqu'à l'initialisation de l'emballlement thermique, projetant gaz chauds, particules chaudes et flammes, augmentant grandement la température et la pression. La première particule éjectée, visible sur la radiographie aux rayons X (Figure 89.a Figure 90.(1)), arrivant sur la cellule cible, détermine le début de l'ET à t_{ini} . La pression du montage augmentant rapidement, le débit de gaz croît donc également (Figure 90.(2)).

Comme dans l'essai précédent, l'opercule de la cellule RASSB est éjecté (ainsi que le bobino) et projeté sur la cellule cible (Figure 89.c et Figure 90.(3)). Cet évènement est visible sur la courbe de débit de gaz, qui atteint alors son maximum (413 L/s) à $t_{ini+69ms}$. Cette collision provoque par ailleurs le recul de la cellule cible. Par la suite, une forte diminution du débit est observée et indique la fin de ce premier emballlement. Dans un même temps, la deuxième cellule a été échauffée très rapidement jusqu'à déclencher la propagation de l'ET à $t_p = t_{ini+91ms}$ (temps déterminé par l'apparition de la première particule visible issue de la cellule cible ; Figure 89.d et Figure 90.(4)). Sous l'effet d'une forte surpression interne, la cellule est propulsée vers l'avant, éjectant également une partie du bobino et son opercule (Figure 90.(5)). L'intensité de cette réaction se traduit par une seconde montée brutale du débit à $t_{ini+151ms}$ (Figure 90.5) ; le pic de débit atteint alors 230L/s. Les réactions chimiques exothermiques continuent ainsi, en majorité à plus faible intensité, hors de la cellule et hors du faisceau synchrotron. La pression relative mesurée dans le montage est maximale (43 bars) à $t_{ini+300ms}$ (t_{end}), annonçant la fin de l'évènement. Par ailleurs, en regardant uniquement la pression maximale, on observe que moins de gaz est généré dans cette configuration d'essai, venant du fait que ce type de cellule produit moins de gaz que les LGHG2.

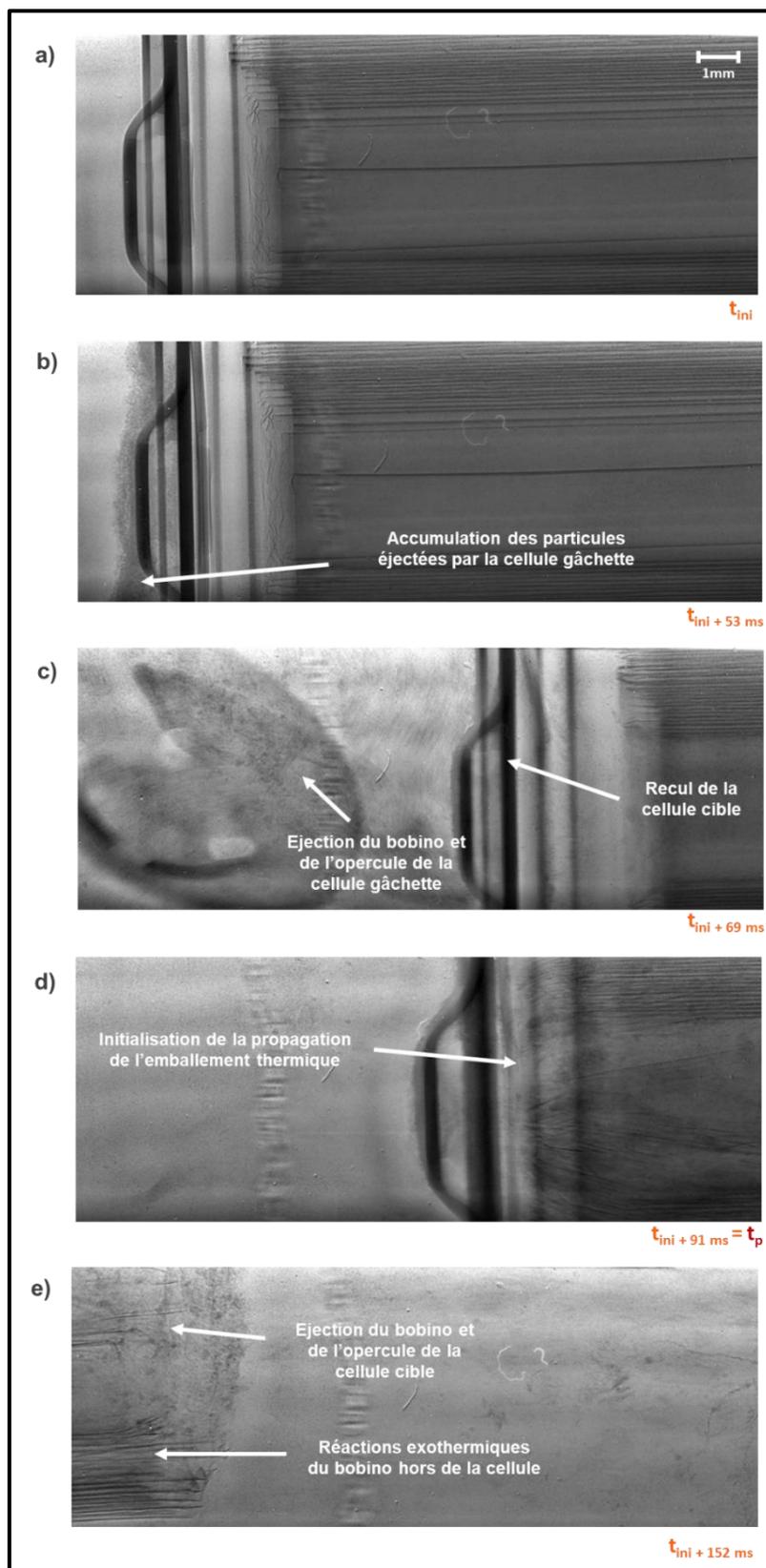


Figure 89 : ESSAI 11 - Radiographie par rayonnement X de la cellule cible RASSB aux temps a) t_{ini} b) $t_{ini}+53$ c) $t_{ini}+69$ d) t_p et e) $t_{ini}+152$

Ainsi, les trois temps caractéristiques (t_{ini} , t_p et t_{end}) du phénomène de propagation de l'emballement thermique ont pu être déterminés dans le cas d'un module simplifié de batterie constitué de cellules tout-solides. La durée de ce phénomène est largement plus courte avec des cellules RASSB (t_{ini} à t_{end} = 300 ms) que dans le cas de cellules lithium-ion (1 503 ms ; Figure 88). Les processus sont donc largement plus rapides (globalement 5x plus rapides). Le phénomène est déjà terminé dans l'essai RASSB/RASSB alors que la propagation n'a toujours pas commencé dans l'autre essai. Par ailleurs, le temps de propagation est de 91 ms (5 fois plus faible à nouveau) pour la cellule RASSB. Un paramètre semble impacter fortement la cinétique de propagation.

