



**HAL**  
open science

# Comparaison de la sécurité des batteries Li à électrolyte liquide et tout solide. Rôle des différents matériaux impliqués dans les mécanismes de l'emballement thermique

Juliette Charbonnel

## ► To cite this version:

Juliette Charbonnel. Comparaison de la sécurité des batteries Li à électrolyte liquide et tout solide. Rôle des différents matériaux impliqués dans les mécanismes de l'emballement thermique. Autre. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2024. Français. NNT : 2024GRALI046 . tel-04851031

**HAL Id: tel-04851031**

**<https://theses.hal.science/tel-04851031v1>**

Submitted on 20 Dec 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-MEP<sup>2</sup> - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : CEA Grenoble - LITEN

## **Comparaison de la sécurité des batteries Li à électrolyte liquide et tout solide. Rôle des différents matériaux impliqués dans les mécanismes de l'emballage thermique**

### **Safety comparison of liquid-electrolyte and all-solid-state Li-ion batteries. Role of the different materials involved in the mechanisms of thermal runaway**

Présentée par :

**Juliette CHARBONNEL**

Direction de thèse :

**Pierre Xavier THIVEL**

Enseignant - Chercheur, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Directeur de thèse

**Rémi VINCENT**

INGENIEUR CHERCHEUR, CEA - Centre de Grenoble

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

**Laure MONCONDUIT**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Est

**Mickael DOLLE**

FULL PROFESSOR, Université de Montréal

Thèse soutenue publiquement le **28 août 2024**, devant le jury composé de :

**Pascal VENET-JALADE,**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Lyon 1 - Claude Bernard

Président

**Pierre-Xavier THIVEL,**

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

**Laure MONCONDUIT,**

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Occitanie Est

Rapporteuse

**Mickael DOLLE,**

FULL PROFESSOR, Université de Montréal

Rapporteur

**Yann BULTEL,**

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Grenoble INP - UGA

Examineur

Invités :

**Rémi Vincent**

DOCTEUR EN SCIENCES, CEA





# Remerciements

Ce manuscrit de thèse marque l'aboutissement de trois années de questionnements, de réflexions et d'innovations. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui m'ont accompagnées et soutenues lors de ce voyage.

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Pierre-Xavier Thivel, pour son encadrement, sa disponibilité et sa confiance lors de ces trois années de thèse. Je suis très reconnaissante envers PX de m'avoir donné la liberté de me concentrer sur les éléments clés de ma thèse et de m'avoir permis de rester sur la bonne voie ! Je tiens également à remercier mon formidable encadrant du quotidien, Rémi Vincent pour ses nombreuses idées. Grâce à lui, j'ai pu explorer mon sujet de thèse d'une toute nouvelle manière en combinant l'expérimentation et la modélisation. Enfin, j'ai été très honorée d'être encadrée par un être de lumière qui peut faire un 360 en BMX !

Je tiens également à remercier Laure Monconduit et Mickaël Dollé, mes rapporteurs de thèse, pour leurs remarques constructives et leurs regards bienveillants sur mes recherches. Je suis aussi reconnaissante envers Yann Bultel et Pascal Venet qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Je voudrais remercier l'équipe abusive du CEA : Pierre Balfet, Kamel Bachir Elezaar, Jérôme Cognard, David Brun-Buisson, Sébastien Dubourg, Christophe Magnier, Thibaut Rochard, Daniel Marteau et Etienne Testard pour leur aide lors des essais abusifs et des essais explosimétriques. Je tiens également à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé lors des essais abusifs à l'ESRF, en particulier ceux qui ont fait des nuits blanches. Je voudrais également remercier Ludovic Broche pour m'avoir permis d'utiliser la ligne de lumière ID19 de l'ESRF et Lise Daniel d'avoir facilité les accès à cette plateforme. Je voudrais remercier Sylvie Génies pour m'avoir partagé son savoir sur l'ouverture de cellules et remercier Christophe Vincens, Claire Deihles et Elise Gutel pour m'avoir aidé à préparer les cellules « tout-solide ». Je tiens à remercier Sorana Luca pour m'avoir permis d'effectuer des analyses thermogravimétriques. Je tiens à exprimer ma gratitude à Alain Bengaouer pour ses conseils et son soutien dans mon exploration de la modélisation de l'emballage thermique. Enfin, je tiens à remercier Loic Baggetto pour toute son expertise scientifique et de m'avoir permis de me préparer aux mieux aux questions lors de ma soutenance de thèse. Loic j'espère te revoir en haut du K2 !

Je tiens à remercier le CEA – Liten – DEHT pour le financement de cette thèse et les ressources mises à disposition, qui ont été cruciales pour la réalisation de ce projet. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Livia Ceruti, chef du LAPS, pour la création d'un environnement de recherche propice à l'épanouissement scientifique et personnel.

Je tiens à remercier Mélanie Pichardo pour la création de l'entreprise de divertissement MelaNight Entertaining (MNE) et avoir été le ciment entre tous les non permanents des différents laboratoires du DEHT. Je tiens à remercier Ivan d'avoir partagé mon bureau pendant ces trois années et d'avoir égayer mon quotidien. Désolée Charbel pour le bruit que nos débats avec Ivan ont entraîné, le couloir de la mort va redevenir silencieux ! Je n'oublie pas mes autres collègues, en particulier : Bouthayna, Elisabeth, Gaël, Justin, Maria, Irina, Olivier, Léa, Huang, Alexis<sup>2</sup>, Thibault, Paul, Bertrand, Abdel, Julien et Thomas, avec

qui j'ai partagé de nombreux moments d'échanges enrichissants et de soutien mutuel, ainsi que tous les membres de l'équipe pour l'ambiance de travail conviviale et stimulante qu'ils ont su créer.

Sur un plan plus personnel, je souhaite exprimer toute ma gratitude à ma famille, en particulier à mes parents et à mes frères, pour leur soutien indéfectible, leur patience et leur amour tout au long de cette aventure. Je souhaiterais enfin remercier Audrey pour m'avoir soutenu et écouté à toutes les étapes de ma thèse. Je n'aurais pas pu finir ma thèse sans nos brunchs et nos cocktail hebdomadaire.

Pour conclure, merci à tous ceux, proches ou lointains, qui ont contribué à leur manière à ce travail, par leurs encouragements, leur écoute ou leurs discussions passionnantes.

---

# Sommaire

Sommaire	1
Symboles et Abréviations	7
Introduction générale	13
Chapitre 1 : État de l'art	17
Introduction	19
2. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques	20
2.1 Histoire et développement	20
2.2 Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion	21
2.3 Constituants d'un accumulateur lithium-ion	23
2.3.1 Électrode positive	23
2.3.2 Électrode négative	24
2.3.3 Séparateur	25
2.3.4 Électrolyte	26
3. Sécurité des accumulateurs lithium-ion	30
3.1 Mécanismes de l'emballement thermique	30
3.2 Grandeurs caractéristiques	33
3.3 À l'échelle des matériaux : analyses DSC et ATG	33
3.4 À l'échelle de la cellule	38
3.4.1 Analyses calorimétriques	38
3.4.2 Imagerie	42
3.4.3 Étude des gaz	45
3.5 Propagation de l'emballement thermique	47
4. Caractérisations des explosifs adaptées aux accumulateurs	52
4.1 Notions générales	52
4.2 Méthode de l'équivalent TNT	53
4.3 Adaptation aux accumulateurs lithium-ion	54
5. Modélisation des abus thermiques	56
5.1 Paramètres de l'emballement thermique	56
5.1.1 Paramètres cinétiques	56
5.1.2 Paramètres massiques	59
5.2 Équations	59
5.2.1 Vitesse de réaction	60
5.2.2 Conservation de la masse	60
5.2.3 Bilan thermique	60
5.3 Exemples	61
6. Orientation de la thèse	64

---

Chapitre 2 : Emballlement thermique à l'échelle de la cellule	65
Introduction	67
1. Approche expérimentale	68
1.1 Fabrication de cellules à électrolyte solide	68
1.1.1 Récupérer et nettoyer les électrodes de la cellule LG-HG2	68
1.1.2 Préparation et enduction de l'électrode solide	69
1.1.3 Assemblage de cellules 18650 à électrolyte solide à SOC 100 %	70
1.2 Calorimétrie pour cellules 18650	70
1.2.1 Instrumentation des cellules	71
1.2.2 Instrumentation du calorimètre	71
1.2.3 Acquisition des données	72
1.2.4 Déclenchement de l'emballlement thermique	72
1.3 Radiographie	73
1.3.1 Ligne de lumière au synchrotron : Fonctionnement	73
1.3.2 Ligne de lumière : Caractéristiques	74
1.3.3 Adaptation du calorimètre pour cellules 18650	74
1.3.4 Traitement des images	75
2. Sureté des accumulateurs à électrolyte liquide et solide	77
2.1 Description des cellules	77
2.2 Calorimétrie	78
2.3 Radiographie	85
2.4 Analyses quantitatives	93
3. Conclusion	96
Annexes	98
Annexe 1 – Résultats essais abusifs	98
Annexe 2 – Courbes $V$ et $V'$ avec et sans lissage	99
Chapitre 3 : Caractérisation des ondes de surpression aérienne pendant l'emballlement thermique	101
Introduction	103
1. Approche expérimentale	105
1.1 Imagerie rapide	105
1.2 Mesure des ondes de surpression aérienne	106
1.3 Détermination de la masse équivalente TNT	107
1.4 Déclenchement de l'emballlement thermique	108
2. Résultats	109
2.1 Cellules étudiées	109
2.2 Imagerie rapide	110
2.3 Mesure de température	115
2.4 Équivalent TNT	116

---

---

2.5	Effets de la surpression d'une explosion	118
3.	Conclusion	120
Chapitre 4 : Modélisation de l'abus thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide		121
Introduction		123
1.	Approche expérimentale	125
1.1	Hypothèses du modèle	125
1.2	Paramètres du modèle	125
1.2.1	Paramètres cinétiques	126
1.2.2	Paramètres massiques	127
1.3	Équations du modèle 0D d'emballage thermique	128
1.3.1	Réactions chimiques et changements de phase	128
1.3.2	Vitesses de réaction	129
1.3.3	Bilans de masse	129
1.3.4	Bilan thermique	130
1.3.5	Estimation de la pression	131
1.4	Équations du modèle d'estimation des ondes de surpression	132
2.	Résultats	133
2.1	Paramètres du modèle	133
2.2	Modèle 0D d'emballage thermique	135
2.2.1	Bilan de masse	135
2.2.2	Réactions chimiques	136
2.2.3	Changements de phase	139
2.2.4	Modèle complet	142
2.2.5	Validation	143
2.2.6	Chemin réactionnel pour un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide	143
2.3	Modèle d'estimation des ondes de surpression	144
2.4	Prédiction	145
2.5	Température de flamme	146
3.	Conclusion	148
Annexes		150
Annexe 1 – Paramètres du modèle 0D d'emballage thermique		150
Annexe 2 – Paramètres modèle estimation de de surpression		152
Conclusion générale		153
Annexes		156
Annexe 1 – Liste des publications		156
Annexe 2 – Liste des brevets		156
Annexe 3 – Liste des communications		156
Tables		158

---



## Sommaire

---

Table des figures	158
Index des tableaux	163
Bibliographie	165

---

# Symboles et Abréviations

18650	Cellule cylindrique dont le diamètre est de 18 mm et dont la hauteur est de 65 mm
<i>A</i>	Facteur de fréquence ( $s^{-1}$ )
ARC	Analyses thermogravimétriques calorimétrie à vitesse accélérée
ASSB	Batteries tout-solide
ATEX	Atmosphère explosive
ATG	Analyses thermogravimétriques
BàG	Boîte à gant
BEH	Véhicule électrique
BMS	Système de gestion des batteries
CP	Capteur piézoélectrique
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
<i>d</i>	Distance entre le centre de l'explosion et l'endroit où a lieu la mesure (m)
$d_{TR}$	Durée de l'emballlement thermique (ms)
DAM	Direction des applications militaires
DEC	Carbonate de d'éthyle – $C_5H_{10}O_3$
DMC	Carbonate de diméthyle

DSC	Calorimétrie par balayage différentielle
$E$	Énergie libérée lors de l'emballement thermique (kJ)
$E_a$	Énergie d'activation (kJ. mol <sup>-1</sup> )
EC	Carbonate d'éthylène – $C_3H_4O$
EMC	Carbonate d'éthyle méthyle – $C_4H_8O_3$
ESRF	Installation européenne de rayonnement synchrotron
fps	Images par seconde
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
Gr	Graphite
Gr-Si	Graphite-silicium
L2PC	Laboratoire prototypage et procédé composants
LAPS	Laboratoire d'analyse multi-physique et sécurité
LAGP	$Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$
LATP	$Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$
LCO	$Li_xCoO_2$
LE	Électrolyte liquide

LFP	$Li_xFePO_4$
LiB	Batteries lithium-ion
LiTFSI	Bis(trifluorométhylsulfonylimidure) – $LiC_2F_6NO_4S_2$
LLTO	$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$
LLZO	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LMO	$Li_xMn_2O_4$
LNO	$Li_xNiO_2$
LTO	$Li_4Ti_5O_{12}$
$m_{TNT}$	Masse équivalente de TNT (g)
$M$	$Li_{0,28}Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}$
$MO_2$	$Li_{0,28}Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_2$
$MO_{0,52}$	$Li_{0,28}Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O_{0,52}$
$n$	Quantité de gaz (mmol)
NASICON	Conducteur super ionique de sodium
NCA	$Li_xNi_yCo_zAl_{1-y-z}O_2$
NCA85	$Li_xNi_{0,85}Co_{0,1}Al_{0,05}O_2$
NCA89	$Li_xNi_{0,885}Co_{0,1}Al_{0,015}O_2$

NMC	$Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O_2$
NMC111	$Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$
NMC532	$Li_xNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$
NMC622	$Li_xNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$
NMC811	$Li_xNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_{0.52}$
NMC955	$Li_xNi_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$
NMP	N-Méthyl-2-pyrrolidone
$n_{gaz}$	Quantité de gaz libérée (mmol)
$p^0$	Surpression aérienne (mbar)
$P_{max}$	Pression maximale (bar)
PC	Carbonate de propylène – $(C_4H_6O_3)_n$
PE	Polyéthylène – $(C_2H_4)_n$
PEO	Poly(oxyde d'éthylène) – $C_2H_4O$
PHEV	Véhicule électrique hybride rechargeable
PP	Polypropylène – $(C_3H_6)_n$
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
rpm	Rotation par minute

SE	Électrolyte solide
SEI	Interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte liquide
Si	Silicium – $SiO_x$
SOC	État de charge (%)
$t_{ini}$	Temps d'initiation (ms)
$T_{onset}$	Température d'apparition de l'auto-échauffement (°C)
$T_{ini}$	Température d'initiation (°C)
$T_{max}$	Température maximale (°C)
TC	Thermocouple
TNT	Trinitrotoluène
TR	Emballage thermique
Z	Distance réduite ( $m \cdot kg^{-1/3}$ )



# Introduction générale

La dernière révolution industrielle a émergé avec la création d'internet. Il s'agit de la mondialisation. Cette révolution industrielle couplée avec l'augmentation de la population mondiale a décuplé la consommation énergétique mondiale.<sup>1</sup> Aujourd'hui, 80 % de l'énergie produite est issue des énergies fossiles : pétrole, charbon ou gaz. Il existe une forte dépendance aux énergies fossiles.<sup>2</sup> La forte consommation de ces énergies engendres une pollution atmosphérique et l'émission de grandes quantités de gaz à effets de serre.

Pour limiter à la fois la dépendance aux énergies fossiles et réduire la pollution liée à leur utilisation, des énergies dites renouvelables ont été exploitées telles que l'énergie solaire, l'énergie éolienne ou l'énergie géothermique. Le remplacement des énergies fossiles par ces énergies renouvelables pourrait permettre de lutter contre le réchauffement climatique. Ces énergies pourraient aider à atteindre les objectifs fixés lors de conférences internationales sur le climat. L'objectif défini en 2015 était de maintenir le réchauffement climatique en dessous de 2 °C.<sup>2</sup>

Pour utiliser de manière optimale les énergies dites renouvelable, il est nécessaire d'être capable de restituer l'énergie au moment opportun et non lors de sa production. Des systèmes de stockage efficaces et autonomes comme les accumulateurs électrochimiques sembleraient être une solution efficace pour restituer l'énergie au moment propice. Les batteries lithium-ion sont une solution à ce défi.<sup>3</sup> Elles sont déjà utilisées systématiquement en électronique portable comme pour les ordinateurs, les téléphones, les tablettes ou les montres. Elles sont de plus en plus utilisées dans les voitures car cela permettrait de réduire la pollution atmosphérique notamment en réduisant l'émission de gaz à effets de serre. Leur utilisation ne devrait pas cesser de croître car à partir de 2035, les constructeurs automobiles ne pourront plus vendre de voiture thermique en Europe.<sup>4</sup>

Pour commercialiser des accumulateurs lithium-ion, il est nécessaire d'optimiser les performances énergétiques, les coûts de fabrication et leur sécurité. De manière traditionnelle, l'amélioration des performances des accumulateurs lithium-ion est le principal axe d'optimisation notamment en augmentant leur densité énergétique ou en augmentant leur longévité. La diminution des coûts de fabrication est également prise en considération par les industriels. En revanche, la sécurité des accumulateurs lithium-ion est étudiée juste avant leur commercialisation pour vérifier que les accumulateurs lithium-ion respectent les normes de sécurité obligatoires pour leur commercialisation. De manière conventionnelle, les essais abusifs qui permettent d'évaluer les risques liés à la sécurité des accumulateurs sont effectués pour obtenir une certification de conformité et non améliorer leur sécurité. Ce mode de fonctionnement devrait être remis en question afin d'améliorer de manière simultanée les performances et la sécurité des accumulateurs.

Les accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide ont été développés dans le but d'améliorer la densité énergétique des accumulateurs ainsi que leur sécurité. La capacité du graphite lithié est de 372 mAh. g<sup>-1</sup>.<sup>5</sup> Celle du lithium-métal est de 3 828 mAh. g<sup>-1</sup>.<sup>6</sup> Par conséquent, le remplacement de l'électrode négative en graphite lithié par un feuillet de lithium-métal permettrait d'augmenter la densité énergétique de l'accumulateur. En ce qui concerne la sécurité de cet accumulateur, un consensus scientifique a établi que les solvants organiques présents dans l'électrolyte liquide et le séparateur polymère seraient le principal risque concernant la sécurité des accumulateurs lithium-ion. Par



conséquent, remplacer ces deux composants par un électrolyte solide céramique ou sulfure pourrait améliorer la sécurité des accumulateurs.

Les modes de défaillances des accumulateurs lithium-ion identifiés sont les défaillances mécaniques, électriques ou thermiques.<sup>7</sup> En revanche, les mécanismes de réaction menant à l'emballement thermique ainsi que le rôle de chaque matériau présent dans l'accumulateur sont partiellement connus pour les accumulateurs lithium-ion. Concernant la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide, il existe très peu d'étude (une dizaine). Ces articles sont principalement des études à l'échelle des matériaux<sup>8-12</sup> ou des études de modélisation.<sup>13,14</sup> Toutes ces études montrent qu'en cas de défaillances ces cellules peuvent être l'objet d'un emballement thermique. Étant donné que ces cellules ne sont pas commercialisées, il est très compliqué de les tester à l'échelle de la cellule.<sup>15</sup> Or, dans le cas où l'emballement thermique de ces accumulateurs à électrolyte solide ne respecterait pas les normes en vigueur alors, leur homologation et par conséquent leur commercialisation, ne serait pas possible. Il est par conséquent indispensable d'évaluer leur sécurité lors de l'amélioration de leurs performances électrochimiques afin d'optimiser le temps et l'argent dépensés. Cela permettrait de développer des accumulateurs avec de plus hautes densités énergétiques et une meilleure sécurité. Or aujourd'hui, il n'existe pas de méthodologie permettant d'évaluer la sécurité d'un accumulateur en cours de développement.

Le premier chapitre a pour but d'expliquer le contexte menant au développement de nouvelles technologies d'accumulateur lithium-ion. Il existe une large variété de chimie des accumulateurs lithium-ion. Ces différentes chimies mènent à différents risques concernant leur sécurité.

Le but de cette thèse a été de développer une méthodologie permettant d'évaluer la sécurité d'accumulateurs en cours de développement notamment les accumulateurs à électrolyte solide. Le deuxième chapitre a pour objectif de développer cette méthodologie en utilisant des techniques telles que la calorimétrie ou la radiographie aux rayons X. Leur sécurité a été comparée à celle d'un accumulateur à électrolyte liquide comme cellule de référence. Il s'agit de la cellule LG-HG2. Lors des essais de calorimétrie, différentes grandeurs caractéristiques telles que la température d'initiation, la température maximale, la pression maximale, la quantité de gaz libérée, la durée de l'emballement thermique ou l'énergie libérée ont été déterminées. En outre, des essais de radiographie aux rayons X ont été effectués afin d'étudier l'évolution de la structure interne lors de l'emballement thermique des accumulateurs. La calorimétrie et la radiographie aux rayons X ont permis de comparer la sécurité des accumulateurs à électrolyte liquide et à électrolyte solide.<sup>16</sup>

L'accumulateur lithium-métal à électrolyte solide a montré un comportement singulier lors de son emballement thermique. Ce comportement singulier pourrait être lié à la génération d'une onde de choc. Le but du chapitre 3 a pour but d'investiguer cette hypothèse ainsi que de mieux comprendre le comportement singulier de cet accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. L'emballement thermique de cet accumulateur a été observé à l'aide d'une caméra rapide. Le but est de visualiser de faibles variations d'indice de réfraction lors de la compression de l'air qui indiquerait la formation d'une onde de surpression aérienne. La seconde méthode utilisée a pour but de mesurer les ondes de surpression aérienne à l'aide de capteurs piézoélectriques. Si une onde de surpression aérienne est mesurée, alors l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal génère une onde de surpression aérienne. La méthodologie de l'équivalent de trinitrotoluène est utilisée pour déterminer les

grandeurs caractéristiques de ce phénomène comme la surpression aérienne, la masse équivalente de trinitrotoluène ou l'énergie libérée par l'onde de surpression aérienne.<sup>17</sup>

Le quatrième chapitre a pour but de développer un modèle d'emballement thermique 0D pour un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Ce modèle a été basé sur des analyses *ante-mortem*, des analyses de calorimétrie à balayage différentielle et des analyses thermogravimétriques. Ce modèle a été développé à partir de vitesses de réaction, de bilans de masse, d'un bilan thermique et de la loi des gaz parfaits. Ce modèle a pour but de déterminer les grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique comme la température d'initiation, la température maximale, la pression maximale, la quantité de gaz libérée, la durée de l'emballement thermique ou l'énergie libérée. Ces grandeurs seront comparées à celle obtenues expérimentalement lors du deuxième chapitre. À la suite de ce modèle, un modèle d'estimation des ondes de surpression aérienne a été développé à partir d'un modèle d'équivalent de trinitrotoluène. Ce modèle a pour but de déterminer les grandeurs caractéristiques comme la surpression aérienne et la masse équivalente de trinitrotoluène. Ces grandeurs seront comparées à celles obtenues expérimentalement lors du troisième chapitre. Après validation de ces modèles, ils pourront être utilisés pour prédire la sécurité d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide notamment dans sa configuration sans anode (« anode-less » en anglais).

---

# Chapitre 1 : État de l'art

« On ne connaît pas complètement une science tant qu'on n'en sait pas l'histoire. »

Auguste Comte

---

# Introduction

À la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, l'économie agraire se transforme en une économie de production de biens manufacturés à grande échelle. Il en résulte une forte augmentation de la consommation énergétique.<sup>18</sup> Le monde a connu par la suite de nombreuses autres révolutions technologiques et économiques. La dernière a émergé grâce à la création d'internet. Il s'agit de la mondialisation. Cette dernière couplée avec l'augmentation de la population mondiale et l'essor des pays émergents a décuplé la consommation énergétique mondiale.<sup>1</sup>

L'énergie produite pour satisfaire nos besoins est à 80 % issue des énergies fossiles (pétrole, charbon ou gaz). Le monde est donc dépendant aux énergies fossiles.<sup>2</sup> Il a été montré que la consommation de ces énergies engendrerait une pollution atmosphérique et des gaz à effet de serre. Pour cette raison des énergies dites renouvelables ont été développées telles que l'énergie solaire, l'énergie éolienne ou l'énergie géothermique. En outre, la transition vers ces énergies permet de lutter contre le réchauffement climatique. Elle pourrait également permettre d'atteindre les objectifs fixés lors de conférences internationales sur le climat. En 2015, l'objectif était de maintenir le réchauffement climatique en dessous de 2 °C.<sup>19</sup>

Pour pouvoir utiliser de manière optimale ces énergies, il est nécessaire de pouvoir restituer l'énergie au moment opportun et non lors de sa production. L'utilisation de systèmes de stockage efficaces et autonomes comme les accumulateurs électrochimiques semblent être une solution prometteuse pour cette application notamment les batteries lithium-ion (LiB).<sup>3</sup> Celles-ci sont déjà utilisées de manière systématique en électronique portable comme pour les ordinateurs, les téléphones, les tablettes ou les montres. Elles sont de plus en plus utilisées dans les voitures car cela permet de réduire la pollution atmosphérique et les gaz à effet de serre. Leur utilisation va continuer à augmenter car à partir de 2035, les constructeurs automobiles ne pourront plus vendre des voitures thermiques.<sup>4</sup>

Ce chapitre fait d'abord le point sur les différents accumulateurs électrochimiques puis se focalisera sur les accumulateurs lithium-ion à électrolyte liquide et solide. Le principe de fonctionnement de cet accumulateur sera explicité ainsi que ces différents matériaux. Ce chapitre s'intéressera ensuite à leur sécurité et à ces caractéristiques de l'emballage thermique : de l'échelle du matériau jusqu'à l'échelle du pack en passant par l'échelle cellule. Les méthodes utilisées peuvent être classiques comme avec des analyses de thermogravimétries ou calorimétriques. Elles peuvent également s'appuyer sur des méthodes pour caractériser la combustion d'explosif en utilisant la méthode de l'équivalent de trinitrotoluène. Enfin, ce chapitre présentera une approche numérique pour mieux comprendre le rôle de chaque matériau dans l'emballage thermique et pour prédire la sécurité des accumulateurs.