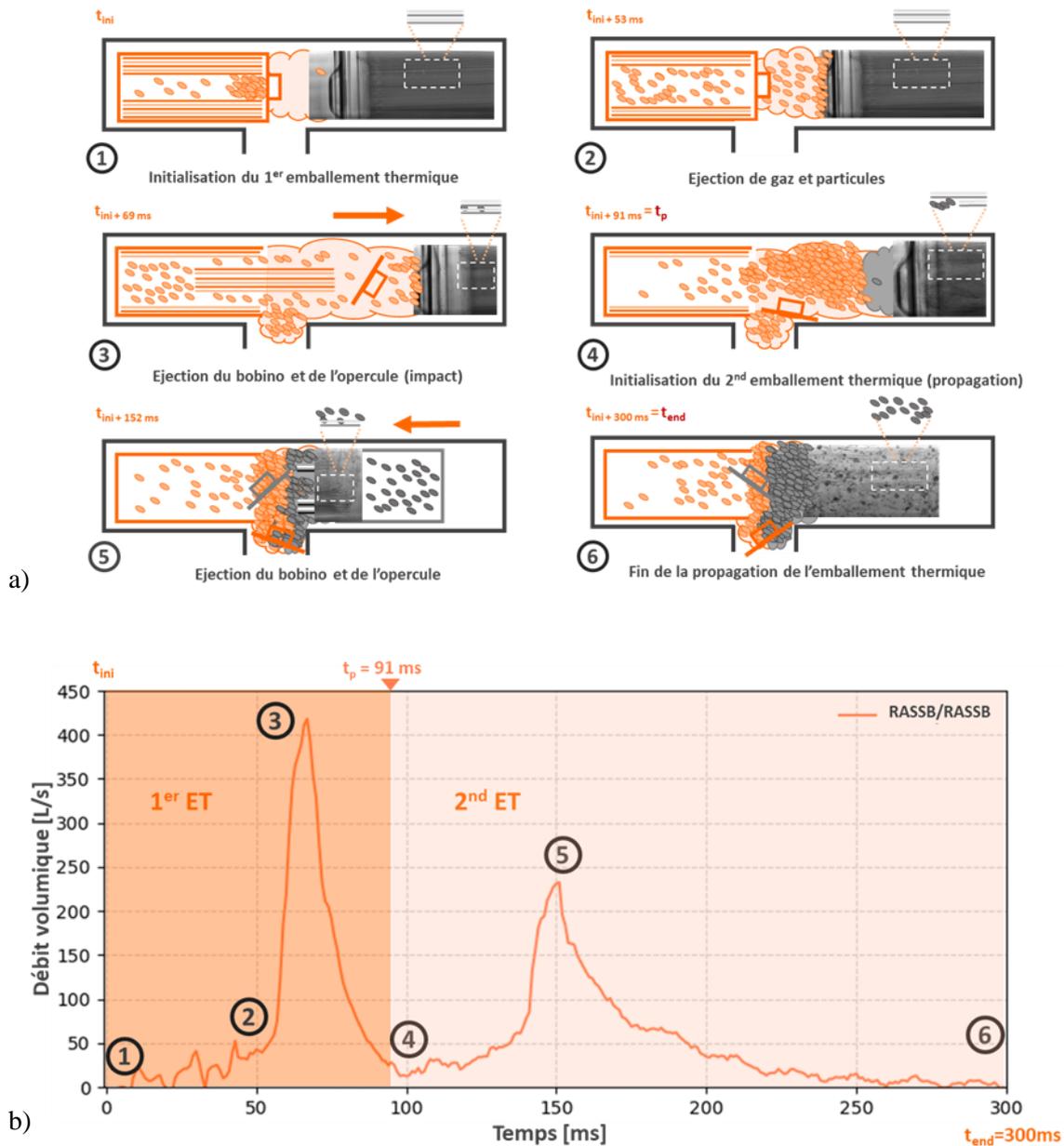


Figure 90 : ESSAI 11 - a) Représentation schématique de l'emballement thermique (ET) de 2 cellules RASSB (cellule gâchette à gauche ; cellule cible à droite) - radiographie par rayonnement X de la cellule cible 2) Débit volumique mesuré à partir du premier emballement thermique (t_{ini}) jusqu'à la fin de la propagation (t_{end}) - publié dans [34]

Si l'on compare les flux thermiques de cet essai (Figure 85) avec ceux calculés pour les 2 précédents essais, il apparaît que les flux thermiques et de matière observés des RASSB sont largement supérieurs (jusqu'à 10 fois) à ceux des LGHG2. Le flux maximal émis par la cellule LGHG2 est de 176 kW, celui de la cellule RASSB, est de 1 828 kW. Le flux thermique semble largement influencer le temps de propagation. Cependant, les échanges thermiques ne sont pas sans pertes thermiques, liées au design de l'expérience et donc d'un pack de batterie. Un flux thermique 10 fois supérieur n'induit donc pas une réduction proportionnelle du temps de propagation. Dans notre cas, ce temps est divisé par 5 (et non par 10). Par ailleurs, l'énergie apportée par les deux types de cellules est assez proche (respectivement 69.8 and 79 kJ ;

Tableau 11) ; cette énergie ne semble pas être un facteur expliquant la différence de temporalité observée, contrairement au flux thermique.

Cette influence du flux thermique a déjà été évoquée [29]. Ces travaux [29] préconisent de réduire le flux thermique généré par la cellule source pour retarder ou inhiber le processus de propagation. Cependant, dans cette étude précédente, seuls les échanges thermiques entre les deux parois de cellules accolées étaient pris en compte ; l'impact des gaz, particules et flammes n'était pas considéré.

Ainsi, mes travaux appuient le fait que le flux thermique est donc un facteur important de la propagation, et insistent sur l'apport non négligeable par le jet de matières. Il est donc à prendre en considération dans les futures études sur les phénomènes de propagation de l'emballement thermique.

Par ailleurs, il est important de garder en tête que les premiers résultats apportés ici correspondent à une estimation haute du flux thermique généré par le jet de matière issu de l'emballement thermique de chaque cellule. Le design des modules peut limiter l'impact du flux thermique aux cellules cibles. Il serait ainsi intéressant, par la suite, de quantifier ce flux transmis à ces dernières et de développer des expérimentations en conséquence.

Par ailleurs, mes travaux montrent que l'étude de la propagation de l'ET dans des packs ou modules composés d'ASSB restent largement à approfondir. Ces premiers essais montrent que la propagation dans un pack de batterie, composé d'ASSB, est possible. Ce type de cellule est en cours de développement ; les travaux visent notamment à réduire ou éliminer l'électrolyte liquide des batteries [30]. Ces batteries sont souvent considérées comme plus sûres, en se basant uniquement sur un électrolyte solide non volatil et ininflammable. Certes, nous observons qu'une quantité moindre de gaz est générée, sans pour autant éviter la propagation. Plusieurs travaux de recherche [31, 32, 33] soulignent que la sécurité de cette nouvelle technologie doit être approfondie. Enfin, malgré des efforts intensifs pour développer de nouveaux matériaux avec des objectifs de sécurité élevés, aucune donnée expérimentale concernant les risques de propagation dans un module ou pack de batterie d'ASSB n'a encore été publiée à ma connaissance. Ainsi, mes travaux donnent une première évaluation des risques de propagation, dans une configuration expérimentale.

6. Conclusions et perspectives

Une partie significative de mes travaux s'est concentrée sur le volet thermique du phénomène de propagation ; les résultats sont présentés dans le présent chapitre.

J'ai pu développer une nouvelle méthode d'estimation du flux thermique émis par les éjectas de la cellule source, basée sur des mesures calorimétriques d'énergie totale libérée et sur l'analyse de la dynamique des processus interne de dégradation. Ainsi, j'ai pu appliquer cette méthode pour déterminer le flux thermique généré par l'éjection de l'ensemble des gaz, flammes et particules durant l'emballement thermique de la cellule gâchette de plusieurs natures.

Par ailleurs, grâce à la radiographie rapide aux rayons X mobilisant la technologie de l'ESRF, j'ai pu observer, pour la première fois, la propagation de l'ET dans un module simplifié de batterie. Mes travaux montrent l'influence du jet de matières de l'emballement thermique de la cellule gâchette sur la propagation de l'ET. Il peut suffire seul au déclenchement de ce phénomène de propagation. D'autre part, la présence d'un amas de particules sur la cellule cible, pose la question de l'apport thermique de ces derniers et leur impact sur l'initialisation d'un deuxième ET. Il faudrait donc réfléchir, pour le développement de futurs modules et packs de batteries, à davantage prendre en compte l'évacuation des particules, en plus de l'évacuation des gaz. L'emplacement et le dimensionnement des événements présents dans des modules ou packs seront à considérer avec attention dans les recherches futures [22]. Il serait d'ailleurs intéressant de quantifier expérimentalement l'apport de chaleur de ces particules seules dans le flux thermique.

Le couplage entre imagerie aux rayons X et essais thermodynamiques pour l'étude de la propagation, permet de définir avec précision trois temps caractéristiques de la propagation (t_{ini} , t_p et t_{end}). La cohérence de l'observation de ces instants caractéristiques, par deux méthodes de mesures distinctes (optique / variation brutale de température et de pression), est une force pour l'analyse de ces essais complexes. Différents essais mobilisant ce dispositif expérimental ont montré l'influence du flux thermique émis par la cellule gâchette lors de l'éjection de matières sur la cinétique de propagation. Un flux thermique 10 fois supérieur induit une division du temps de propagation par 5 pour mon montage expérimental. Enfin, la sécurité de pack de batterie composé de cellules tout solide a été évoqué et une première étude expérimentale de propagation a été réalisée. D'autres essais restent à réaliser afin d'étudier la variabilité des phénomènes pour ce type de cellule afin de consolider l'étude. Nous pouvons retenir, à ce stade, qu'à partir de cellules chargées reconstituées, malgré la présence de gaz en moindre quantité, la propagation reste possible et plus rapide.

Dans ce chapitre, mes travaux se sont concentrés particulièrement sur l'apport thermique amené par l'éjecta dans l'étude de propagation de l'emballement thermique. Toutes ces analyses permettent une meilleure compréhension des phénomènes de propagation. Ces premiers résultats montrent l'importance de développer la recherche scientifique dans ce sens. Ils pourront être utilisés comme données d'entrée ou comparaison pour de nouveaux modèles prenant en compte à la fois l'aspect dynamique et thermique de ce jet de matières lors d'emballement thermique. Ces travaux sur la propagation de l'emballement thermique et du de la mise en évidence du rôle du flux thermique estimé de manière originale ont fait ainsi l'objet d'une deuxième publication [34].

7. Bibliographie

- [1] S. Voigt, F. Sträubig, S. Palis, A. Kwade et C. Knaust, «Experimental comparison of Oxygen Consumption Calorimetry and Sensible Enthalpy Rise Approach for determining the heat release rate of large-scale lithium-ion battery fires,» *Fire Safety Journal*, vol. 126, p. 103447, 2021.
- [2] J. Bai, Z. Wang, T. Gao, W. Bai et J. Wang, «Effect of mechanical extrusion force on thermal runaway of lithium-ion batteries caused by flat heating,» *Journal of Power Sources*, vol. 230305, p. 507, 2021.
- [3] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, I. Hunt, T. J. Mason, Millichamp, J., Michel, M. D., Offer, G. J., Hinds, G., Brett, D. J. L. et Shearing, P. R., «In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway,» *Nature communications*, vol. 6, n°11, p. 6924, 2015.
- [4] W. Q. Walker, J. J. Darst, D. P. Finegan, G. A. Bayles, K. L. Johnson, E. C. Darcy et S. L. Rickman, «Decoupling of heat generated from ejected and non-ejected contents of 18650-format lithium-ion cells using statistical methods,» *Journal of power sources*, vol. 415, pp. 207-218, 2019.
- [5] A. O. Said, C. Lee, X. Liu, Z. Wu et S. I. Stoliarov, «Simultaneous measurement of multiple thermal hazards associated with a failure of prismatic lithium ion battery,» *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 37, n°13, pp. 4173-4180, 2019.
- [6] D. Mishra, K. Shah et A. Jain, «Investigation of the impact of flow of vented gas on propagation of thermal runaway in a Li-ion battery pack,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n°16, p. 060555, 2021.
- [7] D. Mishra, P. Zhao et A. Jain, «Thermal Runaway Propagation in Li-ion Battery Packs Due to Combustion of Vent Gases,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 169, n°110, p. 100520, 2022.
- [8] Y. Jia, M. Uddin, L. Y. et J. Xu, «Thermal runaway propagation behavior within 18,650 lithium-ion battery packs : A modeling study,» *Journal of Energy Storage*, vol. 31, p. 101668, 2020.
- [9] H. Zhai, H. Li, P. Ping, Z. Huang et Q. Wang, «An experimental-based Domino prediction model of thermal runaway propagation in 18,650 lithium-ion battery modules,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 181, p. 122024, 2021.
- [10] F. R. J. Rouquerol, P. Llewellyn et R. Denoyel, «Calorimétrie: principes, appareils et utilisation,» *Techniques de l'ingénieur*, p. 1202, 2012.
- [11] A. S. Vince, «Etat de l'Art des Méthodes Expérimentales d'Analyse de Risque de l'Emballlement Thermique,» INERIS, Direction des Risques Accidentels, 2000.
- [12] X. He, C. Zhao, Z. Hu, F. Restuccia, F. Richter, Q. Wang et G. Rein, «Heat transfer effects on accelerating rate calorimetry of the thermal runaway of Lithium-ion batteries,» *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 162, pp. 684-693, 2022.
- [13] M. S. M. Said et M. Z. M. Tohir, «Characterisation of thermal runaway behaviour of cylindrical lithium-ion battery using Accelerating Rate Calorimeter and oven heating,» *Case Studies in Thermal Engineering*, vol. 28, p. 101474, 2021.
- [14] X. Feng, M. Fang, X. He, M. Ouyang, L. Lu, H. Wang et M. Zhang, «Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry,» *Journal of power sources*, vol. 255, pp. 294-301, 2014.
- [15] C. Liu, W. Shen, X. Liu, Y. Chen, C. Ding et Q. Huang, « Research on thermal runaway process of 18650 cylindrical lithium-ion batteries with different cathodes using cone calorimetry,» *Journal of Energy Storage*, vol. 64, p. 107175, 2023.
- [16] C. Y. Jhu, Y. W. Wang, C. Y. Wen et C. M. Shu, «Thermal runaway potential of LiCoO₂ and Li (Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}) O₂ batteries determined with adiabatic calorimetry methodology,» *Applied Energy*, vol. 100, pp. 127-131, 2012.
- [17] R. N. Walters et R. E. Lyon, «Measuring energy release of lithium-ion battery failure using a bomb calorimeter,» US Department of Transportation: Federal Aviation Administration Report No. DOT/FAA/TC-15/40, 2016.
- [18] X. Liu, S. I. Stoliarov, M. Denlinger, A. Masias et K. Snyder, «Comprehensive calorimetry of the thermally-induced failure of a lithium ion battery,» *Journal of Power Sources*, vol. 280, pp. 516-525, 2015.

- [19] T. Rappsilber, N. Yusfi, S. Krüger, S. K. Hahn, T. P. Fellingner, J. K. von Nidda et R. Tschirschwitz, «Meta-analysis of heat release and smoke gas emission during thermal runaway of lithium-ion batteries.», *Journal of energy storage*, vol. 60, p. 106579, 2023.
- [20] J. Fang, J. Cai et X. He, «Experimental study on the vertical thermal runaway propagation in cylindrical Lithium-ion batteries: Effects of spacing and state of charge,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 197, p. 117399, 2021.
- [21] ESRF, «ESRF - ID19,» ESRF, [En ligne]. Available: <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID19.html>. [Accès le 09 2023].
- [22] A. Pröll et M. Pucher, «Système de batterie avec refroidissement actif de canal de ventilation». Autriche Brevet EP 4 220 820 A1, 2 Août 2023.
- [23] P. Liu, Y. Li, B. Mao, M. Chen, Z. Huang et Q. Wang, «Experimental study on thermal runaway and fire behaviors of large format lithium iron phosphate battery,» *Applied Thermal Engineering*, vol. 192, p. 116949, 2021.
- [24] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, A. Lorén et B. E. Mellander, «Characteristics of lithium-ion batteries during fire tests,» *Journal of Power Sources*, vol. 271, pp. 414-420, 2014.
- [25] P. Ping, Q. Wang, P. Huang, K. Li, J. Sun, D. Kong et C. Chen, «Study of the fire behavior of high-energy lithium-ion batteries with full-scale burning test,» *Journal of Power Sources*, 285, vol. 285, pp. 80-89, 2015.
- [26] J. Charbonnel, N. Darmet, C. Deilhes, L. Broche, M. Reytier, P. X. Thivel et R. Vincent, «Safety Evaluation of All-Solid-State Batteries: An Innovative Methodology Using In Situ Synchrotron X-ray Radiography,» *ACS Applied Energy Materials*, vol. 9, n°15, pp. 10862-10871, 2022.
- [27] G. H. Kim, A. Pesaran et R. Spotnitz, « A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells,» *Journal of power sources*, vol. 170, n°12, pp. 476-489, 2007.
- [28] N. Johnson et P. Albertus, «Modeling thermal behavior and safety of large format all-solid-state lithium metal batteries under thermal ramp and short circuit conditions,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 169, n°16, p. 060546, 2022.
- [29] C. Jin, Y. Sun, H. Wang, Y. Zheng, S. Wang, X. Rui, C. Xu, X. Feng, H. Wang et M. Ouyang, «Heating power and heating energy effect on the thermal runaway propagation characteristics of lithium-ion battery module: Experiments and modeling,» *Applied Energy*, vol. 312, p. 118760, 2022.
- [30] X. Yu, R. Chen, L. Gan, H. Li et L. Chen, «Battery Safety: From Lithium-Ion to Solid-State Batteries,» *Engineering*, vol. 21, pp. 9-14, 2023.
- [31] A. M. Bates, Y. Preger, L. Torres-Castro, K. L. Harrison, S. J. Harris et J. Hewson, «Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries?,» *Joule*, vol. 6, n°14, pp. 742-755, 2022.
- [32] R. Chen, A. M. Nolan, J. Lu, J. Wang, X. Yu, Y. Mo, L. Chen, X. Huang et H. Li, «The thermal stability of lithium solid electrolytes with metallic lithium,» *Joule*, vol. 4, n°14, pp. 812-821, 2020.
- [33] Y. Guo, S. Wu, Y. B. He, F. Kang, L. Chen, H. Li et Q. H. Yang, «Solid-state lithium batteries: Safety and prospects,» *EScience*, vol. 2, n°12, pp. 138-163, 2022.
- [34] N. Darmet, J. Charbonnel, M. Reytier, L. Broche et R. Vincent, «First Experimental Assessment of All-Solid-State Battery Thermal Runaway Propagation in a Battery Pack,» *ACS Applied Energy Materials*, 2024.
- [35] D. Zeng, L. Gagnon et Y. Wang, «Network thermal-runaway propagation model—An experimental and modeling study,» *Fire Safety Journal*, vol. 140, p. 103899, 2023.
- [36] M. Fransson, L. Broche, M. Buckwell, J. Pfaff, H. Reid, C. Kirchner-Burles, M. Pham, S. Moser, A. Rack, S. Nau, S. Schopferer, D. P. Finegan et P. Shearing, «Sidewall breach during lithium-ion battery thermal runaway triggered by cell-to-cell propagation visualized using high-speed X-ray imaging,» *Journal of Energy Storage*, vol. 71, p. 108088, 2023.
- [37] Z. Wang, T. He, H. Bian, F. Jiang et Y. Yang, «Characteristics of and factors influencing thermal runaway propagation in lithium-ion battery packs,» *Journal of Energy Storage*, vol. 41, p. 102956, 2021.
- [38] S. Gao, L. Lu, M. Ouyang, Y. Duan, X. Zhu, C. Xu, B. Ng, N. Kamyab, R. E. White et P. T. Coman, «Experimental study on module-to-module thermal runaway-propagation in a battery pack. Journal of the electrochemical society,» *Journal of the electrochemical society*, vol. 166, n°110, p. A2065, 2019.