# 1. Généralités sur les accumulateurs électrochimiques

Dans cette partie, l'histoire et le développement des accumulateurs lithium-ion vont être présentés. Puis, le principe de fonctionnement d'un accumulateur va être expliqué. Enfin, les différents constituants présents dans les accumulateurs lithium-ion vont être spécifiés.

## 1.1 Histoire et développement

Alessandro Volta a inventé la première pile électrique en 1800. Il s'agit de la pile voltaïque. Une pile est un « appareil transformant directement en énergie électrique l'énergie développée dans une réaction chimique ».<sup>20</sup> La pile voltaïque est composée d'un empilement par alternance de disques de zinc et de cuivre ou de disques de zinc et d'argent. Ces disques sont reliés à l'aide de cartons imbibés d'eau de saumâtre. Alessandro Volta est aujourd'hui considéré comme l'un des pionniers de l'électrochimie pour ces travaux de classification des métaux en fonction de leurs effets électriques.<sup>21</sup>

Gaston Planté a développé le premier accumulateur électrochimique en 1859. Un accumulateur est « un appareil qui emmagasine de l'énergie pour la restituer à mesure des besoins ».<sup>22</sup> Il est à l'origine des accumulateurs plomb-acide qui sont aujourd'hui encore présents dans de nombreux véhicules comme batterie de démarrage.<sup>23</sup> Georges Leclanché a inventé le premier accumulateur utilisant des matériaux d'insertion en 1866. Pour cet accumulateur, l'électrode positive est constituée de dioxyde de manganèse ( $MnO_2$ ) et de carbone, l'électrode négative est composée de zinc et l'électrolyte est élaborée à partir de chlorure d'ammonium ( $NH_4Cl$ ).<sup>24</sup> En outre, il a également conçu une méthode de scellage des accumulateurs afin de pouvoir les transporter. Enfin, Thomas Edison a créé une pile alcaline à base d'oxyde de nickel ( $NiO$ ) en 1901. Cette invention est à l'origine de la technologie nickel-cadmium (Ni-Cd).

L'essor du marché électronique dans les années 1960 nécessite des accumulateurs avec de hautes densités d'énergie massique et volumique. Or, les accumulateurs Ni-Cd ne répondent pas aux attentes à cause de leur faible densité d'énergie. Comme le lithium est un métal léger avec une capacité électrique élevée ( $3,8 \text{ Ah} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et une valeur de potentiel standard très basse par rapport à l'hydrogène ( $-3,04 \text{ V/ESH}$ ), alors la recherche s'est orientée vers des accumulateurs ayant une électrode négative en lithium métallique. La capacité électrique représente la quantité de courant qu'un accumulateur peut fournir au cours du temps. Les premières piles primaires au lithium sont commercialisées dans les années 1970. Les piles primaires sont des accumulateurs ne pouvant être rechargés. Au contraire, les piles secondaires peuvent être chargées et déchargées. Dans les années 1980, le développement des piles secondaires dont l'électrode négative est en lithium-métal est arrêté car le lithium-métal est trop instable notamment lors de la charge.<sup>25,26</sup> Pour résoudre ce problème, les recherches s'orientent vers le remplacement du lithium métallique par un matériau permettant l'insertion et la désinsertion des ions lithium. En 1991, la Sony Corporation a commercialisé le premier accumulateur issu de la technologie lithium-ion ( $Li_xCoO_2$  (LCO) | graphite (Gr)).<sup>27</sup>

De nos jours, les accumulateurs Li-ion font parties intégrantes de notre quotidien. Ils ont une longue durée de vie et peuvent faire des centaines de cycles de charge et de décharge. En outre, ils ont une perte de capacité faible par rapport aux autres technologies et ils n'ont pas d'effet mémoire. L'effet mémoire dans un accumulateur résulte en une perte de tension au cours du temps pouvant le rendre hors d'usage. Enfin, le lithium et le carbone sont deux éléments légers ce qui permet à cette technologie d'atteindre des densités énergétiques plus élevées que celles des autres technologies.<sup>28,29</sup>

En revanche, les densités énergétiques fournies par les accumulateurs lithium-ion répondent de moins en moins aux attentes des consommateurs. À l'heure actuelle, la solution la plus prometteuse pour augmenter les densités d'énergies serait de remplacer l'électrode négative de graphite par un feuillet de lithium métallique. Pour pallier à certains problèmes de sécurité les solvants organiques et le séparateur en polymère seraient remplacés par un électrolyte solide (SE) : séparateur en céramique ou en verre. Il s'agit des accumulateurs tout-solide (ASSB).<sup>30</sup>

Le développement des accumulateurs a permis de faire émerger la technologie lithium-ion. Dans la suite son principe de fonctionnement va être expliqué.

## 1.2 Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion

Un accumulateur lithium-ion à électrolyte liquide est constitué d'une électrode positive et d'une électrode négative, chacune en contact avec leur collecteur de courant respectif, d'un séparateur polymère et d'un électrolyte liquide (solvants organique et sel) (Figure 1).

Au pôle négatif, l'électrode est généralement en graphite. Au pôle positif, l'électrode est un oxyde métallique. Les deux propriétés qui permettent aux ions lithium de s'insérer et de se désinsérer sont la structure sous forme de feuillets du graphite et le changement du degré d'oxydation de l'oxyde métallique. Les électrodes définissent les performances et l'autonomie de l'accumulateur car plus elles sont aptes à stocker des ions lithium plus leur densité énergétique est conséquente. Les collecteurs de courant sont des surfaces conductrices de courant, généralement des feuillets de cuivre ou d'aluminium. Le séparateur est un polymère plastique poreux. Il permet aux ions lithium de circuler entre les deux électrode en évitant les court-circuits. L'électrolyte est un milieu conducteur ionique permettant le transport notamment des ions lithium et la formation d'une interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte liquide (SEI) stable. La SEI est une couche isolante, située entre à l'interface de l'électrode négative et de l'électrolyte. Elle permet d'éviter la corrosion de l'électrode négative. Le sel de lithium permet la passivation du collecteur de courant du pôle positif.

Ainsi lors de la décharge, les ions lithium se désinsèrent des feuillets de graphite de l'électrode négative (alors anode) pour s'intercaler dans la structure de l'électrode positive (alors cathode) (Figure 1). Le graphite se délithie. Pour conserver l'électro-neutralité, les électrons migrent dans le circuit extérieur. Lors de la charge, les phénomènes inverses se passent. Le graphite se lithie.



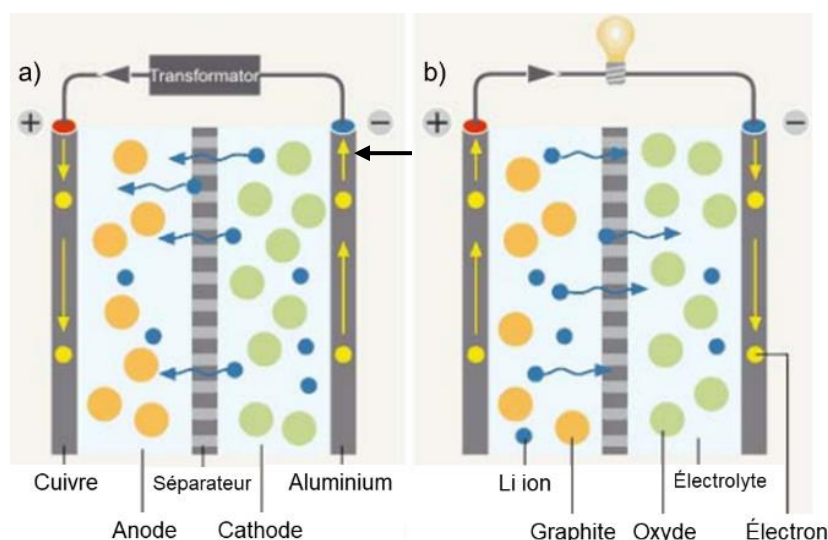


Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une cellule lithium-ion à électrolyte liquide.<sup>31</sup>

Le fonctionnement des accumulateurs à électrolyte solide est globalement similaire à celui des accumulateurs à électrolyte liquide. La différence se situe au niveau de l'électrolyte. Dans la technologie des accumulateurs à électrolyte solide, les solvants organiques et le séparateur polymère sont remplacés par un électrolyte solide : polymère, céramique ou verre. Dans le cas des accumulateurs à électrolyte solide, ce sont les mécanismes de diffusion solide qui sont mis en jeu.

Les deux mécanismes permettant la diffusion du lithium au travers de l'électrolyte solide sont la diffusion massive et l'effet de roue à aube.<sup>32</sup> Dans l'électrolyte  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  (LLZO), les ions lithium occupent partiellement les sites octaédriques et tétraédriques. La diffusion massive se caractérise par le fait que les ions lithium situés dans les sites tétraédriques sautent vers les sites octaédriques les plus proches et inversement les ions lithium situés dans les sites octaédriques sautent vers les sites tétraédriques les plus proches. Les ions lithium diffusent le long d'un canal de diffusion (Figure 2).<sup>32</sup> Le second type de diffusion est l'effet roue à aube. Les anions complexes favorisent le passage des ions lithium à travers une des faces de leurs polyèdres de coordination. Il existe donc une forte corrélation entre le mouvement de translation du cation et la rotation des anions complexes.<sup>33</sup>

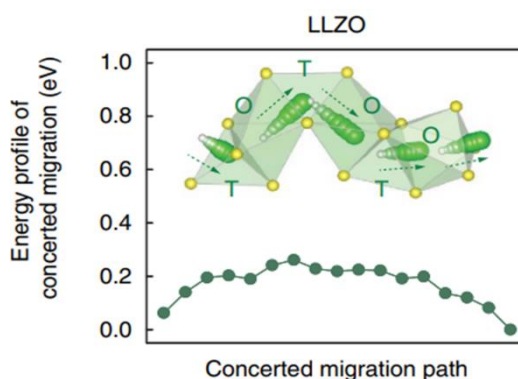


Figure 2 : Diffusion massive du lithium dans un séparateur céramique LLZO.<sup>32</sup>

Après avoir décrit le fonctionnement des accumulateurs lithium-ion à électrolyte liquide et à électrolyte solide, les composants sont décrits dans la partie suivante.

## 1.3 Constituants d'un accumulateur lithium-ion

La partie précédente a expliqué comment fonctionnait un accumulateur lithium-ion et a explicité qu'elles étaient ses constituants. Dans cette partie, les matériaux utilisés comme électrode positive, électrode négative, séparateur et électrolyte vont être décrits.

### 1.3.1 Électrode positive

Les matériaux utilisés comme électrode positive doivent contenir une espèce ionique capable de tolérer des réactions d'oxydoréduction. Cette espèce ionique doit se trouver dans un état d'oxydation élevé afin de maximiser la tension de la cellule. Le composé d'insertion doit maximiser la quantité de lithium qui peut être insérée sans altérer sa structure. Le matériau hôte doit donc réagir de manière réversible avec le cation  $Li^+$  ce qui permet une bonne stabilité lors du cyclage. Il doit posséder des excellentes conductivités électronique et ionique afin de fournir des densités de courant et des puissances élevées. Il doit également réagir de manière rapide avec le cation  $Li^+$  afin d'atteindre une densité de puissance élevée. Sa stabilité chimique lors de l'insertion et de la désinsertion des cations  $Li^+$  doit être suffisante pour éviter que l'électrolyte liquide réagisse avec les cations  $Li^+$ . De plus, le potentiel d'électrode du matériau hôte doit se situer dans la bande interdite de l'électrolyte pour éviter des réactions d'oxydoréduction entre l'électrolyte liquide et l'électrode positive. Enfin, il doit être peu onéreux, respectueux de l'environnement et léger.<sup>34</sup>

Les oxydes de métaux de transition lamellaires, les oxydes de structure spinelle et les composés polyanioniques de structure olivine sont les matériaux des électrodes positives majoritairement utilisés dans les accumulateurs à électrolyte liquide. Tout d'abord, les oxydes de transition lamellaires ont leur structure sous forme de feuillets. Leur formule est  $Li[M]O_2$  avec  $M = Co$  et/ou  $Mn$  et/ou  $Ni$  et/ou  $Al$ .<sup>35</sup> Les matériaux les plus utilisés de cette famille sont  $Li_xCoO_2$  (LCO),  $Li_xNiO_2$  (LNO),  $Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O_2$  (NMC) et  $Li_xNi_yCo_zAl_{1-y-z}O_2$  (NCA) (Figure 3 – a).<sup>35</sup> Sa densité énergétique est comprise entre 140 et 200 Wh.  $kg^{-1}$ . Ce type de matériau peut effectuer au moins 2 000 cycles de charge et de décharge avant d'altérer ses performances.<sup>36</sup> Il existe différentes stœchiométries des matériaux d'électrodes positives NMC :  $Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$  (NMC111),  $Li_xNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$  (NMC532),  $Li_xNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$  (NMC622),  $Li_xNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$  (NMC811) et  $Li_xNi_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$  (NMC955). Il existe également différentes stœchiométries d'électrodes positive de NCA :  $Li_xNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$  (NCA85) et  $Li_xNi_{0.885}Co_{0.1}Al_{0.015}O_2$  (NCA89). Ensuite, la deuxième famille de matériaux sont les oxydes de structure spinelle. Les cations  $Li^+$  diffusent de manière tridimensionnelle grâce à la présence de tunnels dans la structure de ce matériau. Par exemple, le matériau  $Li_xMn_2O_4$  (LMO) a ses sites octaédriques occupés par le manganèse et ses sites tétraédriques occupés par le lithium (Figure 3 – b).<sup>35</sup> Sa densité énergétique est comprise entre 100 et 140 Wh.  $kg^{-1}$ . Ce type de matériau peut effectuer entre 1 000 et 2 000 cycles de charge et de décharge avant de voir ses performances déclinées.<sup>36</sup> Les composés polyanioniques de structure olivine ont pour formule chimique  $(XO_4)$  avec  $X = S, P, Si, As, Mo$  ou  $W$ .<sup>35</sup> Les composés à base de fer et ayant une structure olivine sont les plus utilisés. Le matériau de cette famille le plus connu est  $Li_xFePO_4$  (LFP). Les ions lithium, fer et phosphate occupent respectivement les sites tétraédriques, les sites octaédriques M2 et les sites octaédriques M1 (Figure 3 – c).<sup>35</sup> Sa capacité spécifique est

comprise entre 90 et 140 Wh. kg<sup>-1</sup>. Ce type de matériau peut effectuer au moins 3 000 cycles de charge et de décharge avant d'amoindrir ses performances.<sup>36</sup>

Enfin, les composés de type « rock-salt » ont une structure cristalline dans laquelle les anions forment un réseau cubique faces centrées et les cations occupent les sites octaédriques (d). Le matériau le plus connu de cette famille est  $LiNiO_2$  (LNO) (Figure 3 – d). Pour ce matériau, les cations lithium et nickel occupent les sites octaédriques et les ions oxygènes forment un réseau cubique faces centrées.<sup>37</sup> Sa capacité spécifique est d'environ 140 mAh. g<sup>-1</sup>. Ce matériau peut effectuer environ 5 000 cycles de charge et de décharge avant de détériorer ses performances.<sup>38</sup>

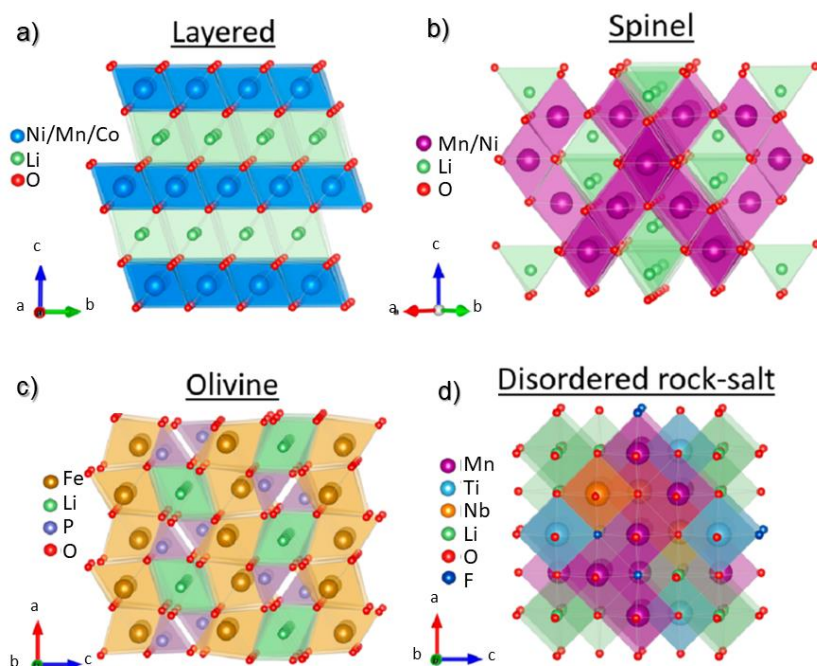


Figure 3 : Structures cristalline des matériaux d'électrodes positive a) oxyde de métaux de transition lamellaire, b) oxyde de structure spinelle, c) composé polyanionique de structure olivine et d) composés de type « rock-salt ».<sup>35</sup>

Les matériaux d'électrode positive pour les accumulateurs à électrolyte solide ont les mêmes prérequis que ceux à électrolyte liquide. Les matériaux d'électrode positive pour cette application sont les oxydes de métaux de transition et les composés polyanioniques de métaux de transition.<sup>34</sup> Les matériaux utilisés comme électrode positive ont été décrits. Par la suite, les matériaux utilisés comme électrode négative sont décrits.

### 1.3.2 Électrode négative

Les matériaux utilisés comme électrode négative doivent avoir une densité énergétique élevée, i.e. une capacité spécifique élevée et un faible potentiel de délithiation. Ils doivent également posséder une haute densité de puissance, une capacité de charge à haut débit et un cycle de vie très long. En outre, le matériau hôte doit posséder une grande capacité réversible aussi bien massique que volumique et avoir une efficacité coulombique élevée. Il doit également être capable de former et de maintenir une couche de SEI stable lors des cycles de charge et de décharge. Enfin, leur coût doit être relativement faible et avoir une bonne compatibilité environnementale.

Le graphite (Gr), l'oxyde de silicium,  $SiO_x$  (Si) et l'oxyde de lithium-titane,  $Li_4Ti_5O_{12}$  (LTO) sont les matériaux d'électrode négative majoritairement utilisés dans les accumulateurs à électrolyte liquide. Le graphite a une structure cristalline constituée d'un empilement de couches de graphène. Le graphène a ses atomes de carbone agencés selon un motif hexagonal. Le graphite lithié ( $LiC_6$ ) est constitué d'un motif élémentaire hexagonal de six atomes de carbone avec un atome de lithium (Figure 4 – a). Sa capacité théorique est de  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  et sa variation volumique est d'environ 10 %.<sup>5</sup> Le second matériau est  $SiO_x$ . Les composés issus de la lithiation de  $SiO_x$  sont  $Li_xSi$ ,  $Li_2O$  et  $Li_4SiO_4$ .<sup>39</sup> Le  $Li_4SiO_4$  est constitué de tétraèdres de  $SiO_4$  isolés et d'ions lithium flottant autour de ces tétraèdres (Figure 4 – b).<sup>40</sup> Sa capacité théorique est de  $3172 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  et sa variation volumique est de 160 %.<sup>39</sup> Enfin, le LTO a une structure spinelle. Les ions lithium occupent les sites tétraédriques et 66 % des sites octaédriques. Les ions titane occupent les sites octaédriques restant et les ions oxygènes occupent les sommets des polyèdres (Figure 4 – c).<sup>41</sup> Sa capacité théorique est de  $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>42</sup> Ce type de matériau peut effectuer au moins 30 000 cycles de charge et de décharge avant d'altérer ses performances.

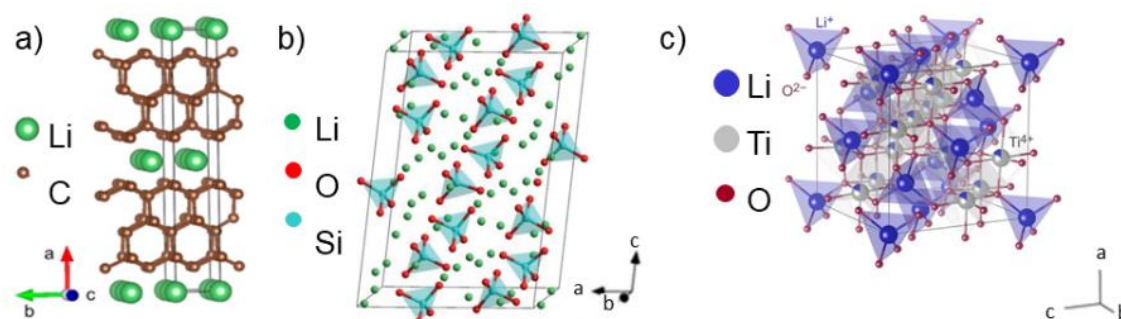


Figure 4 : Structures cristallines de a)  $LiC_6$ ,<sup>43</sup> b)  $Li_4SiO_4$ ,<sup>44</sup> et c) LTO.<sup>40</sup>

Les matériaux d'électrode négative pour les accumulateurs à électrolyte solide ont les mêmes prérequis que ceux à électrolyte liquide. Cependant, pour augmenter leur densité d'énergie le graphite, le  $SiO_x$  et le LTO devraient être remplacés par un feuillet de lithium métal. Le lithium métal a une capacité de  $3828 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>6</sup> En outre, comme l'électrolyte liquide a été remplacé par un électrolyte solide l'utilisation du lithium métal ne devrait pas être problématique en terme de sécurité. Les matériaux utilisés comme électrode négative ont été décrits. Par la suite, les matériaux utilisés comme séparateur sont décrits.

### 1.3.3 Séparateur

Dans les accumulateurs à électrolyte liquide, le séparateur assure la séparation physique entre les deux électrodes. Les matériaux utilisés comme séparateur doivent être stables chimiquement vis-à-vis des électrodes et de l'électrolyte. Ils doivent avoir une porosité de 40 % afin d'assurer une conductivité ionique suffisante entre les électrodes et permettre aux pores de se refermer de manière efficace afin d'assurer ses performances d'arrêt. Les matériaux ayant des pores inférieurs au micromètre se sont révélés adéquat pour bloquer la pénétration des particules. Ils doivent également avoir une résistance longitudinale suffisante pour ne pas se fissurer lors du bobinage. En outre, ils doivent se mouiller facilement pour faciliter l'étape de remplissage de l'électrolyte lors de la fabrication des piles secondaires et retenir l'électrolyte pour augmenter leur durée de vie. Enfin, ils doivent être capables

d'arrêter l'échauffement de l'accumulateur à une température inférieure à celle de l'emballage thermique sans perdre leur intégrité mécanique et son coût doit être peu onéreux.<sup>45</sup>

Les deux séparateurs les plus utilisés dans les accumulateurs à électrolyte liquide sont le polyéthylène (PE) et le polypropylène (PP). Ils ont deux avantages, ils sont inertes chimiquement vis-à-vis des autres matériaux constituant les accumulateurs à électrolyte liquide. D'autre part, ils ont une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être bobinés et résister aux perforations. Le polyéthylène est composé d'éthylène polymérisé (Figure 5 – a). L'éthylène est un hydrocarbure ayant pour formule chimique  $C_2H_4$ . Il est constitué de deux molécules de méthylène ( $CH_2$ ) reliées par une double liaison entre les atomes de carbone. La formule chimique du polyéthylène est  $(C_2H_4)_n$ . Sa température de fusion est comprise entre 130 et 140 °C<sup>46</sup> et sa température de transition vitreuse est de  $-110$  °C.<sup>47</sup> Le polypropylène est un polymère thermoplastique semi-cristallin (Figure 5 – b). Il est obtenu en polymérisant des monomères de propylène ( $CH_2 = CH - CH_3$ ). Sa formule chimique est  $(C_3H_6)_n$ . Sa température de fusion est de 160 °C et sa température de transition vitreuse est de 6 °C.<sup>47,48</sup>

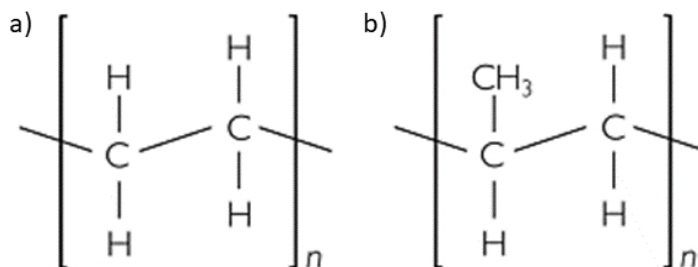


Figure 5 : Structures chimiques a) du polyéthylène et b) du polypropylène.<sup>49</sup>

Dans les accumulateurs à électrolyte solide, il n'y a pas de séparateur. L'électrolyte solide remplace les solvants organiques et le séparateur polymère. Ses propriétés sont présentées au paragraphe suivant (1.3.4). Les matériaux utilisés comme séparateur ont été décrits. Par la suite, les matériaux utilisés comme électrolyte sont décrits.