Synthèse et conclusion générale

Au cours de ces dernières décennies, plusieurs incidents et accidents sont apparus de par le monde impliquant des batteries lithium-ion (lors de la fabrication, de l'utilisation, du stockage et du recyclage, ou bien de la mise au rebut des batteries). L'emballage thermique, principale source d'incident de cette technologie, peut être initiateur de sur-incident, voire d'accidents graves, avec la propagation de l'emballage thermique dans un module de batterie.

Lors de ma thèse, une grande partie de mes travaux de thèse s'est concentrée sur le développement de moyens afin de mieux comprendre et appréhender les phénomènes d'ET, les conditions qui participent à sa survenue, les processus en cause (d'un point de vue mécanique, chimique, thermique...) et les dynamiques associées. Ces moyens complexes et novateurs ont nécessité des développements à l'amont pour les maîtriser (essais préparatoires ; calages ; conditions de sécurité particulières), ainsi que pour exploiter ces résultats (exploitation des prises de vues par exemple ; développement de nouvelles méthodes de calculs).

Le phénomène d'ET est par définition complexe et il demande une analyse multi-physique (mécanique, dynamique, thermique, diphasique, chimique,...) sur un court laps de temps. Il est ainsi difficile d'analyser l'ET dans sa globalité. Néanmoins, l'originalité de mes travaux repose sur la diversité des approches expérimentales mises en œuvre, et leurs complémentarités. La majorité des travaux référencés dans la littérature est fondée sur une démarche/des approfondissements par thématique [1, 2] ou sur des modélisations pour disposer d'une vue d'ensemble [3, 4]. Ainsi, mes travaux viennent consolider et apporter de nouvelles compréhensions du phénomène et des démarches nouvelles.

C'est pourquoi, différentes approches (essais ; couplages de différents capteurs thermiques, électriques, mécaniques, optiques...) ont été adoptées pour appréhender quelques phénomènes constitutifs de cet ensemble. Certains mobilisent une technologie avancée (cas des radiographies aux rayons X de cellules à l'ESRF par exemple pour observer à l'intérieur de la cellule la dynamique de dégradation de la matière), des démarches nouvelles ou exploratoires (adaptation de capteurs internes pour estimer la vitesse d'éjection des gaz). S'agissant de phénomènes rapides, la haute résolution temporelle (à l'échelle de la milliseconde) est nécessaire. De la même façon, des instruments « peu intrusifs » ont été recherchés (cas du capteur de pression « interne » ; radiographie par rayons X).

Mes travaux se donc sont attachés, pour chaque décomposition et objectifs recherchés (à l'échelle de chaque chapitre), à faire un état des lieux bibliographique. Plusieurs méthodes de mesures/approches ont été utilisées dans différentes conditions d'essais (abus électrique ou thermique ; essai d'emballage thermique seul ou propagation) afin de répondre aux différentes questions posées.

J'ai eu l'occasion de mettre en place de nombreux essais, mais aussi de rechercher à maîtriser leur reproductibilité dans la plupart des cas (mesure de l'énergie thermique libérée lors de l'ET de chaque cellule). Dans un souci de lisibilité et de compréhension du présent mémoire de thèse, j'ai fait le choix de ne présenter que certains d'entre eux et me suis attachée à décrire précisément les phénomènes et résultats d'un seul essai. A ce titre, pour la plupart des résultats uniques obtenus, ils sont consolidés par des répliques. D'autre part, pour les essais à l'ESRF, j'ai choisi d'obtenir un faisceau de résultats issus de différentes conditions d'essais plutôt que la reproductibilité. Néanmoins, ces différents résultats concordent, notamment la caractérisation de l'emballage thermique soit par la visualisation aux rayons X soit par la mesure de température et de pression.

Une attention particulière a été portée sur la sécurité durant les expérimentations complexes, notamment lors de la phase de préparation, mais aussi durant et après chaque essai. A tout instant, il existe des risques de sécurité dont il faut avoir conscience. Ainsi, tous les essais réalisés sont des essais « déportés » dans une salle adjacente, le pilotage étant réalisé à distance. Des systèmes de ventilations et des équipements de protections sont nécessaires. Toutes ces manipulations ont enfin nécessité de ma part de disposer d'habilitations électriques et chimiques à l'amont. La manipulation de cellule lithium-ion mérite une attention particulière en termes de sécurité, nécessitant une vigilance qui ne doit pas faiblir.

Mes travaux se sont focalisés sur quelques cas/situations précises et plutôt dans le but d'être conservatif. Ainsi, les expériences ont été menées majoritairement à SOC 100 %, qui correspond généralement aux situations les plus extrêmes en termes de dégagement d'énergie et de gaz sur des cellules. Par ailleurs, un seul type de cellule a été utilisé (cellule LGHG2 avec une cathode de NMC811 et du graphite-silicium en anode), pour limiter les facteurs de variabilité des emballages thermiques entre différents types de cellule, mais également de limiter le nombre de paramètres d'étude. Elle a aussi été choisie pour sa forte « réactivité » lors de l'emballage thermique. L'ensemble des essais a été réalisé sur des cellules neuves, de façon à ne pas introduire un facteur de variabilité possible lié notamment au vieillissement des cellules.

Ainsi, le Tableau 12 souligne les résultats obtenus dans ma thèse et les **originalités/nouveautés méthodologiques développées (en gras)** :

| | | Objectifs visés - démarches nouvelles | | Phénomène | Méthodologie | Moyens mobilisés | Résultats obtenus |
|--|---|---|------------------------------------|---|---|--|--|
| ESSAI 1 chapitre II | A l'amont de l'ET – abus électrique | Observer la dynamique de génération de gaz | Lien entre ces 2 phénomènes | Génération de gaz | mesure de pression dans la cellule | capteur de pression « interne » | $P_{\text{gaz}} = 0-16 \pm 1$ bars |
| | | Déterminer la déformation induite par les gaz sur les parois | | Déformation des parois de la cellule | mesure des déformations | rosette d'extensométrie | $P_{\text{méca}} = 0-42 \pm 1$ bars |
| ESSAI 2 chapitre III | De l'amont jusqu'à la fin de l'ET de la cellule | Déterminer la dynamique de dégradation | Lien entre ces 2 phénomènes | Dégradation de la matière à l'intérieur de la cellule | imagerie aux rayons X | ESRF - caméra rapide | $rm\% = 0-100\%$ |
| | | Appréhender la dynamique d'éjection des matières de l'intérieur vers l'extérieur de la cellule | | Ejection de matières | - imagerie aux rayons X - Mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | $\dot{V} = 0-80 \pm 20$ L/s |
| ESSAI 3 chapitre III | - abus thermique | Evaluation expérimentale de la vitesse d'expulsion des gaz par mesures de pression dans la cellule | | Ejection de matières | - imagerie « classique » - mesures de pression dans la cellule | - caméra rapide, dans le domaine du visible - capteur de pression dans la cellule | $P_1 = 0-12 \pm 1$ bars $u_3 = 67-179$ m.s ⁻¹ $u_{\text{particules}} = 0-181$ m.s ⁻¹ $C_D = 0,15-0,2$ |
| Estimation de la vitesse d'expulsion des particules par mesures détaillées et des flammes (caméra rapide) | | | | | | | |
| Evaluation de C_D (coefficient de décharge volumique au niveau du col déterminé expérimentalement) | | | | | | | |