### 1.3.4 Électrolyte

Dans les accumulateurs à électrolyte liquide, l'électrolyte est composé de solvants organiques, de sels et d'additifs. Les solvants choisis doivent être de bons conducteurs ioniques et de bons isolants électroniques pour faciliter le transport des ions  $Li^+$  tout en minimisant l'autodécharge. Les potentiels auxquels ils se dégradent doivent être différents de ceux auxquels les électrodes travaillent. Les solvants de l'électrolyte doivent être inertes vis-à-vis des autres matériaux présents dans l'accumulateur à électrolyte liquide. Ils doivent être stables thermiquement, i.e. ses températures de fusion et d'ébullition ne doivent pas appartenir à la plage de température de fonctionnement de l'accumulateur. Enfin, leur toxicité doit être limitée et leur coût doit être peu onéreux.<sup>50</sup> Le rôle des sels est d'améliorer la conductivité ionique de l'électrolyte en formant une SEI stable.<sup>51</sup>

Les principaux solvants utilisés dans les accumulateurs à électrolyte liquide sont le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthyle (DEC). Le carbonate d'éthylène est un ester carbonate cyclique (Figure 6 – a). Il est formé à partir de la réaction entre l'oxyde d'éthylène ( $C_2H_4O$ ) et le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ). Sa formule

chimique est  $C_3H_4O_3$ . Ses températures de fusion, de vaporisation et de d'ignition sont respectivement de  $37\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $238\text{ }^\circ\text{C}$  et  $157\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>52</sup> Le carbonate de propylène est aussi un ester carbonate cyclique (Figure 6 – b). Il est fabriqué à partir d'oxyde de propylène ( $CH_3C_2H_3O$ ) et de dioxyde de carbone. Sa formule chimique est  $C_4H_6O_3$ . Ses températures de fusion et de vaporisation sont  $-49\text{ }^\circ\text{C}$  et  $242\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>52</sup> Le carbonate de diméthyle est également un composé organique de la famille des ester carbonate (Figure 6 – c). Il est élaboré à partir de phosgène ( $COCl_2$ ) et de méthanol ( $CH_3OH$ ). Sa formule chimique est  $C_3H_6O_3$ . Ses températures de fusion et de vaporisation sont  $3\text{ }^\circ\text{C}$  et  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>52</sup> Le carbonate d'éthyle est un ester carbonique et d'éthanol (Figure 6 – d). Il est conçu à partir de phosgène et d'éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ). Sa formule chimique est ( $C_5H_{10}O_3$ ). Ses températures de fusion et de vaporisation sont  $-43\text{ }^\circ\text{C}$  et  $126\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>52</sup>

Dans les accumulateurs à électrolyte liquide le sel le plus communément utilisé est l'hexafluorophosphate de lithium ( $LiPF_6$ ) (Figure 6 – e). Il est composé de cation de lithium ( $Li^+$ ) et d'anions d'hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ). Il est obtenu en faisant réagir du fluorure d'hydrogène ( $HF$ ), du fluorure de lithium ( $LiF$ ) et du pentachlorure de phosphore ( $PCl_5$ ).<sup>53</sup>

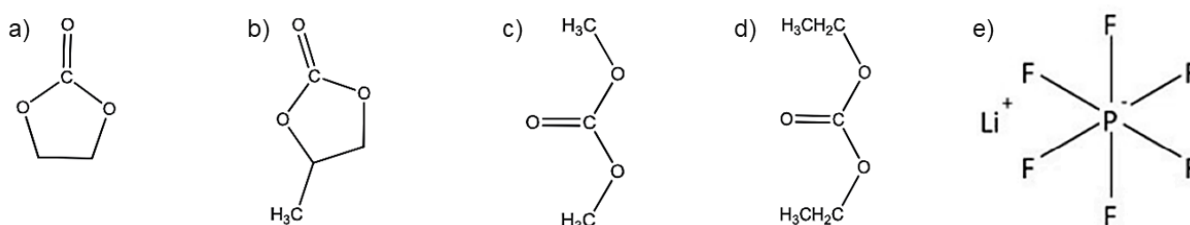


Figure 6 : Structures chimiques de a) EC<sup>54</sup>, b) PC<sup>54</sup>, c) DMC<sup>54</sup>, d) DEC<sup>54</sup> et e)  $LiPF_6$ .<sup>53</sup>

Dans les accumulateurs à électrolyte solide, trois types de famille de matériaux sont utilisés comme électrolyte solide : les polymères, les céramiques et les verres. Les électrolytes solides doivent avoir une conductivité ionique similaire à celle des électrolytes liquides soit environ  $10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ils doivent être stables vis-à-vis des électrodes et minimiser leur densité volumique. Pour garantir un transport ionique idéal, ils doivent posséder une faible résistance aux joints de grain. Les joints de grain sont les contacts entre les matériaux de l'électrode et de l'électrolyte. Ils doivent avoir une faible conductivité électronique et ils doivent pouvoir être mis en forme en couches minces.<sup>55</sup>

Pour cette application le polymère le plus utilisé est le poly(oxyde d'éthylène) (PEO). Le PEO est un matériau semi-cristallin ayant une structure linéaire (Figure 7 – a). Il est fabriqué à partir de la réaction entre l'oxyde d'éthylène ( $C_2H_4O$ ) et l'eau ou l'éthylène glycol ( $C_2H_6O_2$ ). Sa formule chimique est  $C_2H_4O$ . Sa température de fusion est  $65\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>56</sup>

Les matériaux utilisés comme électrolyte solide en céramique sont principalement de type conducteur super ionique de sodium (NASICON) comme  $Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$  (LAGP) et  $Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$  (LATP), de type oxyde comme LLZO, des oxy-halogénures comme  $Li_3OCl$ . Pour les électrolytes NASICON, le LATP a été préparé à partir des matériaux précurseurs :  $Li_2CO_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ .<sup>57</sup> Ces matériaux ont été broyés par broyage à bille puis frittés.<sup>57</sup> Sa structure cristalline se compose d'octaèdre de  $AlO_6$  et de  $TiO_6$ , de tétraèdres  $PO_4$  et les ions lithium se situent sur les sites M1, M2 et M3 (Figure 7 – c).<sup>58</sup> L'électrolyte LAGP a été préparé à partir des matériaux précurseurs :  $Li_2CO_3$ ,  $GeO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $NH_4H_2PO_4$  qui ont été mélangés et frittés à  $800\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 h.<sup>59</sup> Sa structure cristalline se compose d'oxyde de phosphate  $PO_4$  situé dans les sites tétraédriques,

d'oxyde  $AlO_6$  et  $GeO_6$  situés dans les sites octaédriques et les ion lithium dans les sites de Wyckoff 6b ( $Li(1)$ ), 18e ( $Li(2)$ ) et 36f ( $Li(3)$ ) (Figure 7 – d).<sup>59</sup> Pour les électrolyte solide de type oxyde, l'électrolyte solide LLZO est synthétisé à partir de carbonate de lithium ( $Li_2CO_3$ ), d'oxyde de lanthane ( $La_2O_3$ ) et de dioxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ).<sup>60</sup> Il cristallise dans une structure cubique où les ions lithium occupent les sites octaédriques et tétraédriques et les ions lanthane, les ions zirconium et les ions oxygène occupent respectivement les sites à huit coordinations, des sites à six coordinations et les sommets des polyèdres de coordination (Figure 7 – e).<sup>61</sup> Le LLZO commence à se décomposer entre 950 et 1 000 °C.<sup>62</sup> En outre, pour augmenter sa conductivité ionique cet électrolyte peut être dopé avec des ions  $Ta$  et formé l'électrolyte solide  $Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$  (LLZTO).<sup>63</sup> De son côté, l'électrolyte solide  $Li_3OCl$  est élaboré à partir d'oxyde de lithium ( $Li_2O$ ) et de chlorure de lithium ( $LiCl$ ).<sup>64</sup> Il cristallise dans une structure cubique (Figure 7 – f). Ses ions lithium, oxygène et chlore se situent respectivement sur les faces du cube, au centre du cube et dans les sites octaédriques. Sa température de fusion est 280 °C.<sup>65</sup>

Les matériaux utilisés comme électrolyte solide en verre sont principalement des sulfures comme  $Li_7P_3S_{11}$  (Figure 7 – g). Il est synthétisé par une réaction en phase liquide entre du lithium sulfide ( $Li_2S$ ) et du pentasulfure de diphosphore ( $P_2S_5$ ) dans un solvant organique.<sup>66</sup> Il est composé d'un tétraèdre,  $PS_4^{-3}$ , d'un ditétraèdre  $P_2S_7^{-4}$  et de cations  $Li^+$ . Cet électrolyte solide se décompose à 360 °C.<sup>67</sup> Des électrolyte solide sulfures de type argyrodite,  $Li_6PS_5X$  peuvent également être utilisés (Figure 7 – h). Il est composé d'un tétraèdre,  $PS_4^{-3}$  dans les sites octaédriques et les ions  $S^{2-}$  et les ions  $X^-$  forment un maille cubique face centrées.<sup>68</sup>

Le bis(trifluorométhylsulfonylimidure) (LiTFSI) est un sel utilisé avec les électrolytes solides. Le LiTFSI est composé d'un cation  $Li^+$  et d'un anion de bistriflimidure (Figure 7 – b). Sa formule chimique est  $LiC_2F_6NO_4S_2$ . Sa température de fusion est 234 °C.<sup>69</sup>

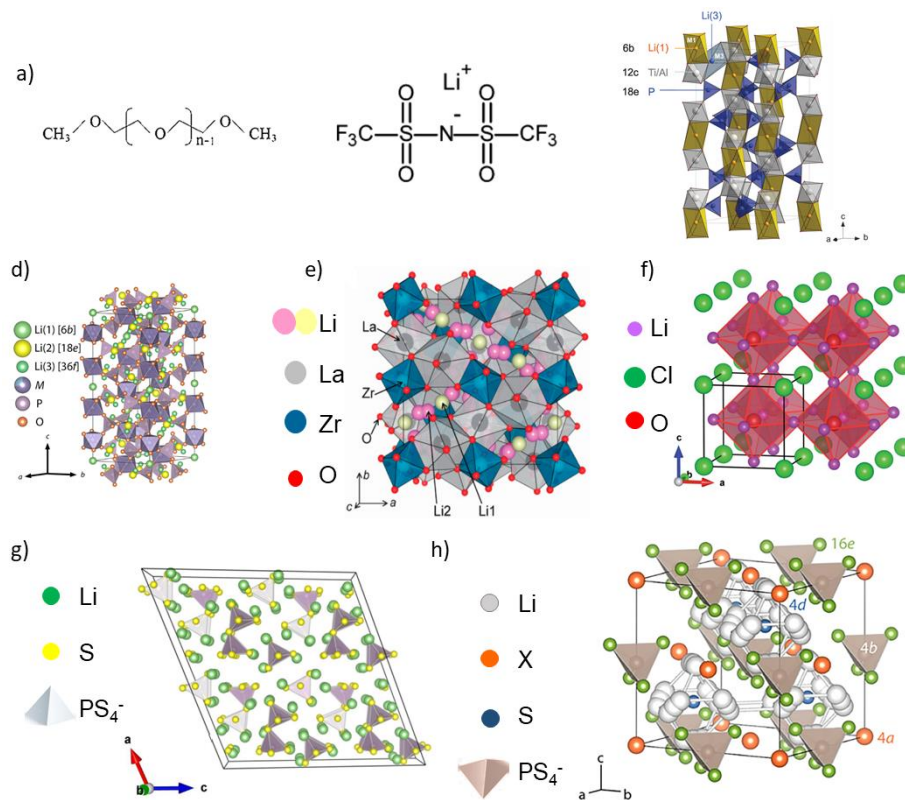


Figure 7 : Structures chimiques de a) PEO<sup>70</sup>, b) LiTFSI<sup>71</sup> et les structures cristallines de c) LATP<sup>58</sup>, d) LAGP<sup>59</sup>, e) LLZO<sup>72</sup>, f)  $Li_3OCl$ <sup>73</sup>, g)  $Li_7P_3S_{11}$ <sup>74</sup>,  $Li_6PS_5X$ .<sup>68</sup>

Cette partie a permis de décrire les différents matériaux pouvant être présents dans les accumulateurs lithium-ion. Toutes leurs formules chimiques et leurs noms ont été récapitulés

Tableau 1. Dans la prochaine partie, l'influence de ces matériaux sur la sécurité de ces accumulateurs est étudiée.

Tableau 1 : Noms et formules des matériaux utilisés dans les accumulateurs à électrolyte liquide et à électrolyte solide.

LFP	$Li_xFePO_4$
LCO	$Li_xCoO_2$
LMO	$Li_xMn_2O_4$
LNO	$Li_xNiO_2$
NMC	$Li_xNi_yMn_zCo_{1-y-z}O_2$
NMC111	$Li_xNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$
NMC532	$Li_xNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$
NMC622	$Li_xNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$
NMC811	$Li_xNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$
NMC955	$Li_xNi_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}O_2$
NCA	$Li_xNi_yCo_zAl_{1-y-z}O_2$
NCA85	$Li_xNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$
NCA89	$Li_xNi_{0.885}Co_{0.1}Al_{0.015}O_2$
LTO	$Li_4Ti_5O_{12}$
LLZO	$Li_7La_3Zr_2O_{12}$
LLZTO	$Li_{6,4}La_3Zr_{1,4}Ta_{0,6}O_{12}$
LAGP	$Li_{1,5}Al_{0,5}Ge_{1,5}(PO_4)_3$
LATP	$Li_{1,4}Al_{0,4}Ti_{1,6}(PO_4)_3$
LLTO	$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$
PE	$(C_2H_4)_n$
PP	$(C_3H_6)_n$
EC	$C_3H_4O$
PC	$C_4H_6O_3$
DMC	$C_3H_6O_3$
DEC	$C_5H_{10}O_3$
LiTFSI	$LiC_2F_6NO_4S_2$
PEO	$(C_2H_4O)_n$



## 2. Sécurité des accumulateurs lithium-ion

Dans cette partie, les mécanismes menant à l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion vont être présentés ainsi que ses grandeurs caractéristiques. Puis, des analyses à l'échelle des matériaux vont être présentées. Ensuite, les moyens mis en place pour évaluer la sécurité des accumulateurs à l'échelle de la cellule seront détaillés. Enfin, quelques exemples de propagation de l'emballement thermique seront décrits.

### 2.1 Mécanismes de l'emballement thermique

L'emballement thermique peut être défini comme une décomposition exothermique rapide qui provoque une forte émission de chaleur et de gaz.<sup>75</sup> Il existe trois sollicitations pouvant mener à l'emballement thermique (Figure 8). Tout d'abord, les abus mécaniques sont causés par écrasement ou par pénétration. Ensuite, les abus électriques sont occasionnés par un court-circuit interne, une surcharge ou une surdécharge. Enfin, les abus thermiques sont déclenchés par une surchauffe.<sup>7</sup>

Il existe différents tests abusifs pour simuler ces abus. Les tests de pénétration au clou simulent un abus mécanique. Les tests de court-circuit, de surcharge et de surdécharge reproduisent des abus électriques. Enfin, les essais de surchauffe imitent les abus thermiques.<sup>76</sup>

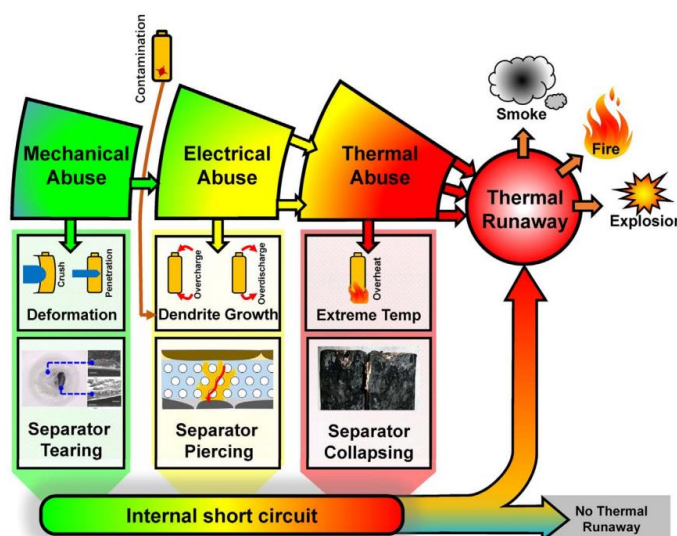


Figure 8 : Défaillances des accumulateurs lithium-ion et ses conséquences.<sup>7</sup>

Il a été montré par *Velumani et al* et par *Wang et al* que pour les accumulateurs à électrolyte liquide, le chemin de réaction menant à l'emballement thermique comporte huit étapes (Figure 9). Tout d'abord, la SEI se décompose à partir de 80 °C.<sup>77,78</sup> À 110 °C, la réaction entre l'électrolyte et l'électrode négative débute.<sup>78</sup> Dès 120 °C, le film de SEI se décompose de manière à permettre à l'électrode négative en graphite d'entrer de nouveau en contact avec l'électrolyte liquide et ainsi de régénérer un film de SEI (Figure 10).<sup>7,77</sup> À 130 °C, l'électrolyte liquide et le séparateur entament respectivement leur décomposition et leur fusion.<sup>77,78</sup> Ensuite, l'électrode positive se décompose dès 150 °C.<sup>77,78</sup> À 235 °C,

les liants de l'électrode négative commencent à réagir.<sup>77,78</sup> Enfin, la combustion de l'électrolyte a lieu à 500 °C et le collecteur de courant en aluminium fond à partir de 600 °C.<sup>78</sup>

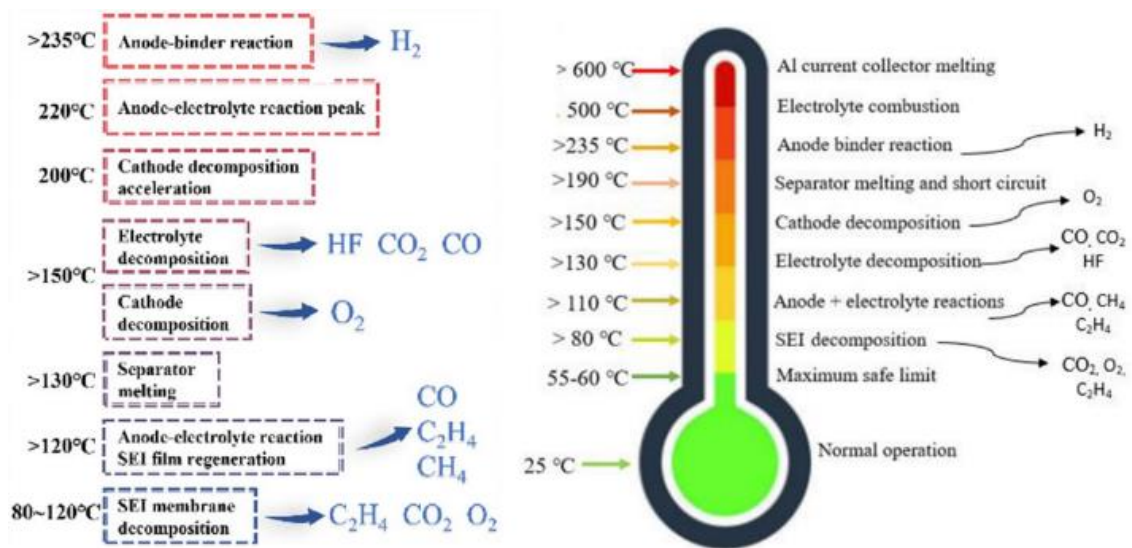


Figure 9 : Mécanismes de l'emballement thermique des accumulateurs à électrolyte liquide<sup>77,78</sup>

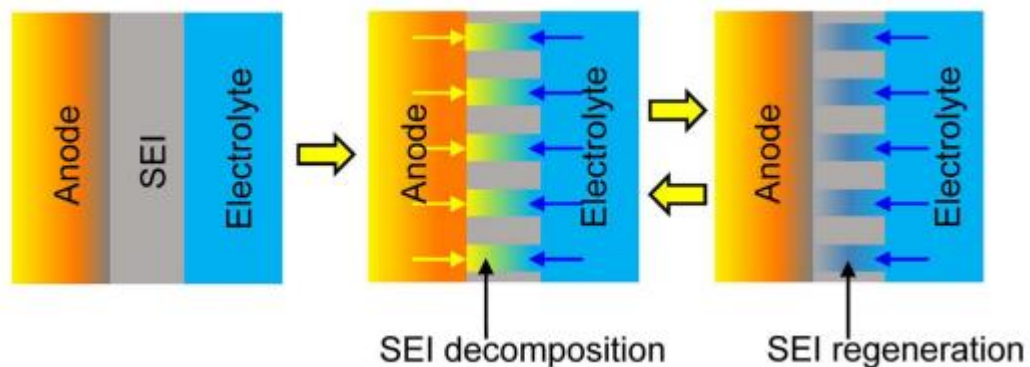


Figure 10 : Mécanismes de décomposition et de régénération du film de SEI.<sup>7</sup>

Il a été montré par *Xu et al* et par *Zhang et al* que pour les accumulateurs lithium-métal à électrolyte liquide, il y pouvait y avoir six étapes menant à l'emballement thermique (Figure 11). Tout d'abord, la SEI se décompose à partir de 65 °C.<sup>79,80</sup> Dès 100 °C, une réaction se produit entre le lithium métal et l'électrolyte liquide.<sup>79,80</sup> Ensuite, à 130 °C a lieu la fusion du séparateur suivi de la combustion de l'électrolyte à 200 °C.<sup>80</sup> L'électrode positive libère de l'oxygène vers 300 °C.<sup>79,80</sup> Enfin, cette quantité d'oxygène réagit avec le lithium-métal ainsi qu'avec l'électrolyte liquide.<sup>79</sup> Le choix de l'électrode négative a donc une influence non négligeable sur le chemin de réaction menant à l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion.

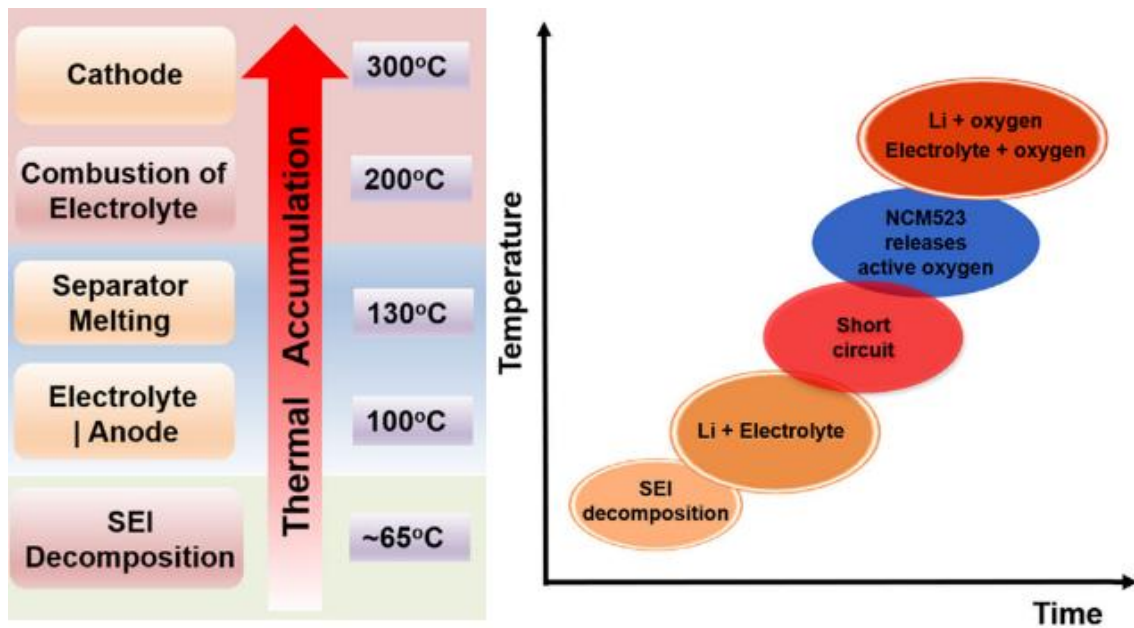


Figure 11 : Mécanismes de l’emballement thermique des accumulateurs lithium-métal à électrolyte liquide.<sup>79,80</sup>

Il a été montré par *Johnson et al.*, que pour les accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide, il y aurait six étapes menant à l’emballement thermique Figure 12.<sup>11</sup> À partir de 200 °C, l’électrode positive libère de l’oxygène qui à partir de 250 °C réagit avec *Li* pour former  $Li_2O$ . Ensuite, vers 300 °C, du  $CO_2$  est libéré par l’électrode positive LCO et réagi avec *Li* pour former  $Li_2CO_3$ . Enfin, à partir de 400 °C le polyfluorure de vinylidène (PVDF) libère *HF* qui réagi avec *Li* pour former  $LiF$  et  $LiH$ .