| | | | | | | |
|-----------------------------------|--|--|--|---|---|---|
| ESSAIS 4 à 8 chapitre IV | | Mesurer et évaluer l'énergie thermique générée par l'ET de la cellule -5 répliqués- | Production de l'énergie thermique lors de l'ET | calorimétrie adiabatique | - calorimètre /thermocouples - capteur de pression dans le montage | $Q_{th} = 78.5 \pm 3.0 \text{ kJ}$ |
| ESSAI 9 chapitre IV | De l'amont jusqu'à la fin de la propagation de l'ET dans un mini module – abus thermique | - Test de la méthode mobilisée - Appréhender la dynamique de propagation et les échanges thermiques (dynamique d'éjection et flux thermiques) Visualisation claire des particules issues de la cellule gâchette sur la cellule cible | Propagation de l'ET avec des cellules lithium-ion | - imagerie aux rayons X - mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | $t_p = 507 + 42 \text{ ms}$ $t_{end} = 1503 \pm 204 \text{ ms}$ $\dot{V} = 0-67 \pm 5 \text{ L/s}$ $\dot{Q} = 0-176 \pm 80 \text{ kW}$ |
| ESSAI 10 chapitre IV | | Déterminer l'impact de la cellule gâchette sur la propagation Visualisation claire des particules issues de la cellule gâchette sur la cellule cible | Propagation de l'ET avec des cellules lithium-ion et RASSB | - imagerie aux rayons X - mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | $t_p = 447 \text{ ms}$ $t_{end} = 765 \text{ ms}$ $\dot{V} = 0-208 \text{ L/s}$ $\dot{Q} = 0-623 \text{ kW}$ |
| ESSAI 11 chapitre IV | | Observer une possible propagation de l'ET avec des RASSB et comparer l'impact thermique sur la dynamique du phénomène Visualisation claire des particules issues de la cellule gâchette sur la cellule cible | Propagation de l'ET avec des cellules RASSB | - imagerie aux rayons X - mesures de pression à l'intérieur du montage | ESRF - caméra rapide - capteur de pression dans le montage | $t_p = 91 \text{ ms}$ $t_{end} = 300 \text{ ms}$ $\dot{V} = 0-417 \text{ L/s}$ $\dot{Q} = 0-1828 \text{ kW}$ |

Tableau 12 : Bilan des méthodes expérimentales mises en œuvre et des résultats obtenus pour l'étude des différents étapes et processus amenant à la propagation de l'emballage thermique. En gras : nouveautés méthodologiques

Avec les capacités expérimentales disponibles dans mon laboratoire, j'ai cherché à répondre à plusieurs questions importantes sur l'ensemble du phénomène de propagation de l'emballement thermique dans un module de batterie.

Quelle est la pression générée à l'intérieur d'une cellule lithium ion en lien avec la production de gaz ? (Chapitres II et III)

L'instrumentation de la cellule LGHG2 par un capteur « interne » de pression a permis de suivre la génération des gaz durant un essai en surcharge (Tableau 12 : ESSAI 1) et en surtempérature (Tableau 12 : ESSAI 3), tout en cherchant à avoir un faible impact sur le phénomène étudié. L'utilisation de ce capteur a conduit aussi à déterminer la vitesse des gaz éjectés lors de l'emballement thermique en sortie de cellule, à l'aide d'une méthode de calcul spécifique [4]. La mesure de pression interne a ainsi permis de caractériser l'impact d'un incident (thermique ou électrique) dans la cellule, depuis son amorce jusqu'à la cinétique de l'ET. Cette méthode pourrait être un indicateur sur la génération de gaz et aider au développement de cellules et notamment pour le dimensionnement des événements et des godets.

Quels sont les effets de la pression sur les parois de la batterie ? Quels liens entre pression des gaz et déformation du godet dans ce contexte ? (Chapitre II)

La mesure de la pression interne des gaz a été couplée à la mesure des déformations des parois de la cellule. Des jauges de déformations (rosettes) et un capteur de pression interne ont été utilisés lors d'essais en surcharge (Tableau 12 : ESSAI 1). Ainsi, en observant la déformation des parois de la cellule, la mise en parallèle de ces deux méthodes permet de confirmer le cumul des sollicitations mécaniques engendrées par la génération de gaz et le gonflement des électrodes. Ces phénomènes et méthodologies observés/utilisés séparément dans la littérature [5, 6] ont ainsi pu être reliés ici. Dans le cadre d'un essai en surcharge, mes travaux montrent que les sollicitations mécaniques sur le godet de la cellule sont issues du gonflement des électrodes dans un premier temps et majoritairement orthoradiales, puis de la génération de gaz dans un second temps, avec un effet majoritaire axial. Il serait intéressant pour la suite d'étudier ce phénomène pour d'autres types d'essais abusifs (mécanique ou thermique) afin de dimensionner au mieux le godet des cellules lithium-ion ainsi que leurs événements. L'utilisation de ces signaux à des fins de détection lors de la charge par exemple pourrait aussi être envisagée.

Quels sont les liens entre les phénomènes de dégradation de la matière active dans une batterie et l'éjection de matières ? (Chapitres III et IV)

La radiographie rapide aux rayons X à l'ESRF a permis d'observer et d'étudier la dégradation du bobino de cellules 18650 lors d'emballement thermique (Tableau 12 : ESSAI 2), mais aussi la propagation de l'emballement thermique (Tableau 12 : ESSAIS 9 à 11). Pour la première fois, la propagation a été étudiée dans un dispositif expérimental s'apparentant à un module de batterie simplifié. L'expérience permet de montrer l'influence, souvent négligée, des particules incandescentes éjectées par la cellule gâchette sur l'échauffement de la cellule cible et donc de la propagation.

En couplant les observations aux rayons X à des mesures de pression dans des dispositifs expérimentaux de module de batteries, la dynamique de dégradation du bobino et d'éjection de matières a été corrélée pour chaque emballement thermique (Tableau 12 : ESSAIS 2, 9, 10 et 11). Ces essais ont demandé beaucoup de développements spécifiques à l'amont, pour opérer en toute sécurité lors des créneaux horaires ciblés et limités en temps à l'ESRF.

Il s'agissait notamment de maîtriser/circonscrire un phénomène d'emballlement thermique et propagation de l'ET, dans une enceinte pourtant suffisamment mince pour permettre l'imagerie aux rayonnement X.

Quelle est la dynamique d'éjection des gaz, des flammes et des particules en lien avec le suivi de pression interne ? (Chapitre III)

La dynamique d'éjection de matières a également été étudiée par l'intermédiaire du capteur de pression interne et d'une caméra rapide (Tableau 12 : ESSAI 3). La première a permis de déterminer les vitesses d'éjection des gaz expérimentalement et de comparer ces résultats à ceux issus de modélisations connues dans la littérature. La seconde (caméra) a permis la mesure détaillée des vitesses de flammes et particules éjectées. L'utilisation de ces deux méthodes de mesures en simultanée permet d'estimer, pour la première fois, le coefficient de décharge volumique C_D aux orifices de la cellule par voie expérimentale. Bien entendu, ce coefficient évolue rapidement au cours de l'emballlement thermique d'une cellule ; cependant un ordre de grandeur de ce coefficient a été établi. Rappelons aussi que ce coefficient est propre au dimensionnement des orifices de la cellule, au design de cette dernière et aux conditions de son emballlement thermique. Cependant, en réitérant les expériences (sous différentes conditions d'essais et de cellules), l'estimation plus fine de ce coefficient pourrait être établie (robustesse statistique) et aider à l'amélioration du dimensionnement des cellules.

Proposition d'une méthode d'estimation du flux thermique lié à l'éjection de matières (gaz, flammes et particules). (Chapitre IV)

Lors d'un emballlement thermique dans un module de batterie, de la matière est éjectée à haute vitesse ; un flux thermique conséquent est généré. L'énergie thermique libérée par la cellule, a été déterminée dans un calorimètre adiabatique dédié (Tableau 12 : ESSAIS 4-8). Avec une cellule LGHG2 chargée à SOC 100 %, échauffée par une élévation de température de 6°C/min, cette énergie thermique libérée est réutilisée et reliée au débit de matières éjectées (Chapitre III) afin de déterminer le flux thermique engendré. Ainsi, une nouvelle méthode d'estimation du flux thermique lié uniquement à l'éjection de matières est proposée. Il dépend de l'énergie totale libérée, de la perte de masse fixée ici à 80% de manière conservatrice, et du débit et du volume de gaz. Cette estimation du flux thermique généré par la cellule gâchette a permis de démontrer l'influence du flux thermique sur le temps caractéristique de propagation (Tableau 12 : ESSAIS 9-11).

Les données obtenues donnent un aperçu du flux thermique émis par l'éjection de matières pouvant atteindre une cellule cible dans un module de batterie. Par ailleurs, la propagation obtenue sur l'ESSAI 11 a soulevé l'importance de mener de nouveaux travaux sur la sécurité des nouvelles technologies de batteries à électrolyte solide.

Mes différents travaux et approches expérimentales ont montré l'importance de l'étude du flux de matière généré lors de l'emballlement thermique pour l'analyse et la compréhension du phénomène de propagation de l'emballlement thermique, que ce soit de la genèse de la dégradation de la matière jusqu'à son éjection. Pour poursuivre ces recherches, il serait important d'étudier l'apport thermique séparé de chaque composant du jet de matières (gaz, flammes et particules).