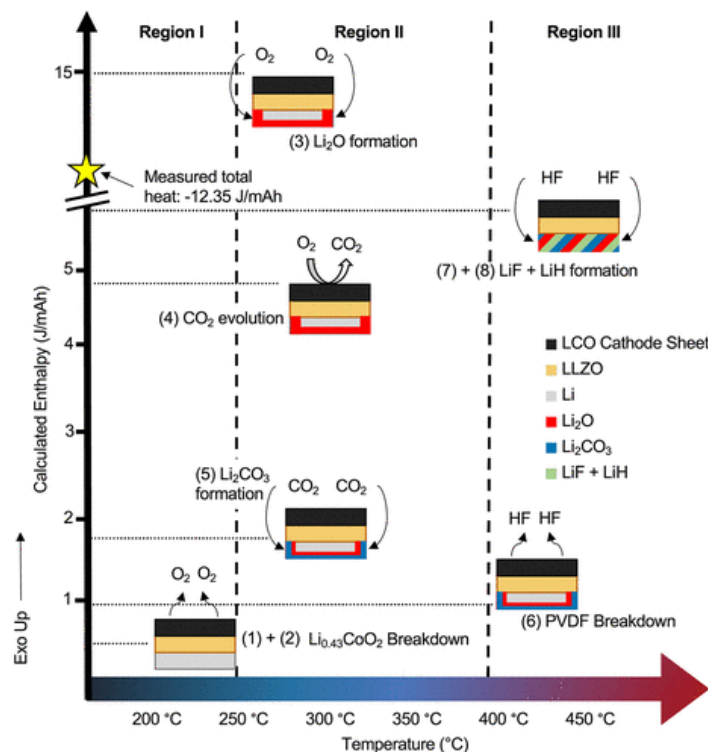


Figure 12 : Mécanismes de l’emballement thermique des accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide.<sup>11</sup>

Les mécanismes de l’emballement thermique ont été décrits pour différentes technologies d’accumulateurs. Par la suite, les grandeurs caractéristiques de l’emballement thermique sont décrites.

## 2.2 Grandeurs caractéristiques

Les grandeurs caractéristiques pour évaluer la sécurité des matériaux présents dans les accumulateurs ainsi que celles pour caractériser l'emballlement thermique d'un accumulateur à l'échelle de la cellule, du module ou du pack ont été décrits.

Pour caractériser la stabilité thermique des matériaux présents dans l'accumulateur, les grandeurs suivantes ont été définies : la température à laquelle les matériaux commencent à réagir ( $T_1$ ), l'enthalpie de réaction des matériaux ( $\Delta_r H$ ).

Pour caractériser l'emballlement thermique d'un accumulateur, des grandeurs caractéristiques ont été définies. Les trois températures caractéristiques de l'emballlement thermique sont la température d'apparition de l'auto-échauffement ( $T_{onset}$ ), la température d'apparition de l'emballlement thermique ( $T_{ini}$ ) et la température maximale de l'emballlement thermique ( $T_{max}$ ).<sup>81</sup> Les autres grandeurs caractéristiques de l'emballlement thermique sont la pression maximale ( $P_{max}$ ), l'énergie libérée lors de l'emballlement thermique ( $E$ ) et sa durée ( $d_{TR}$ ).<sup>16,17</sup>

Pour caractériser la propagation de l'emballlement thermique à l'échelle du module ou du pack des grandeurs caractéristiques ont été décrites. La durée de propagation ( $t_p - s$ ) correspond au temps entre le moment où la cellule gâchette démarre son emballlement thermique et celui où la cellule cible démarre le sien.<sup>82</sup> Le transfert de chaleur ( $E_T - J$ ) correspond à la quantité de chaleur que la cellule gâchette transmet à la cellule cible pour déclencher l'emballlement thermique de la cellule cible.<sup>82</sup> Enfin, le débit de chaleur ( $\dot{Q} - kW$ ) permet de dissocier les influences respectives des cellules gâchettes et cibles sur la propagation de l'emballlement thermique.<sup>83,84</sup>

## 2.3 À l'échelle des matériaux : analyses DSC et ATG

Pour caractériser la stabilité thermique des matériaux présents dans les accumulateurs deux techniques sont majoritairement utilisées : la calorimétrie par balayage différentielle (DSC) et les analyses thermogravimétriques (ATG).

La DSC permet de prendre en compte les transferts de chaleur, l'état d'équilibre du système et la cinétique de réaction. Pour les analyses DSC, deux échantillons sont placés dans un four (Figure 13 – a). Le premier échantillon est dit « de référence » et contient un matériau inerte dont le comportement thermique est connu et le second échantillon contient le matériau étudié. La différence de température entre les deux creusets est mesurée. Cette différence de température permet de déterminer la capacité thermique du matériau étudié. Elle permet également d'identifier les transitions de phase, de fusion, de cristallisation et les transitions cristallines, magnétiques, électriques et vitreuses du matériau étudié.<sup>85</sup>

L'ATG tout comme la DSC a besoin d'un échantillon de « référence » et de l'échantillon étudié. Une balance dessiccatrice est utilisée afin de peser les deux échantillons et de les chauffer de manière simultanée (Figure 13 – b).<sup>85</sup> La différence de poids permet de déterminer les transitions de phase comme la vaporisation, la sublimation, l'absorption, l'adsorption ou la désorption. Cette différence de masse

permet également d'étudier des phénomènes chimiques comme la décomposition ou les réactions solide-gaz (réduction ou oxydation).<sup>85</sup>

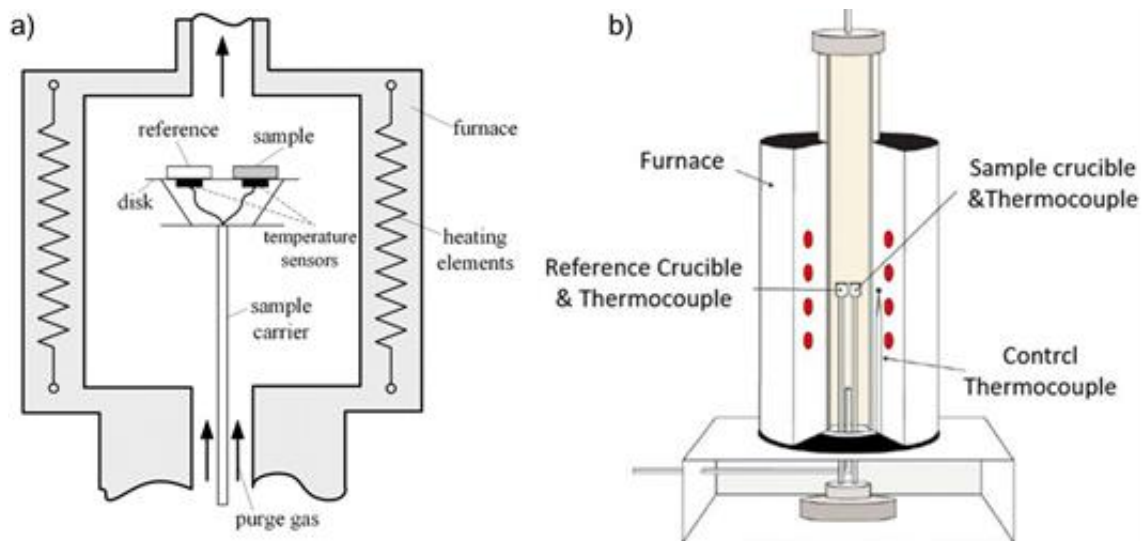


Figure 13 : Schéma de l'instrument a) DSC à flux thermique<sup>86</sup> et b) ATG.<sup>87</sup>

Les analyses de DSC sont utilisées pour étudier la sécurité des accumulateurs lithium-ion car elles permettent de connaître la température à laquelle les matériaux commencent à réagir ( $T_1$ ) et à déterminer leur enthalpie de réaction ( $\Delta_r H - \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ ). L'enthalpie ( $H - \text{J}$ ) peut être défini comme une fonction d'état caractérisant l'énergie d'un système ajoutant l'énergie interne ( $U - \text{J}$ ) et le produit pression ( $p - \text{Pa}$ ) fois volume ( $V - \text{m}^3$ ) (Eq.(1)).<sup>88</sup>

$$H = U + pV \quad (1)$$

Plus la température à partir de laquelle un matériau commence à réagir est haute plus sa sécurité sera élevée. De même, moins un matériau libère d'énergie plus la sécurité de l'accumulateur sera élevée car cela diminue le risque de propager la réaction aux autres matériaux contenus dans l'accumulateur. Les Figure 14 et Figure 15 ont été tracées à partir des données de la littérature. Les matériaux les plus sûrs pour être utilisés comme électrodes positives délithiées sont LFP, LMO, NMC111 et NMC532 car ils ne réagissent pas avant 230 °C et leurs enthalpies de réactions sont inférieures à 1 000 J. g<sup>-1</sup> (Figure 14 et Figure 15). Au contraire LNO, NCA89 et NMC955 sont considérés comme les matériaux les moins stables car ils ont une enthalpie de réaction supérieure à 1 000 J. g<sup>-1</sup> et leurs réactions débutent entre 150 et 210 °C. Enfin, NMC811, LCO et NCA85 sont des matériaux de sécurité intermédiaire car ils réagissent à partir de 120 °C. Par contre, leur enthalpie de réaction est en moyenne inférieure à 1 000 J. g<sup>-1</sup>.

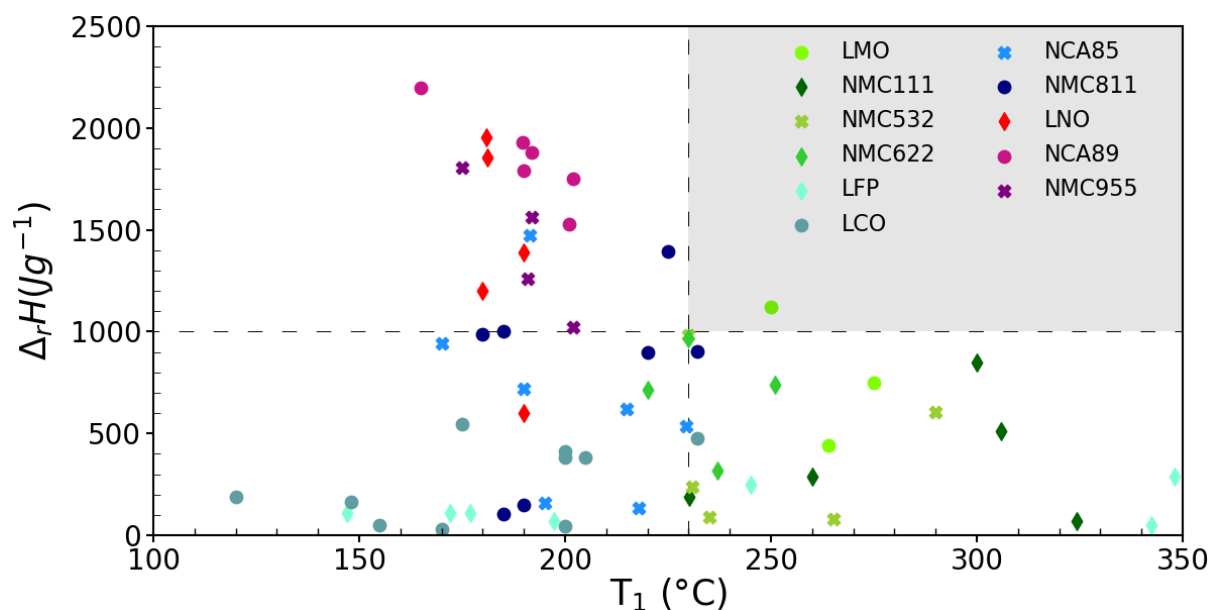


Figure 14 : Enthalpies de réaction de décomposition ( $\Delta_r H$ ) des matériaux d'électrode positive délithiée LCO<sup>89-99</sup>, LFP<sup>100-106</sup>, LMO<sup>101,107,108</sup>, LNO<sup>109-112</sup>, NCA85<sup>101,113-117</sup>, NCA89<sup>111,118-121</sup>, NMC111<sup>100,107,122,123</sup>, NMC532<sup>122,124,125</sup>, NMC622<sup>126,127</sup>, NMC811<sup>89,110,122,128,129</sup> et NMC955<sup>111,118,130,131</sup> en fonction de la température à laquelle ils commencent à se décomposer ( $T_1$ ).

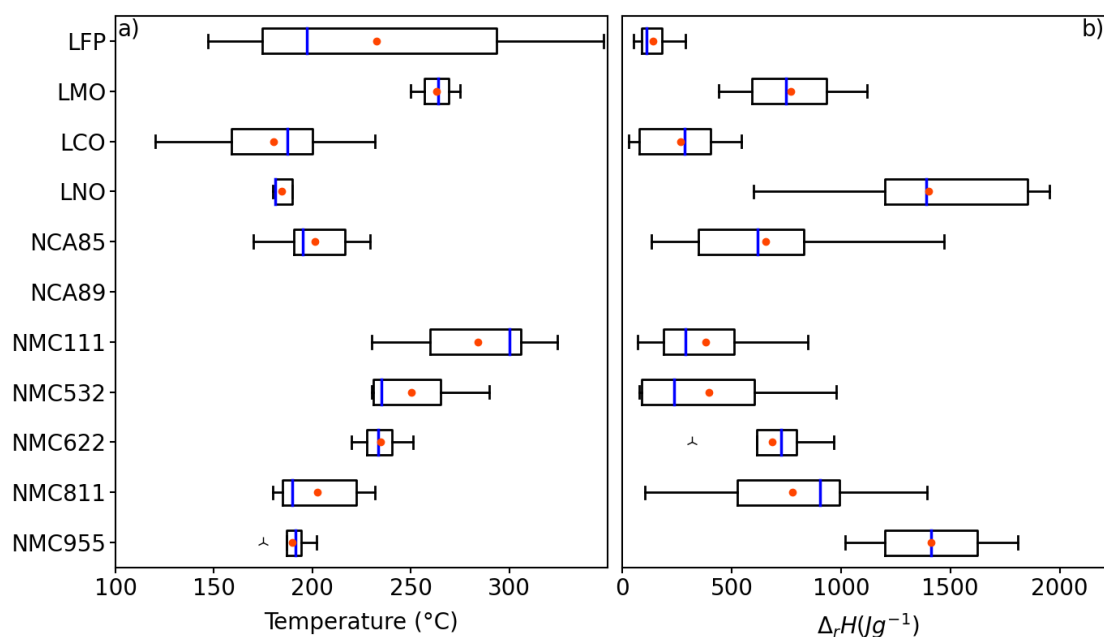


Figure 15 : Matériaux d'électrode positive délithiée LCO<sup>89-99</sup>, LFP<sup>100-106</sup>, LMO<sup>101,107,108</sup>, LNO<sup>109-112</sup>, NCA85<sup>101,113-117</sup>, NCA89<sup>111,118-121</sup>, NMC111<sup>100,107,122,123</sup>, NMC532<sup>122,124,125</sup>, NMC622<sup>126,127</sup>, NMC811<sup>89,110,122,128,129</sup> et NMC955<sup>111,118,130,131</sup>. La barre bleue et le rond orange représentent respectivement la médiane et la moyenne pour a) la température de décomposition ( $T_1$ ) et b) l'enthalpie de réaction de décomposition ( $\Delta_r H$ ).

Les analyses ATG permettent de déterminer la perte de masse du matériau après traitement thermique. Elles permettent ainsi d'évaluer la stabilité thermique du matériau. Dans le cadre des analyses ATG pour les électrodes positives délithiées, cette perte de masse est associée à la quantité d'oxygène libérée lors de la déstabilisation thermique de celle-ci. La Figure 16 a été tracée à partir de données de la littérature et montre que les matériaux les plus stables et donc libérant la quantité la plus faible de  $O_2$  sont LFP et LCO. Au contraire, le matériau le moins stable et libérant le plus de  $O_2$  est NMC811. Les autres matériaux d'électrodes positives : NMC111, NMC532, NMC622 et NCA ont une stabilité thermique intermédiaire.

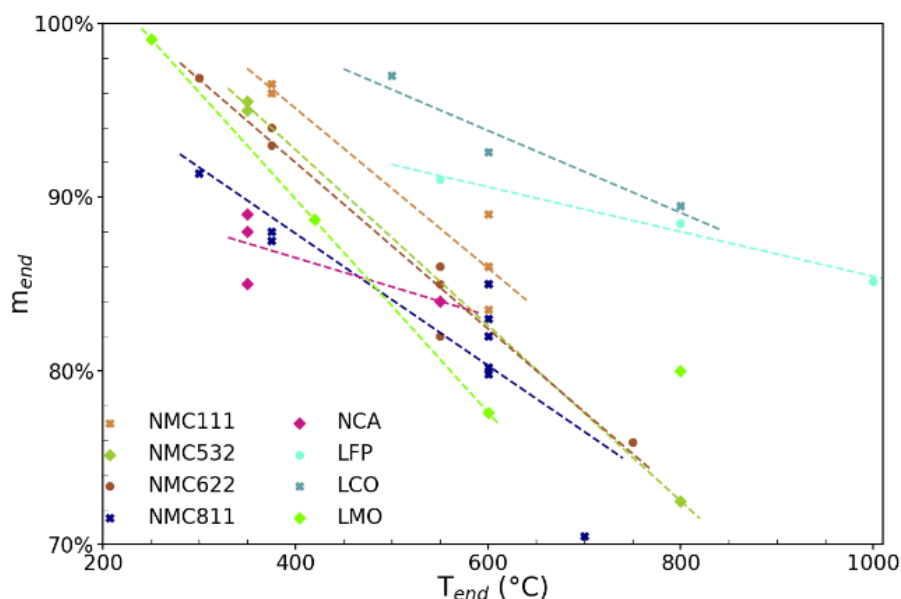


Figure 16 : Masses après traitement thermique ( $m_{end}$ ) pour les électrodes positives délithiées, NMC111<sup>132-135</sup>, NMC532<sup>132,136</sup>, NMC622<sup>132,137-139</sup>, NMC811<sup>132,137,140-142</sup>, NCA<sup>132,143,144</sup>, LFP<sup>136,145</sup>, LMO<sup>136,146</sup> et LCO<sup>147-149</sup> en fonction des températures finales ( $T_{end}$ ) après analyses ATG.

Les analyses DSC et ATG présentées Figure 14 et Figure 16 montrent des disparités. Celles-ci peuvent s'expliquer par le fait que les électrodes positives n'ont pas le même état de charge. Par exemple, une électrode positive de NMC chargée à une tension de 4,2 ; 4,5 ou 4,8 V a une perte de masse de 85 %, 83 % ou 80 % (Figure 17 – a).<sup>150</sup> Ces divergences s'expliquent également par la structure du matériau. Par exemple à 600 °C, une électrode positive de NMC ayant une structure monocristalline a une perte de masse de 85 % alors que si sa structure est poly-cristalline sa perte de masse est de 90 % (Figure 17 – b et c).<sup>151</sup> Enfin, les paramètres expérimentaux choisis pour effectuer l'analyse DSC comme la rampe de température peuvent modifier l'aire sous la courbe et donc modifier les enthalpies de réaction. À 400 °C, si les rampes de température sont de 7 et 12 °C. min<sup>-1</sup>, alors l'électrode positive de NMC dont la structure est monocristalline a des pics atteignant 0,2 ou 0,6 W. g<sup>-1</sup> (Figure 17 – b).<sup>151</sup>

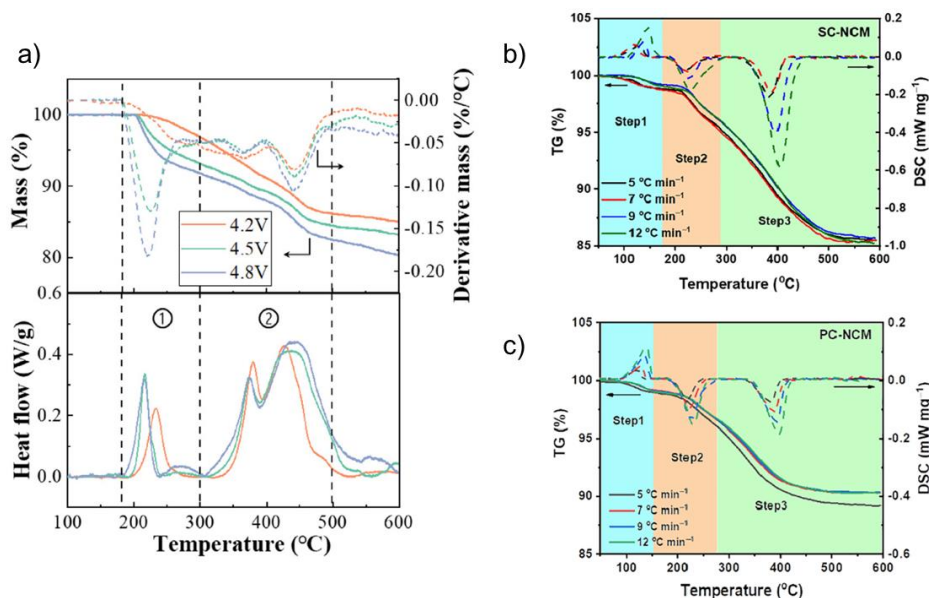


Figure 17: Analyses DSC et ATG pour une électrode positive de NMC a) à différentes tensions maximales de charge<sup>150</sup>, b) avec une structure monocristalline<sup>151</sup> et c) avec une structure poly-cristalline.<sup>151</sup>

Des analyses DSC ont été effectuées sur des microcellules d'une dizaine de mAh à électrolyte liquide et à électrolyte solide. La Figure 18 montre que les microcellules à électrolyte liquide ayant une structure lamellaire ont des enthalpies de réaction respectives comprises entre 400 et 550  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>8</sup> Les microcellules à électrolyte solide ayant une structure lamellaire ont une enthalpie de réaction comprise entre 50 et 200  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La microcellule à électrolyte solide a une enthalpie de réaction inférieure à celles des cellules à électrolyte liquide. Les accumulateurs à électrolyte solide semblent donc plus sûrs que ceux à électrolyte liquide. Cependant, l'enthalpie de réaction des accumulateurs à électrolyte solide n'est pas forcément négligeable ce qui montre que ces derniers ne sont pas totalement sûrs.

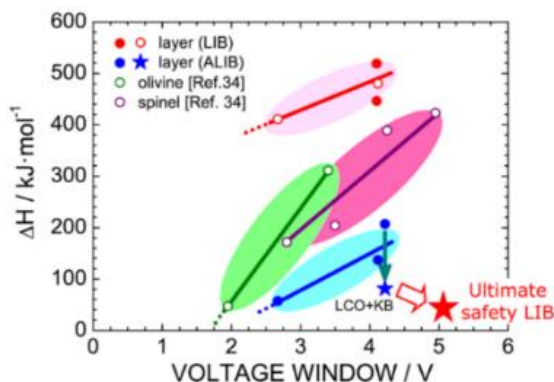


Figure 18 : Enthalpie de réaction ( $\Delta_r H$ ) en fonction de la tension de fonctionnement des microcellules obtenues par DSC.<sup>8</sup>

Des essais ATG ont été effectués pour déterminer la stabilité thermique d'un feuillet de lithium avec quatre électrolytes solides (noté SE par la suite).<sup>9</sup> Les électrolytes solides étudiés sont : LAGP, LATP, LLTO et LLZTO. Un empilement  $\text{Li}|\text{SE}|\text{Li}$  de dimension  $18 \times 18 \text{ mm}^2$  a été scellé dans un sachet plastique. Il a été soumis à un essai ARC (Figure 19). Un emballement thermique a été déclenché pour les empilements  $\text{Li}|\text{LAGP}|\text{Li}$  et  $\text{Li}|\text{LATP}|\text{Li}$  avec des températures maximales respectives de 966 et 562 °C. Un léger emballement thermique a été détecté pour l'empilement  $\text{Li}|\text{LLTO}|\text{Li}$  avec une température maximale de 350 °C. Aucun emballement thermique n'a été décelé pour l'empilement  $\text{Li}|\text{LLZTO}|\text{Li}$ . Les électrolytes solides sont classés du plus au moins stable thermiquement vis-à-vis du lithium : LLZTO, LLTO, LATP et LAGP.<sup>9</sup> Une étude similaire a été menée sur la réaction entre un électrolyte solide sulfure et un feuillet de lithium. Tous les électrolytes sulfure partent en emballement thermique au contact du lithium métal. Les électrolytes sulfures solides sont classés du plus au moins stable thermiquement vis-à-vis du lithium métal :  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SnS}_4$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  et  $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$  avec leurs températures maximales respectives de 759 °C, 923 °C, 934 °C, 1 888 °C et 2 480 °C.<sup>10</sup> Le choix de l'électrolyte solide a donc une influence sur la sûreté de l'accumulateur.