En effet, tout l'enjeu, pour une cellule donnée, est de pouvoir concevoir un module et un pack de batterie au lithium-ion plus sûrs. Mes travaux de thèse ont permis de déterminer plusieurs paramètres indispensables à une modélisation de la propagation de l'ET au sein d'un ensemble de cellules tels que la pression interne des gaz lors de sollicitations abusives ou les flux thermiques issus de l'éjection de matière. L'emploi de ces données pour optimiser un design de module/pack en cherchant à réduire le risque de manière prédictive constitue une perspective importante. Bien entendu ces modélisations de type CFD, prenant en compte l'éjecta dans son ensemble (gaz, flammes et particules) devront être validées par de nouveaux essais à l'échelle d'un module en mettant en œuvre à nouveau les développements expérimentaux issus de mes travaux sur les cellules cibles.

Enfin, mes travaux ont souligné que l'étude de l'emballage thermique est complexe et fortement dépendant des caractéristiques de chaque cellule. Pour de futures recherches, il faudra approfondir l'étude de la propagation de l'emballage thermique dans des modules et packs de batterie avec d'autres types de batteries plus capacitatives, pour lesquelles la mitigation des conséquences de l'emballage thermique reste un enjeu de taille. L'adaptation des techniques expérimentales développées à des cellules de plus grande capacités, constitue aussi une perspective.

8. Bibliographie

- [1] X. Li, P. Yan, X. Xiao, J. H. Woo, C. Wang, J. Liu et J. G. Zhang, «Design of porous Si/C-graphite electrodes with long cycle stability and controlled swelling,» *Energy & Environmental Science*, vol. 10, n°16, pp. 1427-1434, 2017.
- [2] R. N. Walters et R. E. Lyon, «Measuring energy release of lithium-ion battery failure using a bomb calorimeter,» US Department of Transportation: Federal Aviation Administration Report No. DOT/FAA/TC-15/40, 2016.
- [3] C. X. He, Q. L. Yue, Q. Chen et T. S. Zhao, «Modeling thermal runaway of lithium-ion batteries with a venting process,» *Applied Energy*, vol. 327, p. 120110, 2022.
- [4] P. Zhang, J. Lu, K. Yang, H. Chen et Y. Huang, «A 3D simulation model of thermal runaway in Li-ion batteries coupled particles ejection and jet flow,» *Journal of Power Sources*, vol. 580, p. 233357, 2023.
- [5] A. Kirchev, N. Guillet, L. Lonardoni, S. Dumenil et V. Gau, «Li-Ion Cell Safety Monitoring Using Mechanical Parameters: Part II. Battery Behavior during Thermal Abuse Tests,» *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 170, n°11, p. 010503, 2023.
- [6] F. A. Mier, S. M. Hill, J. Lamb et M. J. Hargather, «Non-invasive internal pressure measurement of 18650 format lithium ion batteries during thermal runaway,» *Journal of Energy Storage*, vol. 51, p. 104322, 2022.

Annexe

Plusieurs séries d'essais ont été réalisées, à la fois pour développer les différents dispositifs expérimentaux, mais également pour appuyer les résultats présentés dans ce manuscrit. Elles sont ainsi répertoriées dans le Tableau 13. Les résultats présentés, et leurs répliques, sous forme d'incertitude, sont regroupés dans le Tableau 12.

Dans le chapitre II, trois essais préalables de cyclage ont précédé l'ESSAI 1 afin de tester les capteurs de pression interne et les deux rosettes, placées sur chaque cellule. Suite à l'ESSAI 1, un autre essai est venu confirmer les premiers résultats obtenus durant un abus en surcharge.

Le chapitre III a fait l'objet de plusieurs campagnes d'essais. Afin d'opérer l'ESSAI 2 dans les meilleures conditions, sept essais ont été réalisés au préalable afin d'assurer la bonne tenue en température et mécanique du montage expérimental. Ce dernier permettant ainsi de suivre l'ET d'une cellule dans un environnement fermé et d'observer au rayonnement X rapide la dégradation *in-situ*. Ces mêmes essais préparatoires ont permis la fiabilisation du montage et de son bon fonctionnement lors d'un phénomène de propagation de l'ET au sein d'un simili de module de batterie. Dans ce même chapitre, 2 essais préalables ont permis d'améliorer et d'assurer la prise de vue par caméra rapide dans le domaine du visible, couplée à la mesure de pression interne à la cellule. Ainsi, l'ESSAI 3 a pu être réalisé avec trois répliques, avec des cellules chargées à 50%.

Le chapitre IV débute par la réalisation de quatre essais permettant d'obtenir une mesure moyennée de l'énergie thermique libérée par l'emballement thermique d'une cellule LGHG2, représentée par les ESSAIS 4 à 9. Puis, trois essais de propagation de l'ET de l'ESSAI 10 ont été réalisés pour assurer les mesures de pression et les observations obtenues par caméra rapide aux rayons X à l'ESRF. Par la suite, les ESSAIS 11 et 12 ont été réalisés pour déterminer les phénomènes prédominants sur la propagation, en étudiant aussi l'impact de la chimie de batterie retenue (cellule lithium-ion vs cellule tout solide).

Par ailleurs, d'autres campagnes d'essais n'ont pas été mentionnées dans le manuscrit mais sont énumérés ci-dessous dans le Tableau 13:

- un essai en surtempérature avec une cellule équipée d'un capteur de pression interne et de deux rosettes
- quatre essais en surtempérature de cellules, chargées à SOC 30 instrumentées d'un capteur de pression et d'une caméra rapide visible.
- neuf essais en surtempérature dans des conditions de propagation de l'ET. Ainsi, des essais avec des cellules placées borne positive face à borne négative, ou encore des essais avec des cellules connectées électriquement en parallèle ou en série.
- 11 essais ont été réalisés pour l'évolution du dispositif expérimental permettant de convertir l'observation de la propagation, aux rayons X, avec des cellules se faisant face, ou avec des cellules paroi contre paroi. Par ailleurs, cette modification de montage a également permis d'accepter l'encombrement nécessaire à la mesure de pression dans la cellule, en plus des cellules dans le volume fermé.

- 4 essais de surtempérature ont été réalisées pour des charges à SOC 100% et 30 % avec l'utilisation des 2 capteurs de pression (mesure interne cellule et mesure volume fermé).
- 6 essais de surtempérature permettant l'observation de la propagation avec des cellules placées côte à côte, et connectées en parallèle. L'observation s'est concentrée sur la cellule gâchette puis sur les cellules cibles.
- 10 essais en surtempérature dans un calorimètre permettant d'analyser l'impact des connexions électriques entre cellule gâchette et cellule cible dans la génération de gaz et de libération d'énergie thermique durant l'emballement de cette première.

| Nom essais | Nombre d'essais |
|--|-----------------|
| Essais cyclage pression interne et déformations (préparation ESSAI 1) | 3 |
| Essais surcharge pression interne et déformations (ESSAI 1 et réplikat) | 2 |
| Essais surtempérature pression interne et déformations | 1 |
| Essais préparation aux ESSAIS 2, 9, 10, 11 | 7 |
| Essais propagation (série/parallèle et sans connexion) ESRF 1 ^{ère} session (ESSAIS 2, 9, 10, 11 et autres) | 12 |
| Essais calorimètre énergie thermique (ESSAIS 4 à 8) | 4 |
| Essais caméra rapide et pression interne (préparatif, ESSAI 3, réplikas et autres) | 10 |
| Essais préparation ESRF 2 ^{ème} session | 11 |
| Essais capteur de pression interne et propagation en parallèle ESRF 2 ^{ème} session | 10 |
| Essais calorimètre et impact électrique sur la propagation | 10 |
| Total | 70 |

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des essais expérimentaux réalisés durant la thèse