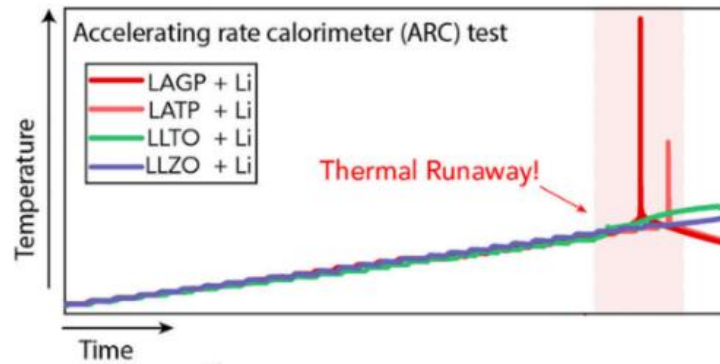


Figure 19 : Essais ARC sur différents empilements Li|SE|Li.<sup>9</sup>

Des essais ont été effectués à l'échelle des matériaux pour évaluer la stabilité thermique des matériaux présents dans les accumulateurs. Par la suite, la sécurité d'accumulateur a été testée à l'échelle de la cellule.

## 2.4 À l'échelle de la cellule

Pour étudier la sécurité d'un accumulateur lithium-ion à l'échelle de la cellule, il existe différentes méthodes de caractérisation dont la calorimétrie, l'imagerie et l'étude des gaz émis lors de l'emballement thermique.

### 2.4.1 Analyses calorimétriques

Il existe deux tests principaux pour estimer la sécurité d'un accumulateur à l'échelle de la cellule : la calorimétrie par rampe thermique et la calorimétrie à vitesse accélérée (ARC).

La calorimétrie par rampe thermique consiste à appliquer une rampe de température pour chauffer la cellule. Il s'agit d'un test rapide qui dure entre 1 et 2 heures. Ce test n'est pas réalisé dans des conditions adiabatiques car la cellule subit un échauffement excessif. Il permet donc d'analyser la décomposition de la cellule. Par contre, il ne permet pas de déterminer la température d'apparition de l'auto-échauffement ( $T_{onset}$ ).<sup>152</sup>

La calorimétrie à vitesse accélérée (ARC) consiste à appliquer des paliers de température pour chauffer la cellule (Figure 20).<sup>152</sup> Il s'agit d'une méthode adiabatique classique. Le déroulement du test est le suivant. Tout d'abord, la température est augmentée de quelques centièmes de degré Celsius. Puis, il y a une période d'attente pour atteindre l'équilibre adiabatique entre le calorimètre et la cellule. Tant que la vitesse de chauffe de la cellule est inférieure à la valeur seuil, en général  $0,02 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , l'étape précédente est répétée.<sup>153</sup> Dès lors qu'une réaction exothermique se produit, le processus de chauffe est mis à l'arrêt. Il ne redémarre que si la vitesse de chauffe est inférieure à la valeur seuil.<sup>152</sup> Ce test précis et lent dure entre 24 et 48 heures. Par exemple, il peut détecter le début de la réaction et suivre la réaction complète de la cellule.<sup>152,154</sup>

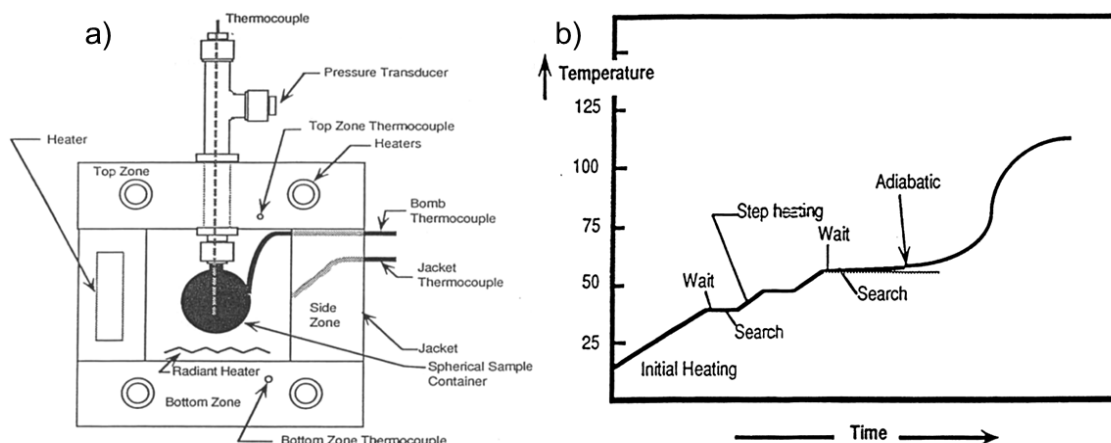


Figure 20 : Essais ARC a) schéma de l'instrumentation et b) les étapes chaleur-attente-recherche.<sup>155</sup>

À ces deux techniques, des mesures additionnelles peuvent être ajoutées. La tension de la cellule peut être mesurée car elle pourrait prédire l'emballement thermique avant la température. La pression dans le calorimètre peut également être mesurée et elle permet de connaître le volume de gaz libéré par la cellule pendant l'emballement thermique.

La Figure 21 a été tracée à partir de données de la littérature issues d'analyses ARC. Ces données semblent montrer que les accumulateurs à électrolyte liquide chargés à l'état de charge (SOC) 100 % ont des températures d'apparition d'auto-échauffement comprises entre 75 et 125 °C et des températures d'initiation comprises entre 150 et 225 °C (Figure 21 – a et b). Les matériaux d'électrodes ne semblent pas impacter ces deux températures et donc ne pas impacter la sécurité des accumulateurs à électrolyte liquide. Cependant, la température maximale peut varier du simple au double en fonction de la composition de l'accumulateur. Les accumulateurs Gr|LCO<sup>156-158</sup>, Gr|LFP<sup>158-163</sup>, Gr|LMO<sup>157,159,160,164</sup>, et Li|NCA<sup>165</sup> atteignent des températures comprises entre 200 et 500 °C lors de l'emballement thermique. Au contraire, les accumulateurs Gr|NCA<sup>161,166</sup>, Gr|NMC111<sup>159,167-172</sup>, Gr|NMC532<sup>160,169,173-178</sup>, Gr|NMC622<sup>81,158,169,172,179</sup>, Gr|NMC811<sup>175,180-182</sup> et Gr-SiO<sub>x</sub> (Gr-S)|NMC811<sup>183-185</sup> ont des températures maximales comprises entre 500 et 900 °C (Figure 21 – c). Les essais ARC effectués sur l'électrode positive de NCA semblerait indiquer que choisir une électrode négative en lithium-métal plutôt qu'en graphite permettrait d'améliorer la sécurité des accumulateurs en diminuant la température maximale.

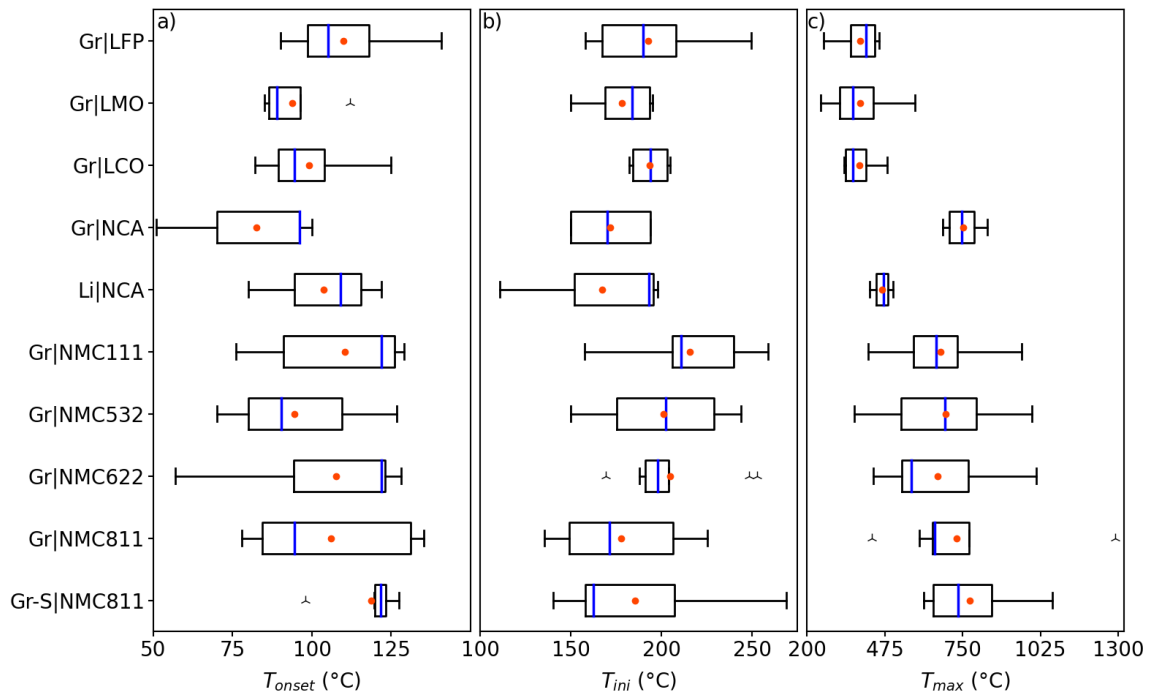


Figure 21 : Analyses ARC effectuées sur des accumulateurs chargées à SOC 100 de Gr|LCO<sup>156-158</sup>, Gr|LFP<sup>158-163</sup>, Gr|NCA<sup>161,166</sup>, Li|NCA<sup>165</sup>, Gr|LMO<sup>157,159,160,164</sup>, Gr|NMC111<sup>159,167-172</sup>, Gr|NMC532<sup>160,169,173-178</sup>, Gr|NMC622<sup>81,158,169,172,179</sup>, Gr|NMC811<sup>175,180-182</sup> et Gr-S|NMC811<sup>183-185</sup> a)  $T_{onset}$  (°C), b)  $T_{ini}$  (°C) et c)  $T_{max}$  (°C). La barre bleue et le rond orange représentent la médiane et la moyenne.

Des essais de surchauffe ont été effectués dans des calorimètres appliquant des rampes de température. Ces essais ont pour but d'étudier la stabilité thermique d'accumulateurs lithium-ion avec différentes électrodes positives. La Figure 22 a été tracée à partir de données expérimentales issues de la littérature. Les températures d'initiation sont de l'ordre de 200 °C pour les accumulateurs LFP, LCO et NMC111, d'environ 165 °C pour les accumulateurs NMC811 et NCA. Enfin, les températures d'initiation sont d'environ 150 °C pour les accumulateurs lithium-ion LMO et NMC622 (Figure 22 – a). Les températures maximales atteintes lors de l'emballement thermique sont de 400 °C pour les accumulateurs LFP, 500 °C pour les accumulateurs LMO, 650 °C pour les accumulateurs LCO, NMC111, NMC622, NMC811 et 800 °C pour les accumulateurs NCA (Figure 22 – b).

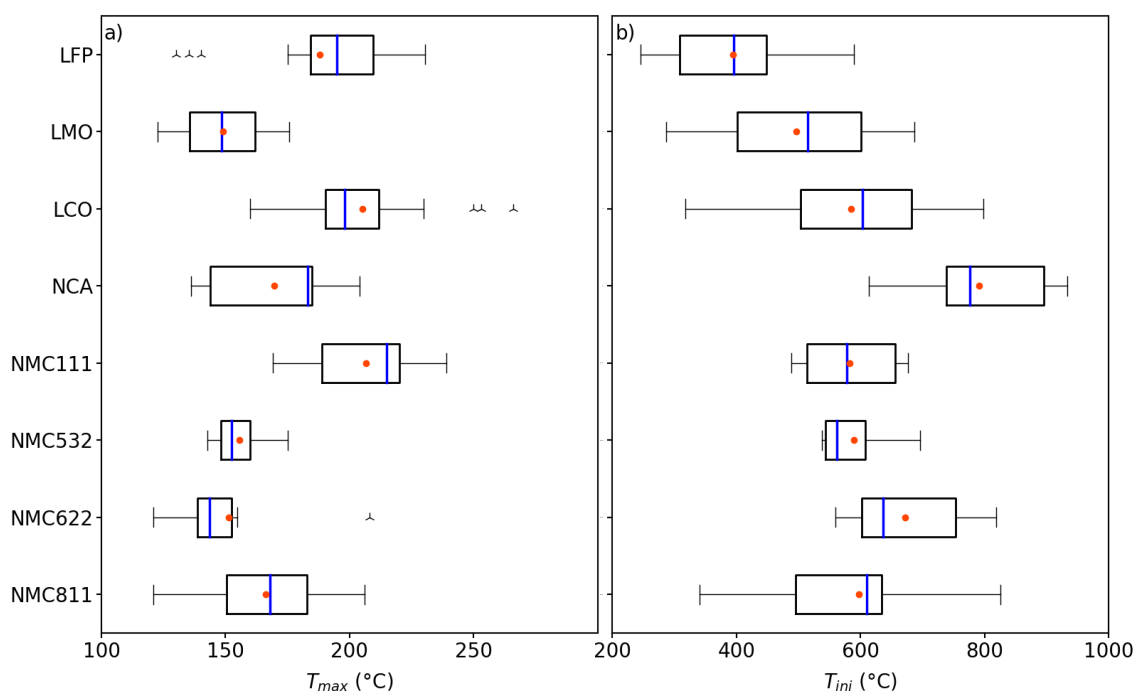


Figure 22 : Analyses calorimétrique par rampe thermique effectuées sur des accumulateurs chargés à SOC 100 de LFP<sup>186-198</sup>, LMO<sup>199-201</sup>, LCO<sup>186,190,196,200,202-204</sup>, NCA<sup>189,200,205,206</sup>, NMC111<sup>207</sup>, NMC532<sup>195,208-210</sup>, NMC622<sup>186,194-196,211</sup> et NMC811<sup>194,195,212,213</sup> avec une électrode graphite a)  $T_{ini}$  (°C) et b)  $T_{max}$  (°C). La barre bleue et le rond orange représentent la médiane et la moyenne.

Une limite des essais ARC et en calorimétrie par rampe thermique est que les cellules testées ont été classifiées uniquement en fonction de la composition de leurs électrodes. Or, les autres matériaux : électrolyte, séparateur ou liant peuvent influencer leurs comportements thermiques et donc leurs températures caractéristiques. En outre, les cellules testées ont soit de faibles capacités, inférieures à 5 Ah ou de très grandes capacités, supérieures à 35 Ah. Ces capacités très différentes peuvent également influencer sur les températures caractéristiques mesurées. Enfin, les trois formats de cellules ont été utilisés : cylindrique, prismatique et « pouch ». Or, le transfert thermique entre l'air extérieur et la cellule dépend du format de la cellule ce qui a une incidence non négligeable sur les températures caractéristiques de l'emballage thermique :  $T_{onset}$  (°C),  $T_{ini}$  (°C) et  $T_{max}$  (°C).

Les analyses DSC effectuées sur des électrodes positives ont montré paragraphe 2.3 que les électrodes positives les plus stables sont LMO, NMC111 et NMC532 et que les électrodes positives de stabilité intermédiaire étaient LCO, LFP, NCA85 et NMC811 (Figure 14 et Figure 15). Les analyses ARC ont montré que  $T_{onset}$  et  $T_{ini}$  sont similaires pour les différentes cellules (Figure 21). De même les essais de calorimétrie par rampe thermique ont montré que les températures d'initiation sont comprises entre 150 et 200 °C pour les différents accumulateurs lithium-ion. Cependant, la température maximale est inférieure à 500 °C pour les cellules Gr|LFP, Gr|LMO, Gr|LCO et Li|NCA85 lors des essais ARC. Or, seule l'électrode positive de LMO était considérée comme très stable thermiquement par les essais de DSC. Lors des essais de calorimétrie par rampe thermique les accumulateurs LFP et LCO ont de même une température maximale inférieure à 500 °C alors que les accumulateurs LCO ont une température maximale d'environ 600 °C. Les essais DSC, ARC et calorimétrie par rampe thermique sont donc complémentaires pour évaluer la sécurité des accumulateurs lithium-ion.

Une analyse ARC a été effectuée sur une cellule lithium-métal sulfure à électrolyte solide de 3,8 Ah composées d'une électrode négative de lithium-métal ayant un collecteur de courant de

cuire. Elle est également composée d'une électrode positive de NMC532 ayant un collecteur de courant en aluminium. Enfin, l'électrolyte sulfure utilisé est  $Li_6PS_5Cl$ .<sup>15</sup> À la suite de l'analyse ARC, il a été montré que trois étapes menaient à l'emballage thermique de cette cellule (Figure 23). La première étape est une réaction de surface entre le lithium-métal et l'électrolyte sulfure. Cette réaction a lieu à 164 °C. La deuxième étape a lieu à 250 °C et correspond à la libération de l'oxygène de l'électrode positive. Enfin, la troisième étape commence à 275 °C. Lors de cette étape, une combustion violente a lieu et résulte de la réaction entre l'oxygène et l'électrolyte sulfure et entre l'oxygène et le lithium-métal (Figure 23).<sup>15</sup>

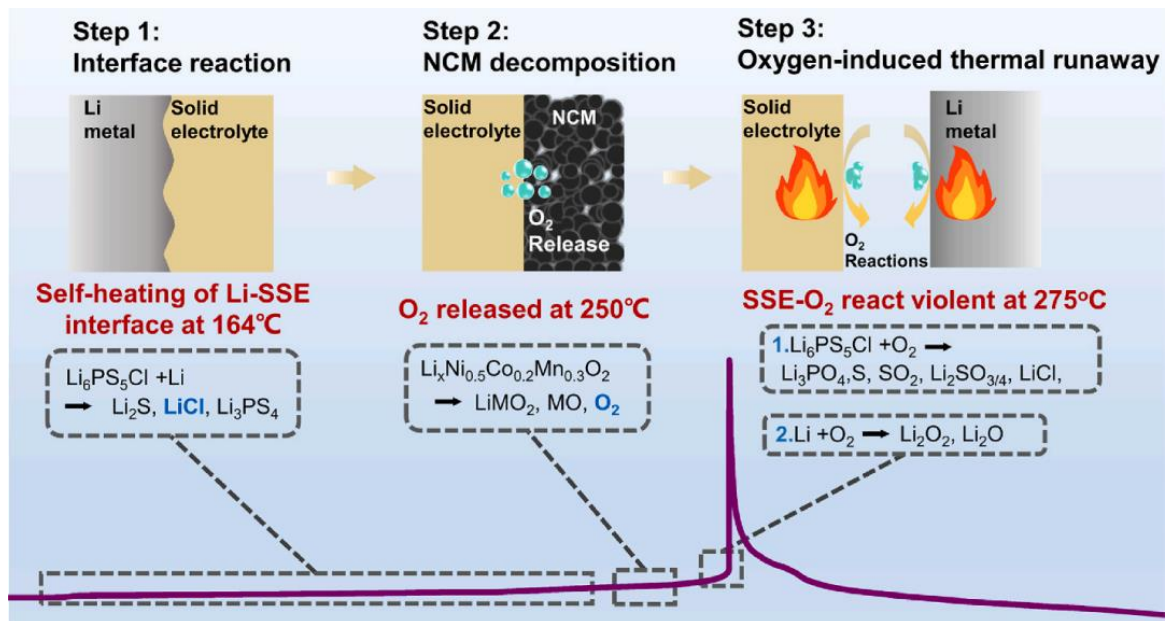


Figure 23 : Diagramme du processus de l'emballage thermique d'une cellule lithium-métal sulfure à électrolyte solide à SOC 100 %. La température est tracée en fonction du temps.<sup>15</sup>

Cette partie a explicité deux types de tests calorimétriques permettant d'évaluer la sécurité des accumulateurs lithium-ion. La partie suivante présente les techniques d'imagerie utilisées pour observer l'évolution de l'emballage thermique.

## 2.4.2 Imagerie

L'emballage thermique d'un accumulateur lithium-ion est un phénomène qui dure moins de deux secondes pour une cellule 18650. Pour des cellules de plus grande dimension, leur emballage thermique peut durer quelques minutes. Il est donc difficile de le caractériser. Il existe différentes techniques d'imagerie pour observer l'emballage thermique d'une cellule, l'imagerie : radiographique, haute-définition, rapide, strioscopique ou thermographie infrarouge. Elles permettent de visualiser l'évolution du comportement interne ou d'observer leur comportement externe : fumée ou feu.

Tout d'abord, la radiographie aux rayons X est une technique permettant d'étudier qualitativement les propriétés structurales des matériaux. Il s'agit d'une méthode non destructive et de haute résolution spatiale. Dans notre cas, cette technique est utilisée pour observer le comportement interne de l'accumulateur. Les observations par radiographie aux rayons X sont une solution prometteuse pour visualiser l'évolution de la structure interne des accumulateurs notamment lors de l'emballage

thermique. Cette technique permet de suivre l'évolution des matériaux des accumulateurs lors de différents essais abusifs : pénétration clou, court-circuit ou surchauffe (Figure 24 et Figure 25). Pour un essai abusif par pénétration clou, il a été observé que l'emballement thermique se déclenche à côté du clou et se propage au reste de la cellule en 700 ms (Figure 24).<sup>214</sup> Pour un essai abusif par court-circuit, l'emballement thermique s'initie à l'endroit où le court-circuit a lieu et se propage radialement de l'intérieur vers l'extérieur jusqu'à ce que les matériaux soient éjectés.<sup>215</sup> Pour un essai par surchauffe, une défaillance structurelle est observée puis les électrodes commencent à réagir menant à l'éjection des matériaux actifs (Figure 25).<sup>216</sup> Cette technique est très intéressante car elle permet de visualiser les défaillances internes comme l'endroit où s'initie l'emballement thermique. Elle permet également de visualiser l'éjection des matériaux actifs et d'identifier les mécanismes de fracture et de dégradation.

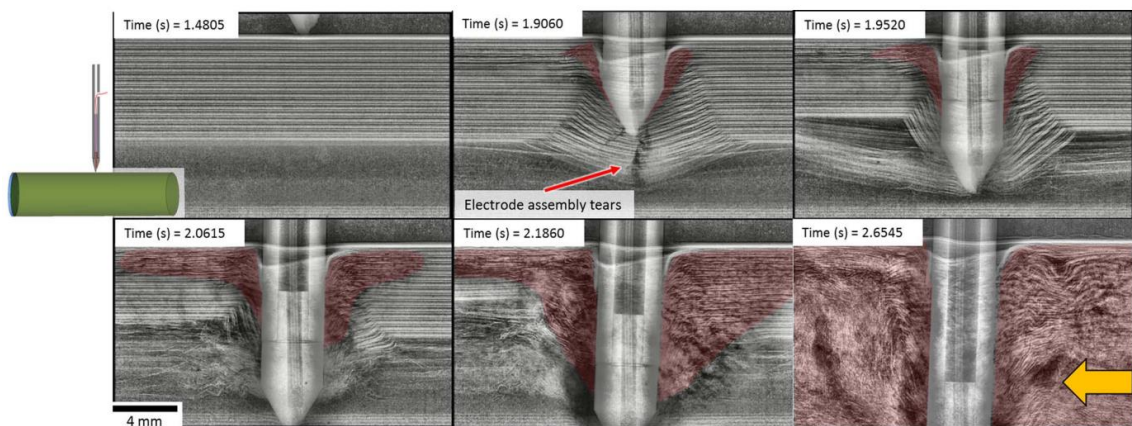


Figure 24 : Radiographies aux rayons X d'un accumulateur lithium-ion lors d'un essai abusif par pénétration clou. La zone rouge correspond à l'extension de la zone de réaction et la flèche jaune correspond au déplacement de la matière active vers l'événement.<sup>214</sup>

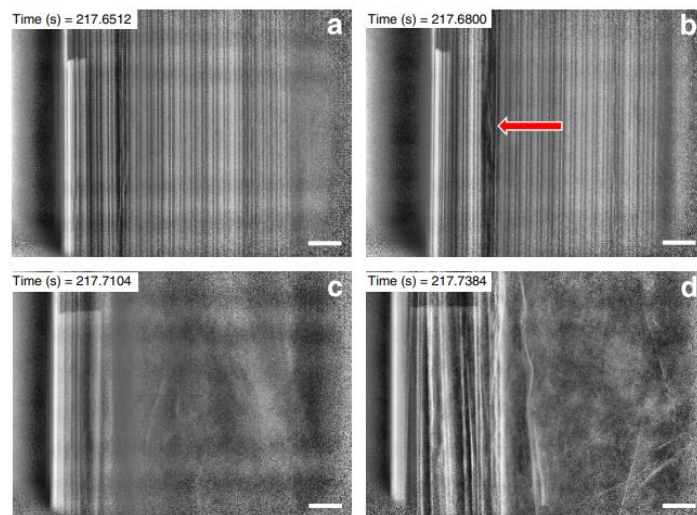


Figure 25 : Radiographies aux rayons X d'un accumulateur lithium-ion (NMC) lors d'un essai abusif par surchauffe avec la barre blanche égale à 1 mm. a) moment de l'initiation, b) rupture structurelle indiquée par la flèche rouge, c) éjection de la matière et d) fin de l'éjection.<sup>216</sup>

L'imagerie haute-définition et rapide peut être utilisée pour étudier les conséquences de l'emballement thermique comme la fumée, le feu ou les explosions. L'imagerie haute-définition permet d'observer l'évènement de l'emballement thermique de manière globale. Elle permet l'observation de la fumée blanche résultant de la combustion de l'électrolyte liquide lors de l'ouverture de l'événement (Figure 26

– a). Puis, du feu est observé sous différentes formes : étincelles, « feu d'artifice », boule de feu ou flamme (Figure 26 – b à e).<sup>217</sup>

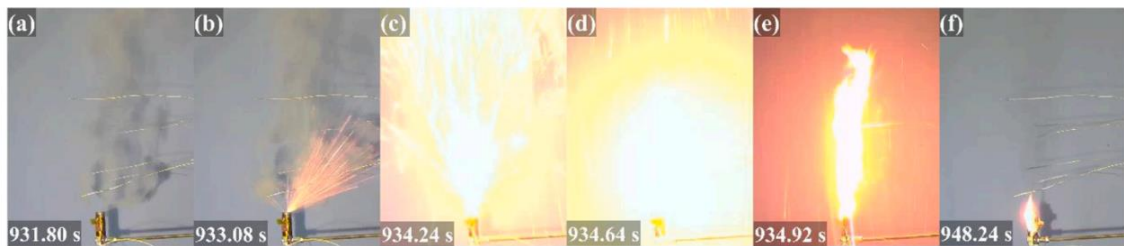


Figure 26 : Emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion NMC. a) fumée blanche et gaz, b) étincelles, c) « feu d'artifice », d) boule de feu, e) flamme et f) extinction.<sup>217</sup>

L'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion a été observé par thermographie infrarouge.<sup>218</sup> Lors de la phase de chauffe, la température de la cellule est plus élevée au centre qu'à l'extérieur. Donc, la réaction se propage du centre vers l'extérieur avec un gradient de température. Puis lors de la 1<sup>ère</sup> éjection, la température atteint 800 °C. La chaleur s'évacue en forme d'aile. Puis, la batterie brûle. Un jet de flamme est observable (Figure 27). Ensuite, la 2<sup>ème</sup> éjection a la même forme que la première et la température atteint 900 °C. Enfin, la flamme s'éteint progressivement suivi du retour à la température ambiante de la cellule.