Table des illustrations

Figure

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Demande en batterie au lithium-ion par région entre 2016 et 2022 – tiré de [1] | 13 |
| Figure 2 : Le marché mondiale des batteries entre 1990 et 2020 en MWh - tiré de [10] | 14 |
| Figure 3 : Voiture électrique (Tesla) totalement brûlée, suite à un accident sur une autoroute Suisse provoquant une défaillance de la batterie au lithium-ion - tiré de [6] | 15 |
| Figure 4 : Compositions chimiques des anodes et cathodes utilisées en 2022 - tiré de [1] | 19 |
| Figure 5 : Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion - tiré de [1] | 20 |
| Figure 6 : Formation ou décompositions des couches de SEI sur l'anode en fonction de la température de la cellule - tiré de [4] | 21 |
| Figure 7 : Schéma d'une cellule de forme cylindrique (à gauche) et prismatique (à droite) - tiré de [4] | 21 |
| Figure 8 : Schéma d'une batterie au lithium-ion - tiré de [4] | 22 |
| Figure 9 : Local de mise de charge de batteries Li-ion avant sinistre (à gauche) puis survenue d'un incendie (à droite) suite à l'emballlement thermique d'un élément et propagation aux autres batteries (ARIA 54538) - tiré de [37] | 23 |
| Figure 10 : Nature des risques provoqués par l'emballlement thermique d'une cellule lithium-ion - tiré de [18] | 25 |
| Figure 11 : Schéma de la propagation de l'emballlement thermique d'une cellule à l'ensemble d'un module - tiré de [11] | 25 |
| Figure 12 : Schéma de l'emballlement thermique - tiré de [5] | 26 |
| Figure 13 : Représentation des réactions chimiques au cours du temps lors de l'élévation de la température dans une cellule lithium-ion de type LCO - tiré de [39] | 28 |
| Figure 14 : Batterie Li-ion d'une Tesla formant une ATEX (avant explosion à gauche et après explosion à droite - tiré de [40]) | 30 |
| Figure 15 : Image d'une cellule cylindrique en emballlement avec génération de particules (à gauche), de gaz et de flammes (à droite) - tiré de [82] | 30 |
| Figure 16 : Schéma d'une cellule cylindrique 18650 avec ses différents éléments de sécurité (CID, PTC et évent) - tiré de [38] | 32 |
| Figure 17 : Event de sécurité d'une cellule MXJO cylindrique a) Premier disque constitué des plusieurs orifices b) Disque de rupture c) Dernier disque avec des orifices d'évacuations des gaz vers l'extérieur de la cellule - tiré de [37] | 32 |
| Figure 18 : Différentes approches pour étudier l'emballlement thermique - tiré de [44 à 64] | 35 |
| Figure 19 : Conditions déterminées dans la littérature pour le déclenchement de la propagation de l'emballlement thermique | 39 |
| Figure 20 : Mesures de sécurité possibles mises en œuvre dans les batteries, à différentes échelles - tiré de [18] | 40 |
| Figure 21 : Etapes approfondies dans le cadre de mes travaux de thèse (1, 2, 3) menant à la propagation de l'emballlement thermique – Paramètres et variables étudiées | 42 |
| Figure 22 : Schéma d'une jauge de déformation - tiré de [28] | 51 |
| Figure 23 : Schéma de rosettes à deux ou trois jauges de déformation ; illustration de différents agencements dans l'espace - tiré de [29] | 52 |
| Figure 24 : a) Cellules cylindriques équipées de jauges unitaires de déformation - tiré de [4] b) Cellule cylindrique équipée d'une rosette à 2 jauges de déformation - tiré de [9] | 53 |
| Figure 25 : Schéma de la relation générale entre contrainte et déformation - tiré de [31] | 53 |
| Figure 26 : a) Schéma d'une cellule cylindrique équipée d'un capteur de pression scellé à la place de la borne positive [14] b) Image d'une cellule cylindrique équipée d'un capteur de pression situé à la base de la cellule remplaçant la borne négative - tiré de [11] | 54 |
| Figure 27 : Schéma d'un capteur de pression inséré dans une cellule 18650 - tiré de [15] | 55 |
| Figure 28 : ESSAI 1 a) Cellule LGHG2 instrumentée d'un capteur de pression 25 bars b) Schéma du dispositif expérimental | 57 |

| | |
|---|----|
| Figure 29 : ESSAI 1 a) Tomographie à rayons X de la cellule LGHG2 b) Emplacement du perçage de la cellule pour son équipement d'un capteur de pression..... | 57 |
| Figure 30 : ESSAI 1- Mesures de la pression interne de la cellule LGHG2 (chargée à SOC 100%) et de sa tension durant une surcharge 2C2U | 58 |
| Figure 31 : Schéma d'une rosette à trois jauges espacées d'un angle de 45° | 59 |
| Figure 32 : ESSAI 1- Photographies d'une cellule LGHG2 équipée de deux rosettes, constituées chacune de trois jauges de déformation, espacées d'un angle de 45° | 60 |
| Figure 33 : ESSAI 1 - Schéma d'une cellule lithium-ion sur laquelle sont collées deux rosettes de déformation sur chaque face de la cellule en leur centre..... | 60 |
| Figure 34 : Mesures de déformations sur les parois de la cellule durant une surcharge 2C2U (ESSAI 1) | 61 |
| Figure 35 : ESSAI 1- Représentation schématique de l'étude de cas, basé sur un cylindre métallique, sur lequel est placé une rosette de déformation | 63 |
| Figure 36 : Schéma des contraintes non principales lues sur la cellule..... | 64 |
| Figure 37 : Schéma des déformations non principales lues sur la cellule | 64 |
| Figure 38 : Cercle de Mohr | 65 |
| Figure 39 : ESSAI 1 - Variation de l'angle par rapport aux déformations principales lors de la surcharge 2C2U d'une cellule LGHG2 | 66 |
| Figure 40 : ESSAI 1 - Vérification du domaine élastique du matériau | 67 |
| Figure 42 : ESSAI 1 - Schéma des déformations principales lues sur la cellule..... | 67 |
| Figure 41 : ESSAI 1 - Schéma des contraintes principales lues sur la cellule | 67 |
| Figure 43 : ESSAI 1 - Comparaison des résultats obtenus par deux méthodes de mesures de pression (capteur de pression et rosette d'extensométrie) lors de surcharge 2C2U d'une cellule LGHG2..... | 68 |
| Figure 44 : ESSAI 1 - Représentation de la pression mécanique appliquée sur les parois de la cellule due aux gonflements des électrodes | 70 |
| Figure 45 : ESSAI 1 - Comparaison des résultats obtenus par deux méthodes de mesures de pression (capteur de pression et rosette d'extensométrie) lors de surcharge 2C2U d'une cellule LGHG2 équipée d'un thermocouple. Analyse des phénomènes. | 70 |
| Figure 46 : ESSAI 1 - Origines de la surpression mécanique mesurée dans la cellule – successions des phénomènes lors d'une surcharge électrique..... | 72 |
| Figure 47 : Schéma des différentes étapes et mécanismes de production et évacuation des gaz avant et pendant un emballage thermique - tiré de [18] | 77 |
| Figure 47 : Etapes de dégradation de la matière dans la cellule LG-S3 à l'aide d'une caméra rapide aux rayons X -2 000 images par seconde- tiré de [8]..... | 80 |
| Figure 48 : Etapes de dégradation de la matière d'une cellule 18650 Panasonic à l'aide d'une caméra rapide - 20 272 images par seconde - tiré de [8] | 80 |
| Figure 49 : Schéma optique d'imagerie aux rayons X d'une cellule lithium-ion..... | 81 |
| Figure 50 : Suivi du développement du jet de matières après ouverture de l'évent - tiré de [2]..... | 82 |
| Figure 51 : ESSAI 2 - Photographie du montage expérimental pour l'analyse de l'emballage thermique de la cellule lithium-ion aux rayons X | 83 |
| Figure 52 : ESSAI 2 - Schéma simplifié du montage expérimental permettant l'analyse de l'emballage thermique d'une cellule par rayons X, l'analyse thermique par des thermocouples (TCR) et l'analyse de la dynamique de l'écoulement par le capteur de pression (PR) - tiré de [20]. ... | 84 |
| Figure 53 : ESSAI 2 - Evolution de la pression à l'intérieur du montage expérimental et de la température d'une cellule lithium-ion durant un essai de surtempérature à 6°C/min - tiré de [27] | 86 |
| Figure 54 : ESSAI 2 - Imagerie rapide aux rayons X de différentes étapes de l'emballage thermique d'une cellule LGHG2 à SOC 100% - tiré de [20] a) Début de l'emballage thermique à t_{ini} b) Dégradation de la matière active et génération de gaz et de matières et leur éjection à $t_{ini+165ms}$ c) Délamination progressive des électrodes à $t_{ini+325ms}$ | 87 |
| Figure 55 : ESSAI 2 - Représentation schématique du comportement interne de la cellule LGHG2 à SOC 100% lors de l'emballage thermique a) Début de l'ET b) Effondrement du bobino c) Formation de poches de gaz d) Ejection des premières particules par la borne positive e-h) Succession de salves d'éjection de matières - tiré de [20] | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figure 56 : ESSAI 2 - Volume de gaz émis durant l'emballage thermique (courbe verte) Débit volumique de gaz durant l'emballage thermique (courbe bordeaux) Pourcentage de matière active ayant réagi dans la cellule (courbe violette) - tiré de [20] | 89 |
| Figure 57 : ESSAI 2 - Photographie d'une cellule LGHG2 possédant 4 orifices d'évacuation..... | 90 |
| Figure 58 : ESSAI 2 - Imagerie aux rayons X de différentes étapes de l'emballage thermique d'une cellule LGHG2 à SOC 100 % - les encadrés blancs correspondent à des zones de « réaction » de la matière active de la cellule a) à t_{ini} b) à $t_{ini+165ms}$ c) à $t_{ini+325ms}$ - tiré de [20]..... | 91 |
| Figure 59 : ESSAI 3 - Cellule LGHG2 équipée de thermocouples, d'un capteur de pression de 25 bars et d'un fil chauffant | 92 |
| Figure 60 : ESSAI 3 - Evolution de la pression interne d'une cellule LGHG2 durant un essai en surtempérature à 6°C/min..... | 93 |
| Figure 61 : Estimation de l'évolution de la pression interne, par simulation, d'une cellule lithium-ion et du débit de gaz lors d'une surtempérature - tiré de [17]..... | 94 |
| Figure 62 : ESSAI 3 - Variation de la pression interne de la cellule durant l'emballage thermique | 94 |
| Figure 63 : Représentation schématique d'une cellule lithium-ion par une chambre à haute pression, liée à une tuyère à écoulement isentropique (schéma adapté de la littérature, [41]) | 95 |
| Figure 64 : Evolution du nombre de Mach selon l'emplacement dans la tuyère dans différentes conditions (extrait de la thèse, [42]) | 96 |
| Figure 65 : Schéma du jet de gaz lors de l'emballage thermique – illustration des 4 états de la cellule - tiré de [18] | 97 |
| Figure 66 : ESSAI 3 - Vitesse d'écoulement des gaz de l'état 2 et nombre de Mach au cours de l'emballage thermique..... | 99 |
| Figure 67 : ESSAI 3 - Etat 3 (lors de la détente du jet) - Estimation de la vitesse d'écoulement u_3 au cours de l'emballage thermique | 100 |
| Figure 68 : Résultats de simulation de la vitesse u_3 (Etat 3 ; lors de la détente du jet) - Estimation de la vitesse d'écoulement u_3 au cours de l'emballage thermique à l'ouverture de l'événement et à l'emballage thermique [17]..... | 100 |
| Figure 69 : Imagerie par technique de Schlieren de différentes cellules 18650 lors de l'ouverture de l'événement - tiré de [3]..... | 103 |
| Figure 70 : Principe de l'imagerie par PIV (Vélocimétrie par images de particules) - tiré de [43] | 104 |
| Figure 71 : ESSAI 3 - Photographie des instruments de prise de vue (caméra rapide, HD et spot LED) pour imager l'emballage thermique | 106 |
| Figure 72 : ESSAI 3 - Images des différentes étapes de l'emballage thermique d'une cellule LGHG2 par le prisme de l'éjection des gaz, des particules et des flammes à partir de t_{ini} | 107 |
| Figure 73 : ESSAI 3 - Images captées par caméra rapide durant l'emballage thermique de la cellule LGHG2 a) 4 cônes d'éjection (un en arrière-plan) b) angle d'éjection aigu c) cône d'éjection plus élevé d) effet Bokeh | 108 |
| Figure 74 : ESSAI 3 - Phase de croissance et décroissance d'une flamme générée par l'emballage thermique d'une cellule LGHG2 avec apparition des particules..... | 108 |
| Figure 75 : ESSAI 3 - Vitesses d'éjection des particules et des gaz enflammés au cours de l'emballage thermique - Mesures par PTV | 109 |
| Figure 76 : ESSAI 3 - Couplage entre les mesures de vitesses des gaz et les vitesses des particules. | 110 |
| Figure 77 : Représentation schématique des échanges thermiques entre deux cellules cylindriques dont l'une est en emballage thermique - tiré de [5]..... | 117 |
| Figure 78 : Photographie du calorimètre généré pour le suivi de l'ET d'une cellule LGHG2 - emplacement des différents thermocouples (1 à 12 ; gaz 1 et gaz 2 ; Cell- et Cell+) l'agrandissement permet de visualiser l'intérieur du montage | 121 |
| Figure 79 : a) Essai abusif en surtempérature d'une cellule lithium-ion LGHG2 – Suivi des températures mesurées par les thermocouples au sein d'un calorimètre b) Energies thermiques calculées | 122 |
| Figure 80 : ESSAIS 9 à 11 a) Schéma d'un pack de batterie avec plusieurs séries de cellules cylindrique 18650, dont l'une en situation d'ET b) Schéma du dispositif expérimental (module composé de deux batteries équipées des plusieurs capteurs pour suivre l'ET et sa propagation - publié dans [34])..... | 126 |