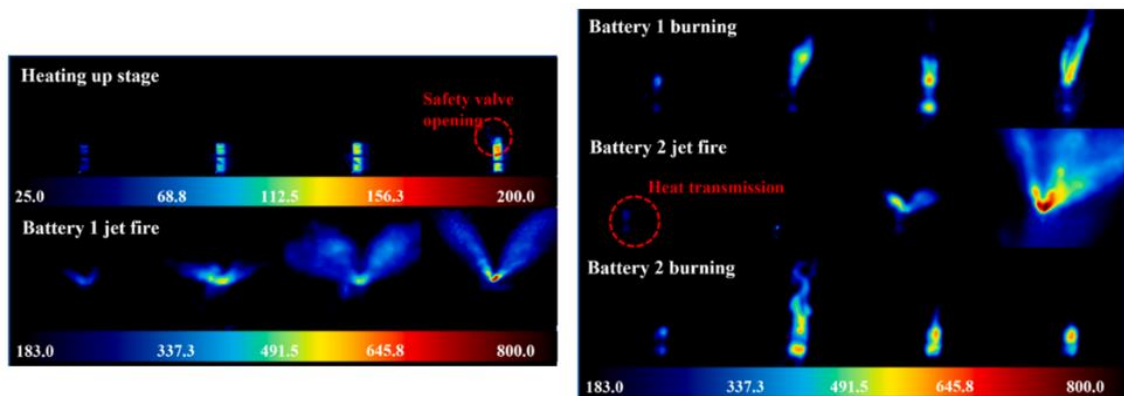


Figure 27 : Thermographies infrarouges utilisées pour observer l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion.<sup>218</sup>

La strioscopie est une technique optique qui permet d'isoler des détails dans une image. Elle permet notamment de visualiser de faibles variations d'indice de réfraction. Dans le cas des accumulateurs lithium-ion, elle est utilisée pour observer l'éjection des gaz et des liquides lors de l'ouverture de l'événement. Pour un accumulateur LCO si le gaz extérieur est de l'air, le gaz et le liquide de la cellule sont éjectés dans le prolongement de la cellule et sur les côtés. La forme ressemble à un épouvantail (Figure 28 – a). Si le gaz extérieur est de l'azote, le gaz et le liquide sont éjectés principalement du côté gauche et sa flamme est plus petite (Figure 28 – b). Le gaz extérieur a une influence sur la manière dont les gaz sont éjectés de la cellule lors de l'emballement thermique.<sup>219</sup>

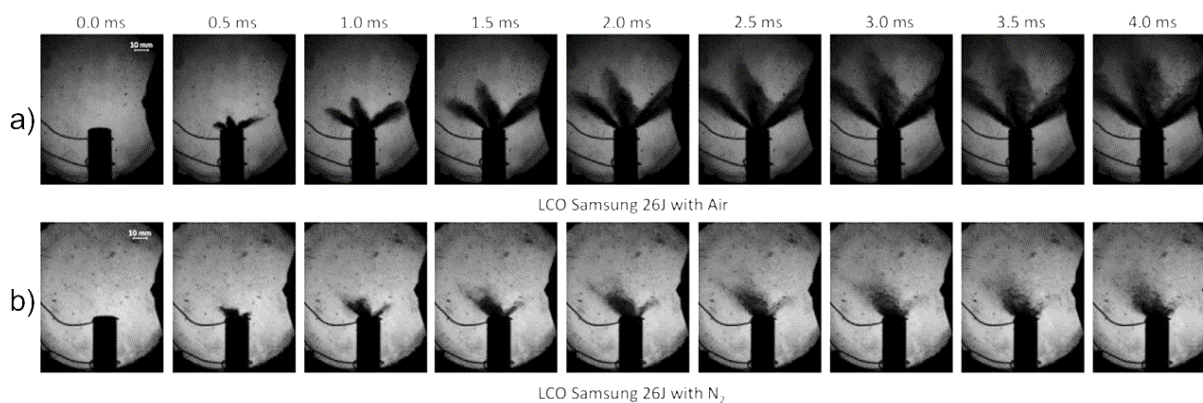


Figure 28 : Stroboscopies utilisées pour observer l'ouverture de l'évent lors de l'emballement thermique d'un accumulateur LCO a) en présence d'air et b) en présence d'azote.<sup>219</sup>

Cette partie a présenté différentes techniques d'imagerie utilisées lors de l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion. La partie suivante présente différentes techniques utilisées pour analyser les gaz issus de l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion.

### 2.4.3 Étude des gaz

Pour caractériser les gaz issus de l'emballement thermique d'une cellule deux techniques sont majoritairement utilisées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Les composés organiques ont pour la plupart un spectre d'absorption unique entre  $4\ 000$  et  $400\ \text{cm}^{-1}$ . L'analyse FTIR utilise donc des ondes du moyen infrarouge (Figure 29 – a). Deux ondes infrarouges monochromes sont émises : l'une ne traverse rien et est la « référence », l'autre traverse l'échantillon et une partie de son rayonnement infrarouge est absorbée. La différence entre ces deux signaux permet de déterminer les composés organiques présents dans l'échantillon. Cependant, cette seule technique ne permet pas de déterminer la composition exacte des gaz.<sup>220</sup>

La technique de GC-MS combine la séparation des composés de l'échantillon grâce à la chromatographie en phase gazeuse et l'identification des composés grâce à la spectroscopie de masse (Figure 29 – b). Pour séparer les composés gazeux, la chromatographie en phase gazeuse (GC) est composée d'une phase stationnaire et d'une phase mobile. Le gaz à analyser est injecté dans une colonne contenant un corps solide ou liquide, il s'agit de la phase stationnaire. La phase mobile, quant à elle, est composée d'un gaz inerte assurant le transport des espèces jusqu'au spectromètre de masse. Plus le composé gazeux a d'affinité avec le gaz vecteur plus vite il sort de la colonne et est analysé. De cette manière les gaz sont séparés afin de pouvoir les analyser les uns après les autres.<sup>221,222</sup>

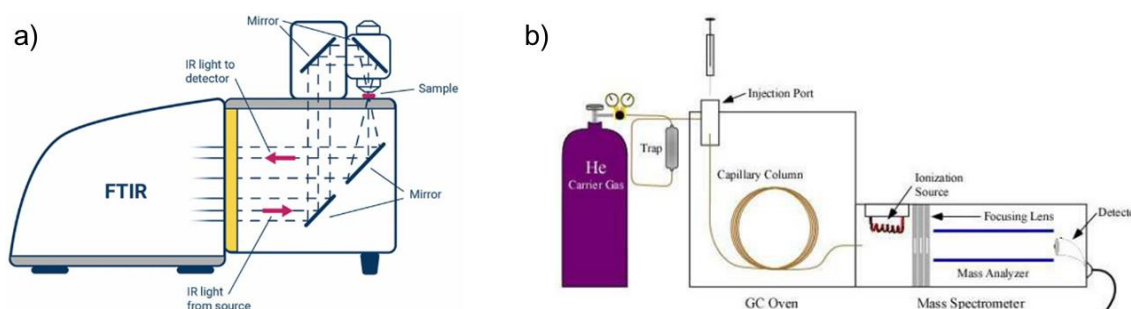




Figure 29 : Techniques pour analyser les gaz issus de l'emballage thermique a) FTIR<sup>223</sup> et b) GC-MS.<sup>222</sup>

Ces analyses permettent d'analyser les gaz libérés lors de l'emballage thermique. Ces gaz peuvent être toxiques, inflammables ou explosifs. Il est donc important de connaître la composition et la quantité des gaz émis pour évaluer leur risque sur la santé et la sécurité des utilisateurs. En outre, certains gaz tels que  $H_2$  et  $CH_4$  peuvent être à l'origine d'atmosphère explosive (ATEX).

Les gaz communément émis lors de l'emballage thermique sont  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $C_4H_{10}$ .  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HF$  et  $H_2$  et représentent à eux seuls au moins 70 % des gaz émis. Pour cette raison, seuls ces gaz seront étudiés par la suite. La Figure 30 a été tracée à partir de données de la littérature. Les cellules ayant NCA comme électrode positive libèrent le moins de  $CO_2$  environ 15 %, ensuite les cellules ayant LCO ou NMC comme électrode positive libèrent environ 30 % de  $CO_2$ . Enfin, les cellules libérant le plus de  $CO_2$  environ 40 % sont celles LFP (Figure 30 – a). En revanche, les cellules avec LFP comme électrode positive libèrent le moins de  $CO$  environ 10 % alors que les cellules avec NCA comme électrode positive libèrent le plus de  $CO$  environ 45 %. Les cellules avec des électrodes positives LCO et NMC libèrent entre 20 et 30 % de  $CO$  (Figure 30 – b). Enfin, les accumulateurs avec NMC622 et NMC811 libèrent environ 20 % de  $H_2$ , ceux avec NMC532 et NMC111 en libèrent environ 25 %. Les accumulateurs ayant comme électrode positive LCO ou NCA libèrent environ 30 % de  $H_2$ . Enfin, les accumulateurs avec LFP comme électrode positive libèrent le plus de  $H_2$  environ 35 % (Figure 30 – c).

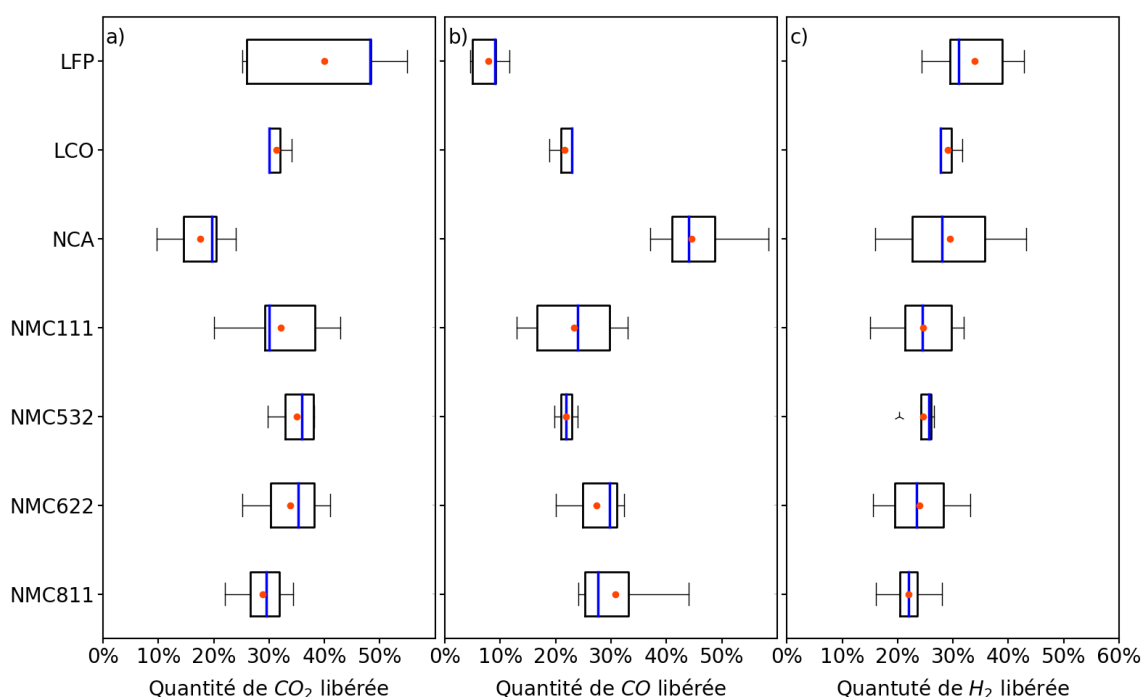


Figure 30 : Quantités de gaz libérées lors de l'emballage thermique pour les cellules ayant comme électrodes positives LFP<sup>187-189,194,224-228</sup>, LCO<sup>229-231</sup>, NCA<sup>189,226,232,233</sup>, NMC111<sup>211,227,234,235</sup>, NMC532<sup>227,236</sup>, NMC622<sup>194,227,237</sup> et NMC811<sup>194,212,227,238</sup> a)  $CO_2$ , b)  $CO$  et c)  $H_2$ .

L'hydrogène ( $H_2$ ) est un gaz ayant une forte influence sur la création d'une zone ATEX. La classification par ordre croissant du risque de générer une ATEX en fonction de la composition de l'électrode positive est NMC811, NMC622, NMC532, NMC111, LCO, NCA et LFP. Lors d'une combustion totale, le dioxygène est en excès. Les produits de la réaction sont donc  $CO_2$  et  $H_2O$ . En revanche lors d'une combustion partielle, il n'y a pas assez de dioxygène et les produits de réaction sont  $CO$  et/ou du

carbone. Lors de l'emballage thermique d'une cellule différents composés organiques comme les solvants organiques (paragraphe 1.3.4), le séparateur polymère (paragraphe 1.3.3) et l'électrode négative de graphite (paragraphe 1.3.2) peuvent réagir avec le dioxygène. Les cellules ayant LFP comme électrode positive libèrent le plus de  $CO_2$  et le moins de  $CO$ . Cela pourrait être lié au fait que l'électrode positive de LFP est stable thermiquement. Par conséquent, les gaz libérés ne proviendraient pas de la réaction entre l'oxygène libéré par l'électrode positive et l'électrolyte liquide mais serait uniquement dû à la combustion de l'électrolyte liquide. À contrario, les cellules avec NCA comme électrode positive libèrent beaucoup de  $CO$  et peu de  $CO_2$ . Donc, les réactions chimiques entre ses composés organiques et le dioxygène sont majoritairement des combustions partielles. Enfin pour les cellules avec des électrodes positives LCO et NMC, les quantités de  $CO$  et  $CO_2$  libérées sont similaires ce qui signifie que les réactions de combustion totale et partielle se produisent avec la même occurrence.

Pour une même électrode positive, les différences de quantités de gaz libérés peuvent être liées au fait que certaines analyses de gaz sont effectuées au moment de l'emballage thermique alors que d'autres récupèrent les gaz pour les analyser plus tard. Le désavantage de cette seconde méthode est que les gaz identifiés ne sont pas ceux produit au moment de l'emballage thermique mais ceux obtenus après le refroidissement. Une autre différence est que ces analyses ne sont pas réalisées par les mêmes appareils de mesure donc les sensibilités sont différentes. En outre, la discrétisation est basée sur la composition chimique de l'électrode positive. Les compositions du séparateur et des solvants organiques ne sont pas connues alors qu'ils impactent également les proportions de gaz libérés. Enfin, la quantité de gaz totale libérée n'est pas fournie. Par exemple, deux cellules pourraient libérer la même quantité de  $H_2$  et de  $CO$  mais une des deux cellules libérerait moins de  $CO_2$ . Cela donnerait l'impression que la cellule libérant le moins de gaz libère plus de  $H_2$  et de  $CO$  que l'autre cellule, alors que ce n'est pas le cas.

Les analyses des gaz issus de l'emballage thermique permettent d'évaluer le risque de création d'une zone ATEX, le type de réactions chimiques ayant lieu : combustion partielle ou totale. Il permet également d'évaluer si lors d'un emballage thermique les gaz libérés pourraient avoir un impact sur la santé des personnes présentes à proximité d'un emballage thermique d'accumulateurs. Par exemple, une personne exposé à 800 ppm de  $CO$  aura des vertiges. En outre, après 45 minutes d'exposition, elle peut s'évanouir et la mort intervient après une exposition de 2 à 3 h.<sup>239</sup> En outre, la valeur limite d'exposition à ne pas dépasser est de 50 ppm. Il est donc important de connaître la quantité de ces gaz afin de mettre un protocole de sécurité adapté.

Cette partie a présenté les gaz émis lors de l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-ion et leurs effets sur la sécurité de ces accumulateurs. Dans la partie suivante, l'emballage thermique d'un accumulateur est étudié au niveau de son module, de son pack ou du véhicule.

## 2.5 Propagation de l'emballage thermique

Dans le cadre de systèmes multicellulaires, les cellules sont placées en parallèle ou en série pour former des modules. Ceux-ci sont placés en séries pour construire des packs (Figure 31).<sup>240</sup> La connexion en parallèle permet de sommer la capacité de chaque cellule en conservant la tension de la cellule. La connexion en série permet de sommer la tension de chaque cellule en conservant la capacité de la cellule. Le montage en parallèle a une résistance plus faible que le montage en série mais une puissance plus

forte. Un risque non négligeable des systèmes constitué de plusieurs accumulateurs est qu'une cellule parte en emballement thermique et que la chaleur générée déclenche l'emballement thermique des cellules voisines. À leur tour ces cellules déclenchent l'emballement thermique d'autres cellules. Ce phénomène est nommé propagation de l'emballement thermique.<sup>241</sup>

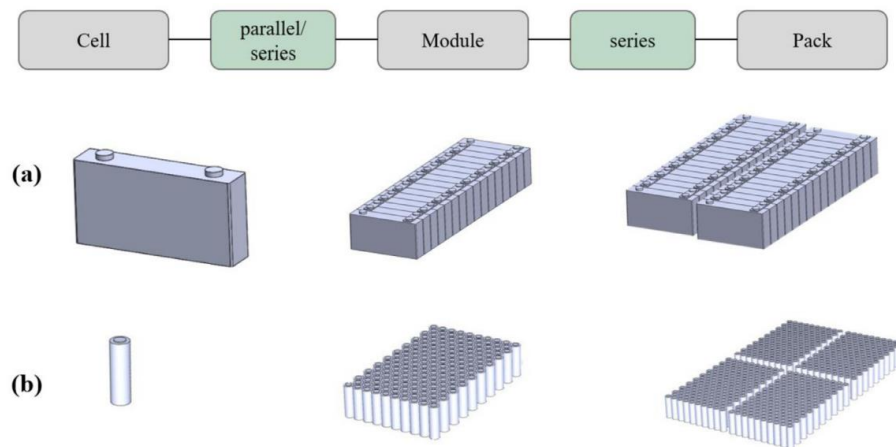


Figure 31 : Vue d'ensemble des blocs-batteries montrant la construction des modules et packs avec des cellules a) prismatique et b) cylindrique.<sup>240</sup>

La propagation de l'emballement thermique est testée sur des modules ou des packs d'accumulateurs. Le risque de propagation de l'emballement thermique d'une voiture à une autre peut également être évalué. Tout d'abord, des études de propagation de l'emballement thermique ont été menées au niveau du module.

Pour représenter un module, quatre accumulateurs ont été placés côte à côte avec un espacement de 3 mm. Trois configurations ont été testées : sans connexion électrique, avec connexion électrique en série et avec connexion électrique en parallèle.<sup>82</sup> Un appareil de chauffe d'une puissance de 500 W a été placé d'un côté du module, à côté de la cellule 1 (Figure 32 – a). Le temps moyen de propagation de l'emballement thermique est de 391, 512 et 618 s dans les configurations respectives connexion en parallèle, connexion en série et sans connexion (Figure 32 – b). Les connecteurs électriques faits en cuivre fournissent un chemin thermique pour propager la chaleur d'une cellule à l'autre. Ces connecteurs pourraient être la raison pour laquelle l'emballement thermique de modules connectés électriquement ont une durée de propagation plus rapide que celle mesurée lors de l'emballement thermique d'un module sans connexion électrique. La durée de l'emballement thermique est plus faible pour un module connecté en parallèle qu'en série car les connexions électriques en parallèle fournissent en plus du chemin thermique un chemin de conductivité électrique. Ce transfert d'énergie électrique peut exacerber la propagation de l'emballement thermique.<sup>82</sup> Il serait donc plus sûr de placer les modules côte à côte sans connexion électrique. Cependant, ces connexions sont nécessaires pour faire fonctionner le module. De même, il serait plus sécuritaire de brancher les modules en série plus tôt qu'en parallèle. Cependant, le type de connexion dépend des attentes de l'utilisateur.

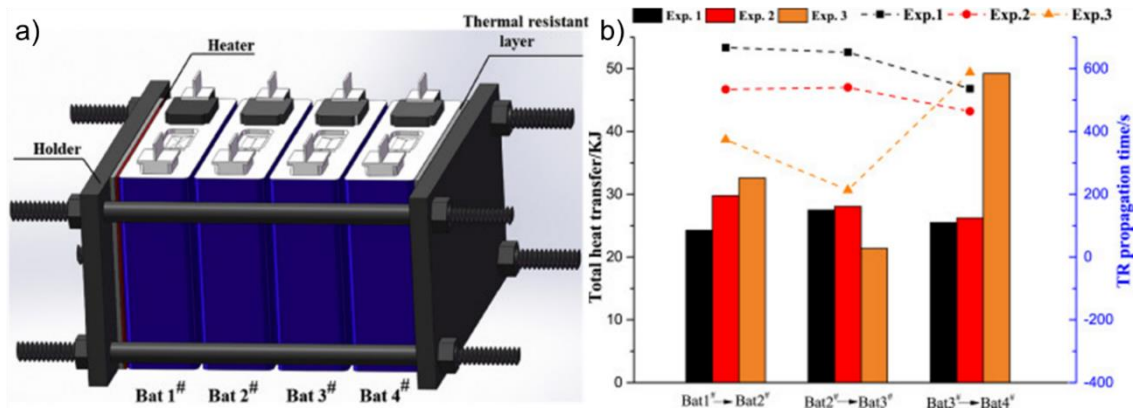


Figure 32 : Propagation de l'emballement thermique dans un module avec différentes connexions électriques : Exp1 sans connexion électrique, Exp2 avec connexion électrique en série et Exp3 connexion électrique en parallèle a) schéma du module et b) transfert thermique ( $E_T$ ) et durée de propagation ( $t_p$ ).<sup>82</sup>

Il a été montré à de nombreuses reprises que les accumulateurs à électrolyte liquide peuvent propager leur emballement thermique aux cellules les entourant. Le phénomène de propagation de l'emballement thermique a également été étudié pour des accumulateurs à électrolyte solide.

La propagation de l'emballement thermique de deux cellules à électrolyte solide a été observée par radiographie aux rayons X (Figure 33).<sup>83,84</sup> Tout d'abord, la cellule gâchette commence son emballement thermique à  $t_{ini}$  (Figure 33 – 1). Puis, à  $t_{ini+53ms}$  des particules et du gaz ont été éjectés de la cellule gâchette (Figure 33 – 2). Ces particules et ce gaz ont été projetés autour de la cellule cible. À  $t_{ini+63ms}$ , le pôle positif de la cellule cible est arraché et son bobineau est éjecté de la cellule (Figure 33 – 3). Enfin, le bobineau de la cellule cible est consommé à  $t_{ini+91ms}$  (Figure 33 – 4). Il en résulte l'arrachement du pôle positif de la cellule gâchette ainsi que l'éjection des couches d'assemblage électrochimique n'ayant pas encore réagi à  $t_{ini+153ms}$  (Figure 33 – 5). Un essai similaire a été réalisé avec des cellules à électrolyte liquide ayant les mêmes électrodes et les mêmes collecteurs de courant que les cellules à électrolyte solide.  $t_p$  est le temps entre le moment où la cellule gâchette a commencé son emballement thermique et celui où la cellule cible l'a commencé. Il est de 507 ms pour des cellules à électrolyte liquide et de 91 ms pour la cellule à électrolyte solide (Tableau 2).  $t_{TR}$  est la durée du phénomène de propagation. Elle est de 1 503 ms pour les cellules à électrolyte liquide et de 300 ms pour les cellules à électrolyte solide (Tableau 2). Les cellules à électrolyte solide propagent leur emballement thermique 5 fois plus rapidement que les cellules à électrolyte liquide (Tableau 2). En outre, la durée totale du phénomène de propagation est 5 fois plus rapide pour les cellules à électrolyte solide que pour celles à électrolyte liquide.  $\dot{Q}_{max}$  est le débit de chaleur maximal atteint. Il est de 1 828 kW pour les cellules à électrolyte solide et de 176 kW pour les cellules à électrolyte liquide, soit 10 fois plus faible (Tableau 2).