| | |
|---|-----|
| Figure 81 : ESSAIS 9 à 11 a) Suivi de la température en surface de la cellule gâchette et de la pression dans le montage expérimental jusqu'à l'emballage thermique et la propagation de matières ; zoom sur le processus de propagation b) Evolution du débit volumique de gaz par mesure de pression - publié dans [34]..... | 127 |
| Figure 82 : ESSAI 9 - Radiographie par rayonnement X de la cellule cible aux temps a) t_{ini} b) t_p et c) $t_{ini+767}$ | 128 |
| Figure 83 : ESSAI 9 a) Représentation schématique de l'emballage thermique (ET) de deux cellules LGHG2 (cellule gâchette à gauche faisant face à la cellule cible à droite) - radiographie par rayonnement X de la cellule cible 2) Débit volumique mesuré à partir du premier emballage thermique (t_{ini}) jusqu'à la fin de la propagation (t_{end}) - publié dans [34]..... | 129 |
| Figure 84 : ESSAI 9 - Profil des flux thermiques calculés au cours du temps allant de l'ET de la première cellule LGHG2 jusqu'à la propagation à la deuxième cellule LGHG2..... | 132 |
| Figure 85 : ESSAI 10 - Radiographie par rayonnement X de la cellule cible RASSB aux temps a) t_{ini} b) $t_{ini+131}$ c) t_p et d) $t_{ini+555}$ | 135 |
| Figure 86 : ESSAI 10 a) Représentation schématique de l'emballage thermique (ET) de la cellule gâchette LGHG2 (à gauche) faisant face à une cellule cible RASSB (à droite) - radiographie par rayonnement X de la cellule cible 2) Débit volumique mesuré à partir de mesure de pression - publié dans [34]..... | 136 |
| Figure 87 : ESSAIS 9 à 11 - Comparaison des flux thermiques associés aux émissions de matières de chaque cellule lors de trois essais de propagation (9 : LGHG2/LGHG2, 10 : LGHG2/RASSB, 11 : RASSB/RASSB) avec les temps de propagation et de fin d'évènement - publié dans [34]..... | 137 |
| Figure 88 : ESSAI 11 - Radiographie par rayonnement X de la cellule cible RASSB aux temps a) t_{ini} b) t_{ini+53} c) t_{ini+69} d) t_p et e) $t_{ini+152}$ | 139 |
| Figure 89 : ESSAI 11 - a) Représentation schématique de l'emballage thermique (ET) de 2 cellules RASSB (cellule gâchette à gauche ; cellule cible à droite) - radiographie par rayonnement X de la cellule cible 2) Débit volumique mesuré à partir du premier emballage thermique (t_{ini}) jusqu'à la fin de la propagation (t_{end}) - publié dans [34]..... | 140 |

Tableau

| | |
|--|-----|
| Tableau 1 : Tension et densité d'énergie de batteries en fonction des électrodes utilisées - tiré de [81]..... | 22 |
| Tableau 2 : Exemples de différents incidents/accidents liés aux batteries au Lithium en France (hors secteurs d'activités des déchets et hors utilisation par des particuliers) - extraits de la base de données ARIA (juillet 2023) - tiré de [10]..... | 23 |
| Tableau 3 : Recensement de différentes explosions et incendies de batteries au lithium ion - tiré de [4]..... | 24 |
| Tableau 4 : 9 essais d'emballage thermique identiques de cellules Samsung LCO 18650 : variabilité de la température de début d'auto-échauffement, température de début d'emballage thermique ($T_{TR} = T_{ini}$), température maximale, temps d'initialisation de l'emballage thermique et perte de masse - tiré de [66]..... | 36 |
| Tableau 5 : Méthodes expérimentales mises en œuvre pour appréhender les phénomènes de déformation des parois de la cellule LGHG2, liée à une génération de gaz durant une surcharge..... | 51 |
| Tableau 6 : Description des propriétés de la cellule LGHG2..... | 56 |
| Tableau 7 : ESSAI 1- Propriété de l'enveloppe de la cellule (godet en acier)..... | 63 |
| Tableau 8 : Méthodes expérimentales mises en œuvre pour appréhender la dégradation de la matière dans la cellule et la dynamique du jet de matières durant l'emballage thermique..... | 78 |
| Tableau 9 : Méthodes expérimentales mises en œuvre pour déterminer l'énergie thermique apportée par le flux de matières durant l'emballage thermique et le flux thermique associé lors de la propagation de l'emballage thermique..... | 118 |
| Tableau 10 : ESSAIS 4 à 8 - Paramètres caractéristiques de l'emballage thermique d'une cellule LGHG2 à SOC 100% suite à une agression thermique de 6°C/min..... | 124 |

Tableau 11 : ESSAI 9 à 11 - Propriété physico-chimiques des cellules LGHG2 et RASSB issues de travaux de thèses [26]..... 133

Tableau 12 : Bilan des méthodes expérimentales mises en œuvre et des résultats obtenus pour l'étude des différents étapes et processus amenant à la propagation de l'emballage thermique. En gras : nouveautés méthodologiques 149

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des essais expérimentaux réalisés durant la thèse 154