Tout comme les cellules à électrolyte liquide, les cellules à électrolyte solide peuvent propager l'emballement thermique d'une cellule à ses voisines. D'un point de vue sécuritaire, il semblerait que les cellules à électrolyte solide ne permettent pas d'empêcher la propagation de l'emballement thermique.

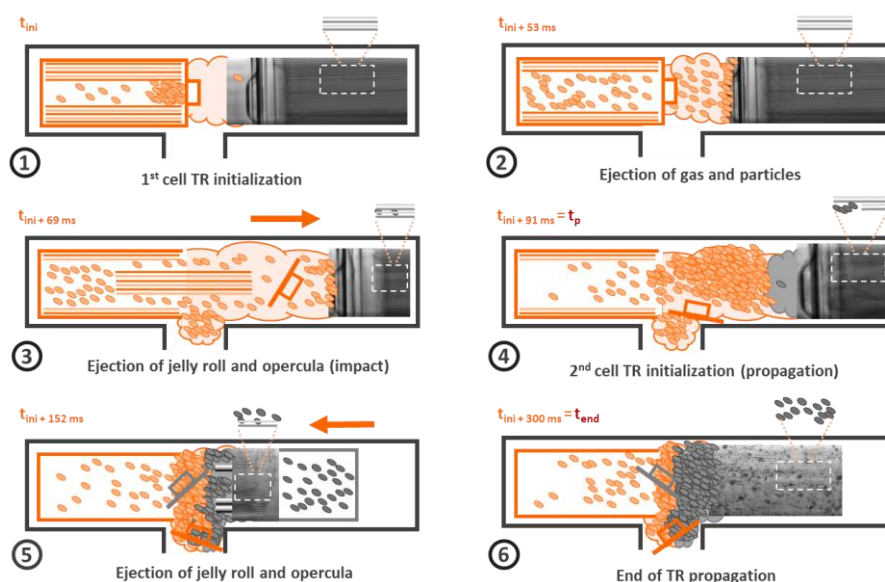


Figure 33 : Observation de la propagation de l'emballage thermique de cellules à électrolyte solide par radiographie aux rayons X 1) la cellule gâchette commence son emballage thermique à  $t_{ini}$ , 2)  $t_{ini+53ms}$  éjection des particules et de gaz de la cellule gâchette, 3)  $t_{ini+69ms}$  arrachement du pôle positif de la cellule cible, 4)  $t_{ini+91ms}$  consommation des couches d'assemblage électrochimiques de la cellule cible, 5)  $t_{ini+152ms}$  éjection des dernières couches d'assemblage électrochimiques de la cellule gâchette et 6)  $t_{ini+300ms}$  fin de la propagation de l'emballage thermique.<sup>83,84</sup>

Tableau 2 : Caractéristiques de la propagation de l'emballage thermique  $t_p$ ,  $t_{TR}$  et  $\dot{Q}_{max}$  pour des cellules à électrolyte liquide (LiB) et à électrolyte solide (ASSB).<sup>83,84</sup>

Cellule gâchette	Cellule cible	$t_p$ (ms)	$t_{TR}$ (ms)	$\dot{Q}_{max}$ (kW)
LiB	LiB	507	1503	176
ASSB	ASSB	91	300	1828

Il a été montré que la propagation de l'emballage thermique au niveau d'un module d'accumulateur était possible pour des accumulateurs à électrolyte liquide et à électrolyte solide. Par la suite, la propagation de l'emballage thermique a été investiguée à l'échelle du module.

L'emballage thermique d'un pack d'accumulateurs a été testé. Ce pack d'accumulateurs est composé de cinq modules. Les modules M1, M2 et M3 sont placés côte à côte. Derrière ces trois modules se situe le système de gestion des batteries (BMS) et à l'arrière de ce dernier se situe les modules M4 et M5 qui sont superposés. L'emballage thermique est déclenché par surchauffe au niveau d'une des cellules du module M4 (Figure 34 – j). De la fumée blanche sort à l'arrière des modules M4 et M5 après 14 minutes et 35 secondes (Figure 34 – b). 10 secondes plus tard de la fumée noir est observée à côté de la cellule où l'emballage thermique a été déclenché (Figure 34 – c). Après 46 minutes, de la fumée grise foncée est évacuée au niveau des modules M4 et M5 et la partie centrale de l'enveloppe a été brûlée (Figure 34 – d). À partir de 59 minutes jusqu'à 1 heure 10, les modules M4 et M5 prennent feu. Au début il s'agit de jet d'étincelles puis cela se transforme en combustion avec des flammes intermittentes (Figure 34 – e à h).<sup>242</sup> Le design de ce pack d'accumulateurs permet de ne pas propager l'emballage thermique des modules M4 et M5. La distance existante entre ces 2 entités permet de ne pas propager thermiquement l'emballage thermique. En outre, le BMS permet d'isoler électriquement les modules entre eux.

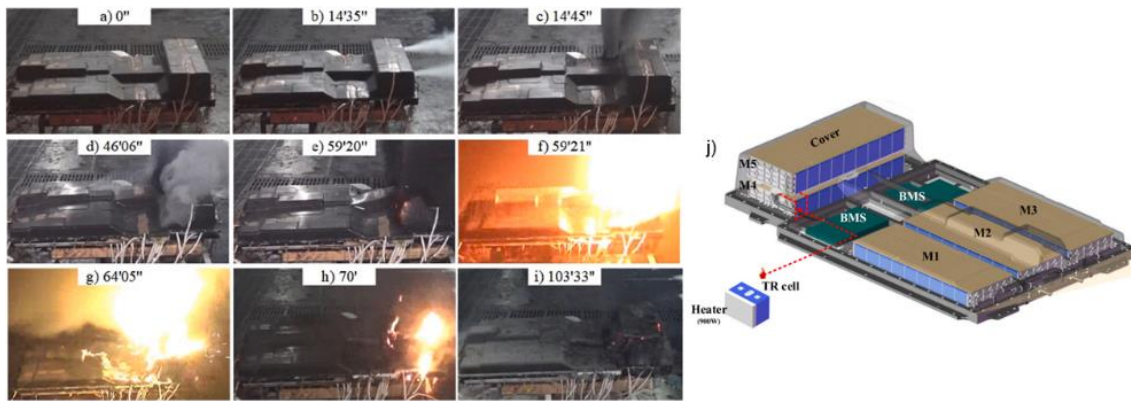


Figure 34 : a-i) Phénomène de l'emballement thermique déclenché au niveau d'une cellule du module M4 et qui se propage au niveau du pack et j) schéma du pack batterie.<sup>242</sup>

Enfin, une expérience d'incendie a été menée sur deux véhicules : un véhicule électrique hybride rechargeable (PHEV) et un véhicule électrique (BEH) pour approfondir la compréhension de leur phénomène de combustion et de propagation de l'emballement thermique. Le véhicule électrique a été chauffé avec une source de chaleur de 3 000 W. Après 91 minutes de chauffe, le véhicule électrique a commencé à dégager de la fumée blanche (Figure 35). La majeure partie de cette fumée a été accumulée au fond du véhicule car un écran utilisé lors de l'expérience a gêné la dispersion de la fumée par le vent. À 92 minutes une explosion a eu lieu. Les flammes ont commencé à se former au niveau des roues arrières de la voiture puis se propagent au châssis du véhicule. Après 94 minutes, les flammes ont commencé à se propager au véhicule électrique hybride. La propagation de l'emballement thermique entre le véhicule électrique et le véhicule électrique hybride a pu avoir lieu par convection et rayonnement de l'énergie thermique. Les flammes ont atteint en premier le coffre et les sièges passagers arrières. En quelques minutes les flammes ont atteint l'habitacle ainsi que le compartiment moteur (Figure 35).<sup>243</sup>

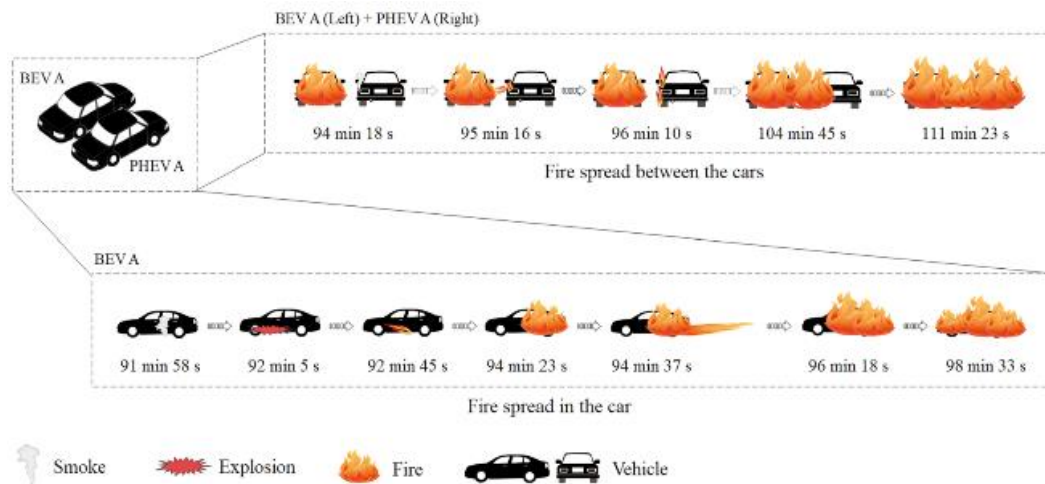


Figure 35 : Organigramme des principales étapes de la propagation du feu dans l'incendie d'un véhicule électrique (BEV) et d'un véhicule électrique hybride (PHEV).<sup>243</sup>

Après avoir caractériser de manière classique l'emballement thermique d'accumulateurs, une méthode de caractérisation des engins explosifs a été adaptée aux accumulateurs lithium-ion.

## 3. Caractérisations des explosifs adaptées aux accumulateurs

Le paragraphe précédent a mis en lumière les mécanismes de l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-ion ainsi que les techniques utilisées classiquement pour évaluer la sécurité des accumulateurs lithium-ion. Dans cette partie, l'utilisation de techniques de caractérisation des explosifs pour évaluer la sécurité d'un accumulateur lithium-ion est présentée.

### 3.1 Notions générales

Pour Baker une explosion se définit de la manière suivante « en champs libre, une explosion survient si une quantité suffisamment grande d'énergie est libérée, pendant un temps suffisamment court pour engendrer une onde de souffle qui se propage dans l'environnement à partir de la source d'émission appelée source de l'explosion ». <sup>244</sup> Une onde de souffle est définie comme « une onde de choc aérienne consécutive à la détonation d'une charge explosive ». <sup>245</sup> Le terme onde de choc décrit « une pression avec un front raide ». En revanche, le profil de l'onde n'est pas caractérisé au-delà. <sup>245</sup> La détonation est un régime d'explosion qui se caractérise par la présence d'une onde de choc. En outre, cette dernière est couplée avec un front de flamme qui a une vitesse supersonique (entre 340 et 1710  $\text{ms}^{-1}$ ) par rapport aux gaz frais. Le profil caractéristique de la pression lors d'une détonation est schématisé Figure 36 – a avec  $\tau^+$  et  $\tau^-$  durée des phases positive et négative (s),  $\Delta P^+$  et  $\Delta P^-$  les surpressions positive et négative (Pa),  $I^+$  et  $I^-$  les impulsions positive et négative (Pa. s). Il existe un second régime d'explosion : la déflagration. Il s'agit d'une onde de souffle qui se propage à la vitesse subsonique (inférieure à la vitesse du son). La conduction de la chaleur et la diffusion moléculaire sont à l'origine de la propagation de la flamme. Contrairement au profil de pression des détonations, celui des déflagrations ne présente pas de front raide de pression. Cependant, les surpressions positive et négative atteignent des valeurs similaires (Figure 36 – b). <sup>245</sup>

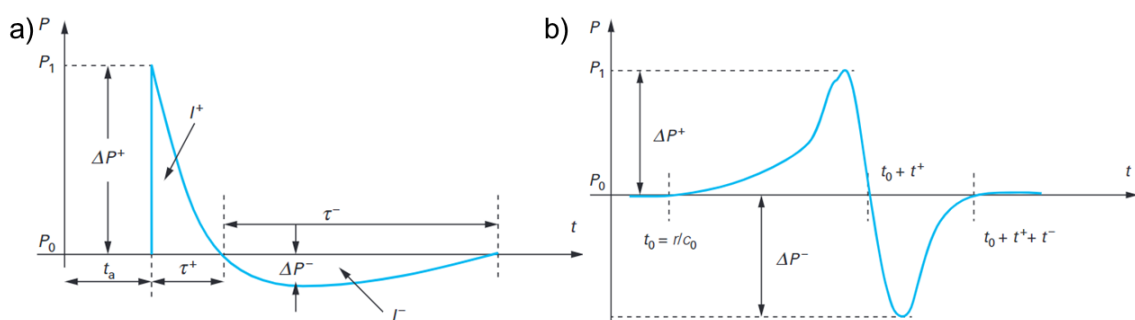


Figure 36 : Profils de pression consécutif a) à une détonation et b) à une déflagration. <sup>245</sup>

Dans le cas particulier des explosions de gaz et de vapeurs, les six conditions pour qu'une explosion ait lieu sont réunies dans l'hexagone de l'explosion (Figure 37). Les trois premières conditions sont les mêmes que celles du triangle du feu : la présence d'un combustible, d'un comburant et d'une source d'inflammation. Trois conditions supplémentaires permettent qu'une combustion se transforme en explosion. Il faut que les proportions combustible-comburant permettent d'être dans la plage d'explosivité,

le combustible doit être sous forme : gaz, brouillard ou poussière, enfin le confinement doit être suffisant.<sup>246,247</sup>

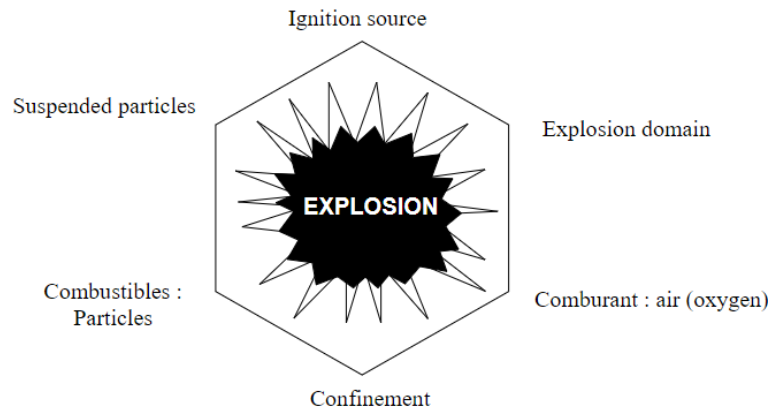


Figure 37 : Hexagone de l'explosion.<sup>246</sup>

Cette partie a permis définir ce qu'était une explosion, ses deux régimes et ses conditions d'apparition. La partie suivante décrit la méthode de l'équivalent de trinitrotoluène (TNT).

## 3.2 Méthode de l'équivalent TNT

La méthode de l'équivalent TNT est une méthode pour évaluer les effets de surpression d'une détonation. Cette méthode se base sur l'hypothèse que la surpression engendrée par un explosif peut être reproduit en faisant exploser du TNT. La masse équivalente TNT correspond à la masse de TNT nécessaire pour occasionner la même surpression que celle engendrée par 1 kg de l'explosif étudié. L'équation (2) est la formule permettant de calculer la masse équivalente TNT ( $m_{TNT}$  – kg) avec  $E_{gas}$  (kJ) l'énergie libérée après combustion par l'explosif considéré,  $E_{TNT}$  (kJ) l'énergie libérée par 1 kg de TNT et  $a$  le rendement de l'explosion gaz. Le rendement permet de prendre en considération que seule une partie du combustible participe à la génération de la détonation. Si tout le combustible participe à la génération de la détonation, alors  $a = 1$ .<sup>248</sup>

$$m_{TNT} = a \frac{E_{gas}}{E_{TNT}} \quad (2)$$

En champs proche, la détonation de TNT s'apparente à la transformation de l'explosif condensé en produits de combustion gazeux. Cette onde se propage à au moins  $1\,000\text{ms}^{-1}$  et les surpressions aériennes atteignent des centaines de bar près de la charge explosive.<sup>248</sup> En outre, un front de flamme est observée entre le gaz frais et les produits brûlés (Figure 38 – a). Ce dernier a une vitesse comprise entre  $1\,700$  et  $2\,000\text{ms}^{-1}$  et des surpressions d'environ 20 bar. Le principe d'équivalence TNT ne peut pas s'appliquer tout le temps. Dans le cas d'une explosion gaz, il n'est valable qu'à partir du lieu où les surpressions aériennes sont suffisamment, *i.e.*, au-delà du nuage inflammable.<sup>248</sup> En champs lointain, les effets de surpression sont estimés à partir de  $\Delta P^+$  (Figure 36). Des abaques permettent de déterminer la masse équivalente TNT à partir de  $\Delta P_{max}$  observée en champs proche (Figure 38 – b).<sup>249</sup>



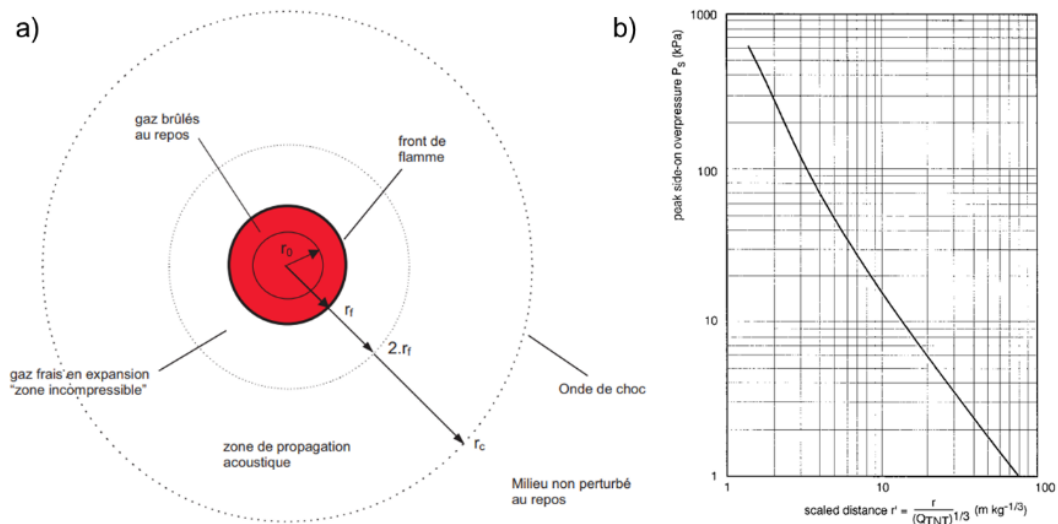


Figure 38 : a) Schéma d'un écoulement généré par une détonation sphérique<sup>248</sup> et b) surpression maximale en fonction de la distance réduite pour l'explosion du TNT.<sup>249</sup>

Une limite importante à l'équivalent TNT est le rendement  $\alpha$  de l'équation (2). La nature des gaz ou le type d'explosion modifie ce paramètre. Or, il a une importance non négligeable sur l'équivalent TNT. En outre, pour les explosions de faibles puissance les masses équivalentes TNT obtenues ont une marge d'erreur significative.

Cette partie a présenté la méthode de l'équivalent TNT. Dans la partie suivante, cette méthodologie est adaptée aux accumulateurs lithium-ion.

### 3.3 Adaptation aux accumulateurs lithium-ion

Pour déterminer l'équivalent TNT lié à l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-ion, une première méthode est basée sur une analogie thermique.<sup>250,251</sup> Lors d'un essai abusif, un bilan thermique peut être effectué et permet de déterminer l'énergie libérée lors de l'emballage thermique. Cette énergie est divisée par  $E_{TNT}$  afin de déterminer  $m_{TNT}$ .<sup>252</sup> Cette méthode se base sur une hypothèse forte que tous les combustibles de l'accumulateur participent à la génération de l'explosion i.e.  $\alpha = 1$ . En outre, dans l'équation (2) pour déterminer  $m_{TNT}$  seule l'énergie libérée après la combustion est prise en compte. Un kilogramme de TNT libère une énergie de 4 184 kJ.<sup>253</sup> Dans l'analogie présentée, toute l'énergie libérée par l'accumulateur est prise en compte ce qui augmente la valeur de l'équivalent TNT. Enfin, tous les accumulateurs libèrent une certaine quantité d'énergie lors de l'emballage thermique. Cela signifierait que tous ces accumulateurs auraient un équivalent TNT, donc seraient tous des explosifs. Or, les accumulateurs ne sont pas considérés comme des engins explosifs. Cette approche ne permet pas de déterminer si un accumulateur a un régime explosif ou non, seulement de calculer un équivalent TNT.

Une seconde approche a été mise en place dans le but d'enregistrer les profils de pression en champ libre. À partir d'un profil de pression, il est possible de déterminer si un accumulateur a un régime explosif de déflagration ou de détonation.<sup>254,255</sup> En outre, les formules de Baker sont utilisées pour déterminer  $m_{TNT}$ . La pression est liée avec la distance réduite ( $Z = m \cdot \text{kg}^{-1/3}$ ) par l'équation (3). Si  $Z$  est compris entre 1 et 10, alors les valeurs du triplet ( $a_1; a_2; a_3$ ) est (0,065 ; 0,397 ; 0,322).<sup>256</sup> En

outré,  $Z$  est liée avec la distance à partir du centre de l'explosion ( $r - m$ ) et  $m_{TNT}$  (Eq.(4)).<sup>257</sup> Ces deux formules permettent de déduire  $m_{TNT}$  à partir de la mesure de pression.

$$\Delta P = \frac{a_1}{Z} + \frac{a_2}{Z^2} + \frac{a_3}{Z^3} \quad (3)$$

$$Z = \frac{r}{m_{TNT}^{1/3}} \quad (4)$$

Des capteurs de pression piézoélectriques ont été placés de part et d'autre de la cellule (Figure 39 – a). Ces capteurs ont une fréquence d'échantillonnage de 1 kHz soit 1 ms. L'emballlement thermique de ces essais a été déclenché par surcharge. Les profils de pressions des capteurs piézoélectriques sont observés Figure 39 – b. *Shan et al* ont déduit que le régime de cette explosion était la détonation. La pression maximale mesurée est de 18 bar. À partir de cette pression, un équivalent TNT a été calculé à 3,04 g.<sup>254</sup>

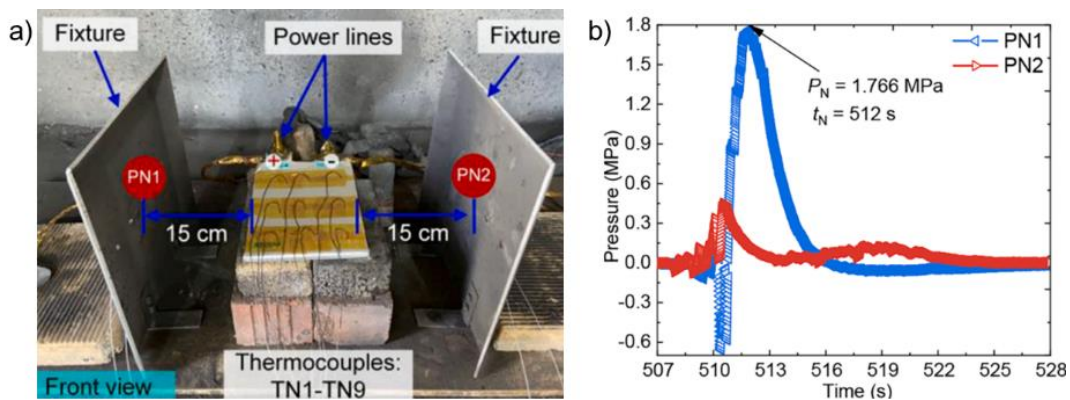


Figure 39 : Emballlement thermique déclenché par surcharge à 2C a) montage expérimental et b) profils de pression.<sup>254</sup>

Il existe trois limitations à ces essais. La première est la faible distance entre l'accumulateur et les capteurs de pression. Or, de manière générale les distance entre les explosifs et les capteurs de pression sont de l'ordre de la dizaine ou centaine de mètres afin d'étudier leur impact sur une structure au niveau global et non local.<sup>258</sup> La deuxième est la présence des deux plaques qui maintiennent les capteurs de pression. Lorsque des essais de surpressions aériennes sont effectués, il est important de limiter au maximum les supports afin de ne pas mesurer les ondes réfléchies ce qui erronerait la mesure. Dans le cas de cette étude, il se pourrait que les valeurs de pression correspondent à l'onde réfléchie et non à l'onde incidente. La troisième limitation est la fréquence d'enregistrement qui est du kHz pour cette étude alors qu'elle est plutôt de la centaine de kHz pour les études d'explosifs de manière générale. Il semblerait que certaines informations soient manquantes pour conclure sur le régime explosif de cet accumulateur. En outre, *Shan et al* affirment que le profil de pression présentée Figure 39 – b est caractéristique d'une détonation. Cependant, la durée de la phase positive est de 5 s alors qu'elle devrait être de quelques dizaines de millisecondes.<sup>259</sup> À ce jour, il n'existe pas à ma connaissance d'étude mettant en évidence une génération d'onde de surpression aérienne à la suite d'un emballlement thermique.

Les méthodes pour déterminer l'équivalent TNT des explosifs ont été utilisées lors d'abus thermique d'accumulateurs lithium-ion afin de valider ou d'infirmer que les accumulateurs lithium-ion peuvent générer des ondes de surpression. Dans la suite, la sécurité des accumulateurs lithium-ion est étudiée par simulation numérique.

## 4. Modélisation des abus thermiques

La caractérisation du caractère sécuritaire des accumulateurs lithium-ion est obtenue par expérience de manière empirique. Les différentes cellules sont comparées entre elles pour les classer de la plus à la moins sûre. La modélisation des abus thermique a pour but une meilleure compréhension de l'emballement thermique notamment ses chemins de réaction. Cette compréhension est essentielle pour une utilisation sûre et fiable des accumulateurs.

### 4.1 Paramètres de l'emballement thermique

Pour construire un modèle d'abus thermique, il est nécessaire de connaître les paramètres cinétiques et massiques des différents matériaux.

#### 4.1.1 Paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques sont des paramètres impactant la vitesse d'une réaction chimique. L'énergie d'activation ( $E_a - \text{J. mol}^{-1}$ ) est l'énergie minimale qu'il faut apporter au système pour que la réaction démarre. Plus l'énergie d'activation est élevée plus l'énergie nécessaire pour démarrer la réaction chimique est importante donc cela ralentit la réaction. Le facteur de fréquence ( $A - \text{s}^{-1}$ ) représente la vitesse intrinsèque pour franchir la barrière énergétique. Ce paramètre peut être considéré comme indépendant vis-à-vis de la température. Par conséquent, de manière générale, plus ce facteur est élevé plus la vitesse de réaction est grande. Le facteur de fréquence est donc la vitesse initiale de la réaction et l'énergie d'activation détermine la manière dont la température impacte la vitesse réelle.<sup>260</sup> Pour la modélisation de l'emballement thermique, les paramètres  $E_a$  et  $A$  sont déduits à partir de l'équation de Kissinger (Eq.(5)). Il s'agit d'un modèle mathématique utilisé dans l'analyse de données thermochimiques notamment les analyses DSC. Ces analyses peuvent également permettre de déterminer les enthalpies de réaction de chaque matériau ou couple de matériaux comme expliqué au paragraphe 2.3.

Pour déterminer  $E_a$  et  $A$  des analyses DSC sont réalisées sur un même échantillon avec au moins trois rampes de températures différentes ( $\alpha_j - \text{K. min}^{-1}$ ). Lorsque  $\ln\left(\frac{\alpha_j}{T_{p,j}^2}\right)$  est tracé en fonction de  $\frac{1}{T_{p,j}}$  la courbe obtenue est une droite avec  $T_{p,j}(\text{K})$  : la température maximale de chaque pic  $p$  et chaque rampe de température  $j$ . La pente de cette droite est égale à  $\frac{E_a}{R}$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$ . L'énergie d'activation est déduite à partir de la pente et le facteur pré-exponentiel est déduit à partir de l'ordonnée à l'origine (Eq.(5)).<sup>261,262</sup>

$$\ln\left(\frac{\alpha_j}{T_{p,j}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{p,j}} \quad (5)$$

Des analyses DSC ont été effectuées sur le matériau d'électrode positive NMC111 (Figure 40 – a) entre 50 et 400 °C. Ces analyses mettent en évidence deux pics exothermiques, un à 250 °C et

l'autre à 320 °C. Par la suite ces données ont été utilisées pour déterminer  $E_a$  et  $A$  à partir de l'équation de Kissinger (Figure 40 – b). Dans ce cas,  $E_a$  est de 157 kJ.mol<sup>-1</sup> et  $A$  est de 6,46 s<sup>-1</sup>.

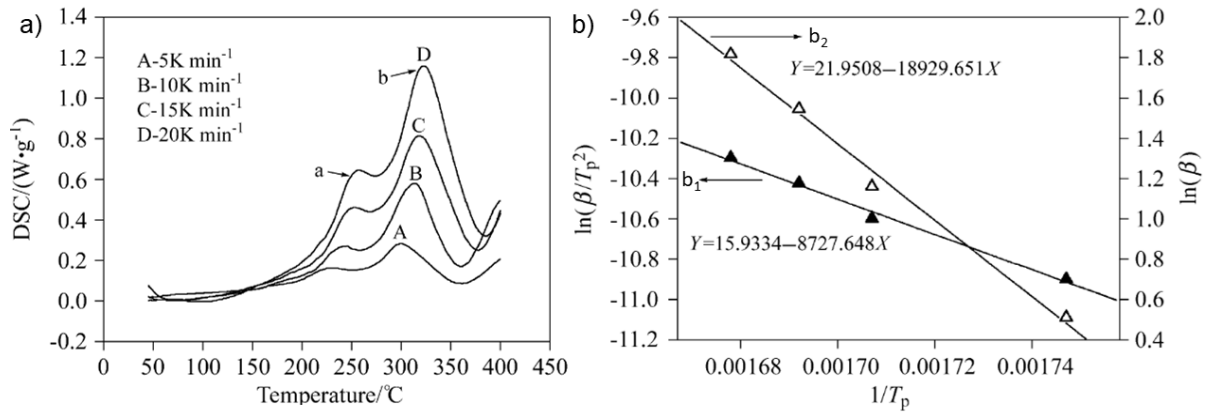


Figure 40 : Poudre de NMC11 a) analyser par DSC à différentes de température et b) détermination de  $E_a$  et  $A$  par la méthode de Kissinger ( $b_1$ ) et par la méthode de Ozawa ( $b_2$ ) du pic b.<sup>263</sup>

$E_a$  et  $A$  peuvent également être obtenus à l'aide d'analyses ARC à l'échelle des cellules. Le principe des analyses ARC a été explicité au paragraphe 2.4.1. À partir des données obtenues,  $\ln\left(\frac{dT}{dt}\right)$  est tracé en fonction de  $\frac{1}{T}$  avec  $T$  (K) la température de la cellule (Eq.(6)). La pente de cette droite est égale à  $-\frac{E_a}{k_B}$  avec  $k_B$  la constante de Boltzmann. De cette manière, l'énergie d'activation est déduite. L'ordonnée à l'origine est quant à elle égale à  $\ln(A\Delta T_{ad})$  avec  $\Delta T_{ad}$  (K) la température adiabatique c'est-à-dire la différence de température entre la température maximale et la température exothermique initiale.<sup>159,264</sup>

$$\ln\left(\frac{dT}{dt}\right) \approx \ln(A\Delta T_{ad}) - \frac{E_a}{k_B T} \quad (6)$$

Un accumulateur Gr|PE|NMC622 à électrolyte liquide a été abusé thermiquement par essai ARC (Figure 41 – a).<sup>81</sup> Les paramètres  $E_a$  et  $A$  ont été déterminés en utilisant l'équation (6) pour l'étape II (Figure 41 – b) et III (Figure 41 – c). Pour cet accumulateur à SOC 100 % et lors de l'étape III,  $E_a$  est égale à 106 kJ.mol<sup>-1</sup> et  $A$  est égale à 1,9 10<sup>8</sup> s<sup>-1</sup>.

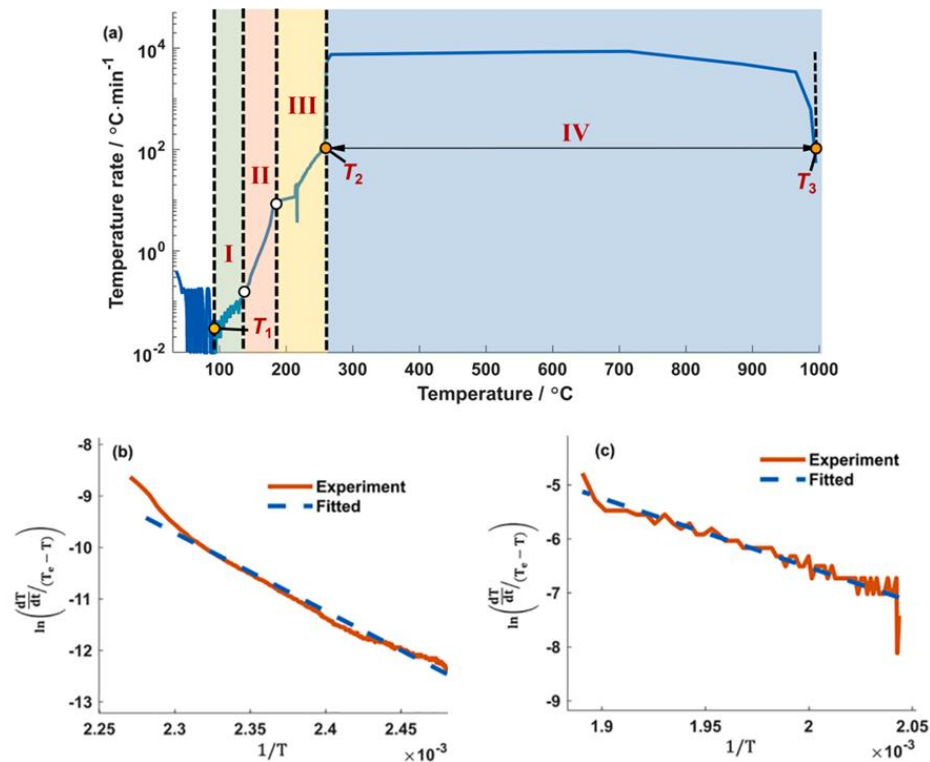


Figure 41 : Cellule Gr|PE|NMC622 abusée thermiquement par a) essai ARC. Détermination de  $E_a$  et  $A$  b) pour l'étape II et c) pour l'étape III.<sup>81</sup>

La Figure 42 a été tracé à partir de données de la littérature. À partir d'analyses DSC, il a été montré les matériaux d'électrode positive NMC ont des énergies d'activation comprises entre 150 et 200 kJ.mol<sup>-1</sup>. L'énergie d'activation des électrodes positives NMC est classée dans un ordre croissant : NMC811, NMC622, NMC532 et NMC111 (Figure 42 – b). Comme attendu, l'énergie d'activation est la plus faible pour NMC811 et la plus élevée pour NMC111. Donc la vitesse de réaction d'une électrode positive NMC811 est plus rapide que celle de NMC111. Les matériaux d'électrode positive LMO et LCO ont des énergies d'activation comprises entre 100 et 150 kJ.mol<sup>-1</sup>. Les matériaux d'électrode positive LFP et NCA ont des énergies d'activation comprises entre 50 et 150 kJ.mol<sup>-1</sup>. Il est étonnant de constater que l'électrode LFP ait la plus faible énergie d'activation (Figure 42 – b). Cela signifierait que ce matériau a la vitesse la plus rapide. Cependant, le facteur de fréquence a aussi une influence sur la vitesse de réaction. Les matériaux d'électrode LFP, LCO et LMO ont des facteurs de fréquence compris entre 10<sup>5</sup> et 10<sup>10</sup> s<sup>-1</sup> (Figure 42 – a). Leur vitesse de réaction intrinsèque est donc lente. Au contraire, le facteur de fréquence est compris entre 10<sup>10</sup> et 10<sup>15</sup> s<sup>-1</sup> pour les matériaux d'électrode NMC et NCA (Figure 42 – a). Ces matériaux ont une vitesse intrinsèque rapide. L'énergie d'activation et de facteur de fréquence ont chacun une influence sur la vitesse de réaction.

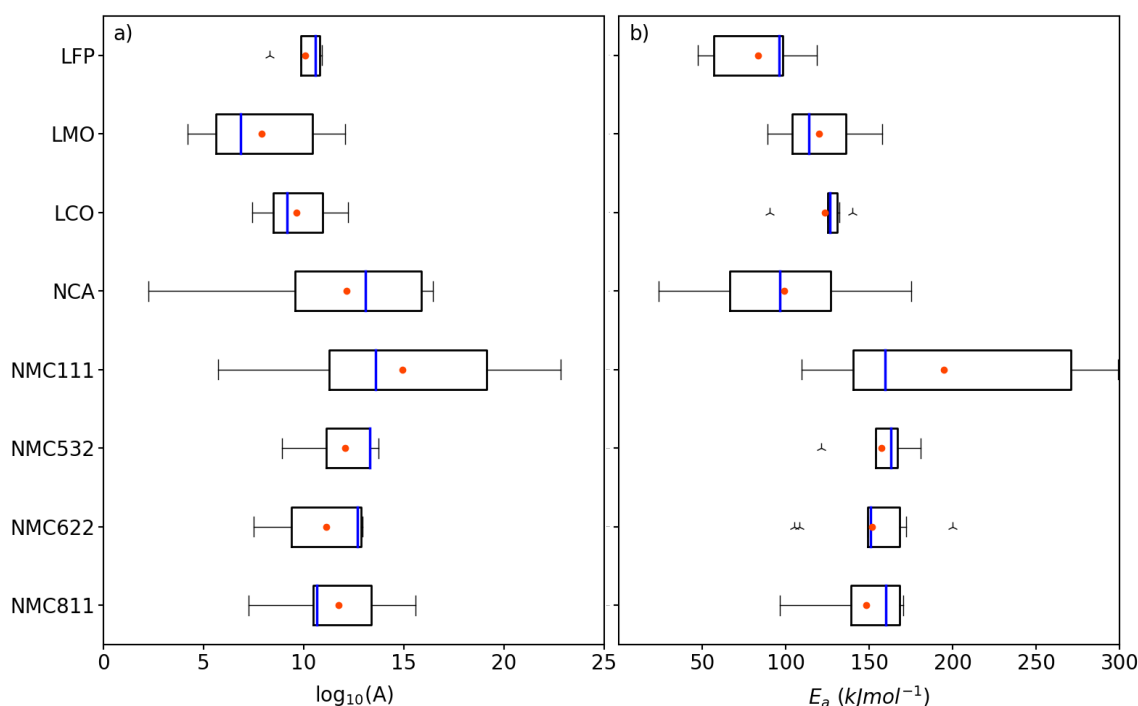


Figure 42 : Paramètres cinétiques obtenus par DSC pour les électrodes positives LFP<sup>265-268</sup>, LCO<sup>269-271</sup>, LMO<sup>146,272</sup>, NCA<sup>273-276</sup>, NMC111<sup>1261,263,277,278</sup>, NMC532<sup>177,278</sup>, NMC622<sup>277,278</sup> et NMC811<sup>1277-279</sup> a)  $\log_{10}(A)$  et b)  $E_a$ . La barre bleue et le rond orange représentent la médiane et la moyenne.

Cette partie a décrit deux méthodes pour déterminer  $E_a$  et  $A$  ainsi que leur influence sur la vitesse de réaction. La partie suivante décrit la méthode permettant de déterminer les paramètres massiques.

## 4.1.2 Paramètres massiques

Il est important de connaître la quantité de chaque espèce présente dans la cellule étudiée car ces paramètres massiques influent sur la génération de chaleur produite. Chaque réaction chimique ou chaque changement de phase libèrent une quantité d'énergie généralement proportionnelle à la masse des matériaux impliqués. Il est également essentiel de connaître la masse totale du système car elle impacte le transfert de chaleur de la cellule. Plus la masse du système est grande, plus il peut dissiper de la chaleur et donc contrôler l'augmentation de température.<sup>280</sup>

Pour déterminer les paramètres de masse d'une cellule, une analyse *ante-mortem* est réalisée. Tout d'abord, une cellule est déchargée à 0 V. Puis, elle est ouverte. Les matériaux récupérés sont les deux électrodes, les deux collecteurs de courant et le séparateur. Ces matériaux sont pesés afin de déterminer leurs masses respectives.<sup>281</sup>

Cette partie a décrit l'analyse *ante-mortem* permettant de déterminer les paramètres massiques. La partie suivante présente les différentes équations régissant les modèles d'abus thermique.

## 4.2 Équations

Trois équations régissent les modèles de l'emballement thermique : la vitesse de réaction, la conservation de la masse et le bilan thermique.

## 4.2.1 Vitesse de réaction

La vitesse de réaction peut être définie comme la vitesse à laquelle les réactifs se transforment en produits. Il s'agit d'un concept fondamental permettant de mieux appréhender la manière dont se produisent les réactions ainsi que leurs cinétiques respectives. Dans les modèles d'emballement thermique, les vitesses des réactions chimiques sont communément basées sur la loi d'Arrhenius (Eq.(7)) avec  $m_j(g)$  la masse d'une espèce  $j$  et  $e$  l'ordre partiel de la réaction.<sup>282</sup> Dans le cas d'une réaction d'ordre 1, l'unité de  $A$  est  $s^{-1}$  et l'unité de la vitesse de réaction  $r$  est en  $kg \cdot s^{-1}$ . La vitesse de l'emballement thermique est déterminée en prenant en compte le mécanisme réactionnel de l'emballement thermique. Cette vitesse est limitée par l'étape déterminante qui est la réaction ayant la vitesse de réaction la plus lente.

$$r = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) m_j^e \quad (7)$$

Cette partie a explicité le concept de vitesse de réaction. La partie suivante explicite la loi de conservation de la masse.

## 4.2.2 Conservation de la masse

L'équation de conservation de la masse est un principe fondamental du génie chimique. Elle repose sur le principe selon lequel la masse ne peut ni être créée ni être détruite dans un système fermé. Cela signifie que la masse totale du système reste constante au cours du temps. Ces équilibres permettent de mieux appréhender les variations de la quantité des espèces présentes dans le système au fur et à mesure de leurs interactions.<sup>283</sup>

L'équation générique de la conservation de masse d'une espèce est donnée par l'équation (8).  $\frac{dm_j}{dt}$  est le débit d'accumulation de l'espèce  $j$ . Il représente l'évolution de la quantité d'espèce au cours du temps. Si la quantité de l'espèce augmente alors  $\frac{dm_j}{dt}$  sera positif.  $q_{in}^0$  et  $q_{out}^0$  sont les débits d'entrée et de sortie de l'espèce considérée.  $r_j$  est le taux de génération ou de consommation de l'espèce  $j$  ( $\geq 0, < 0$ ).<sup>283</sup>  $q_{in}^0$  et  $q_{out}^0$  sont nuls lorsque le système est fermé : accumulateur ou enceinte.

$$\frac{dm_j}{dt} = q_{in}^0 - q_{out}^0 + r_j \quad (8)$$

Cette partie a explicité la loi de conservation de la masse. La partie suivante explicite le concept de bilan thermique.

## 4.2.3 Bilan thermique

Le bilan thermique est composé de quatre termes (Eq.(9)).<sup>282</sup> Le premier terme :  $\sum_i \dot{Q}_i$  représente la puissance des échanges thermiques liée aux réactions chimiques et aux changements de phase ayant lieu lors de l'emballement thermique.  $\dot{Q}_i$  est la puissance thermique de la réaction  $i$ . Le deuxième terme :  $\frac{dm c_p T}{dt}$  lié à l'accumulation de chaleur représente la variation de la température ( $T$  –

K), la variation de la masse du système ainsi que sa variation de capacité spécifique ( $c_p - \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Le troisième terme :  $hS(T - T_{ext})$  représente la puissance thermique liée aux échanges thermiques entre le système et l'extérieur avec  $S(\text{m}^2)$  la surface de l'accumulateur,  $h(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1})$  le coefficient de transfert thermique entre l'accumulateur et l'extérieur et  $T_{ext}(\text{K})$  la température extérieure. Enfin, le quatrième terme :  $\varepsilon\sigma S(T^4 - T_{ext}^4)$  représente le rayonnement thermique entre le système et l'extérieur avec  $\varepsilon$  l'émissivité du système et  $\sigma(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4})$  la constante de Stefan-Boltzmann.

$$\sum_i \dot{Q}_i + \frac{dmc_p T}{dt} + hS(T - T_{ext}) + \varepsilon\sigma S(T^4 - T_{ext}^4) = 0 \quad (9)$$

Les parties précédentes ont explicité des manières pour déterminer les paramètres du modèle et les équations le régissant. Dans la partie suivante, des exemples sont donnés.

### 4.3 Exemples

Un modèle d'emballage thermique 3D a été réalisé pour une cellule A123 (accumulateur Gr|LFP) (Figure 43). Ce modèle est basé sur les équations de vitesse (Eq.(7)), de conservation de masse (Eq.(8)) et de bilans thermiques (Eq.(9)). La température du four est de 40 °C puis une rampe de température est appliquée pour atteindre 200 °C. La température est ensuite stabilisée à 200 °C jusqu'à l'emballage thermique de la cellule. Les températures d'initiation et maximale de la cellule sont plus élevées numériquement qu'expérimentalement. Le pic obtenu expérimentalement est plus large que celui obtenu numériquement donc, la durée de l'événement est sous-estimée numériquement.<sup>284</sup>

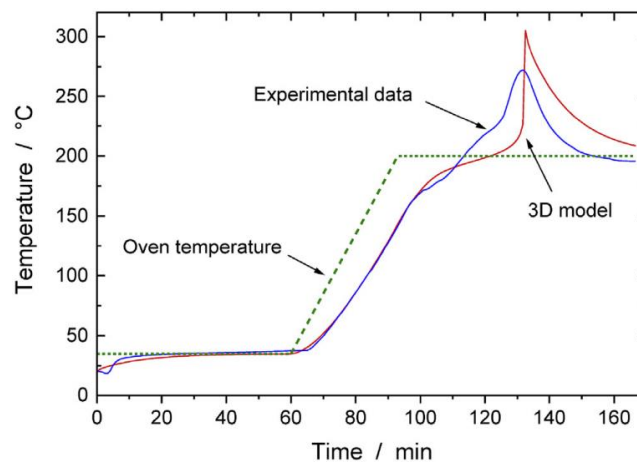


Figure 43 : Évolution de la température d'une cellule A123 (Gr|LFP) obtenue expérimentalement et numériquement lors d'un essai par rampe thermique.<sup>284</sup>

Un autre modèle thermique a été proposé pour évaluer la sévérité de l'emballage thermique d'une cellule Gr|NMC622 en fonction de son SOC. Ce modèle est également basé sur les équations de vitesse (Eq.(7)), de conservation de masse (Eq.(8)) et de bilans thermiques (Eq.(9)). L'évolution de la température a été tracée au cours du temps (Figure 44 – a). Les courbes obtenues numériquement sont en accord avec celles obtenues expérimentalement. Plus le SOC est élevé plus  $T_{max}$  est grande. Pour un SOC de 0 %, la température maximale est de 360 °C alors qu'elle est de 1 000 °C quand son SOC est de 100 %. Pour les cellules de SOC 25 à 100 %, plus le SOC est faible plus la température d'initiation est élevée. Pour un SOC de 25, la température d'initiation est de 320 °C alors qu'elle est de



250 °C pour un SOC 100 % (Figure 44 – a). Enfin, plus le SOC de la cellule est élevé plus le maximum de la dérivée de sa température est élevé (Figure 44 – b). Pour un SOC 0 %, le maximum de la dérivée de sa température est de 50 °C. min<sup>-1</sup> alors qu'elle est de 8 600 °C. min<sup>-1</sup> pour un SOC 100 %.<sup>81</sup>

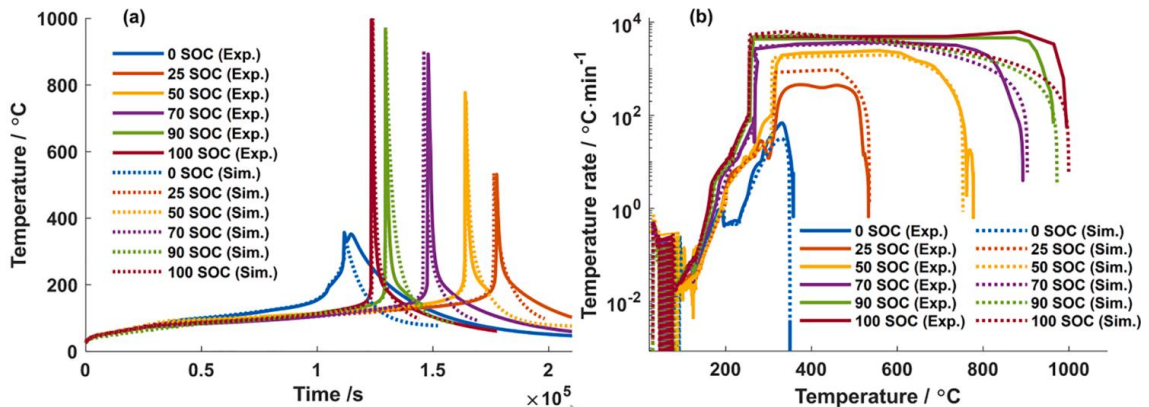
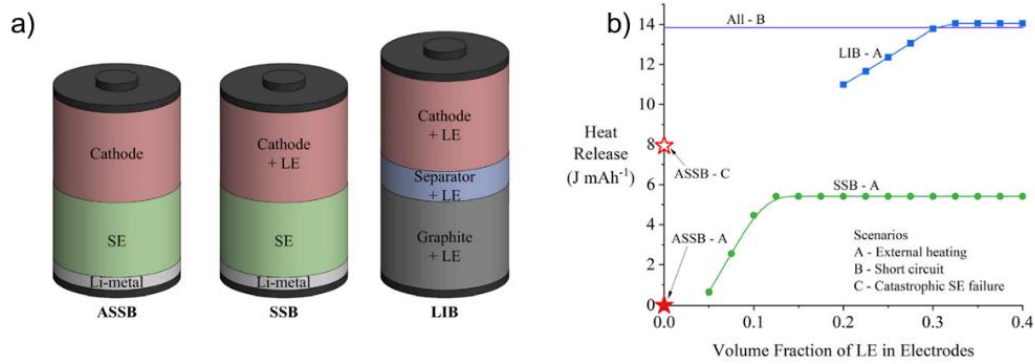
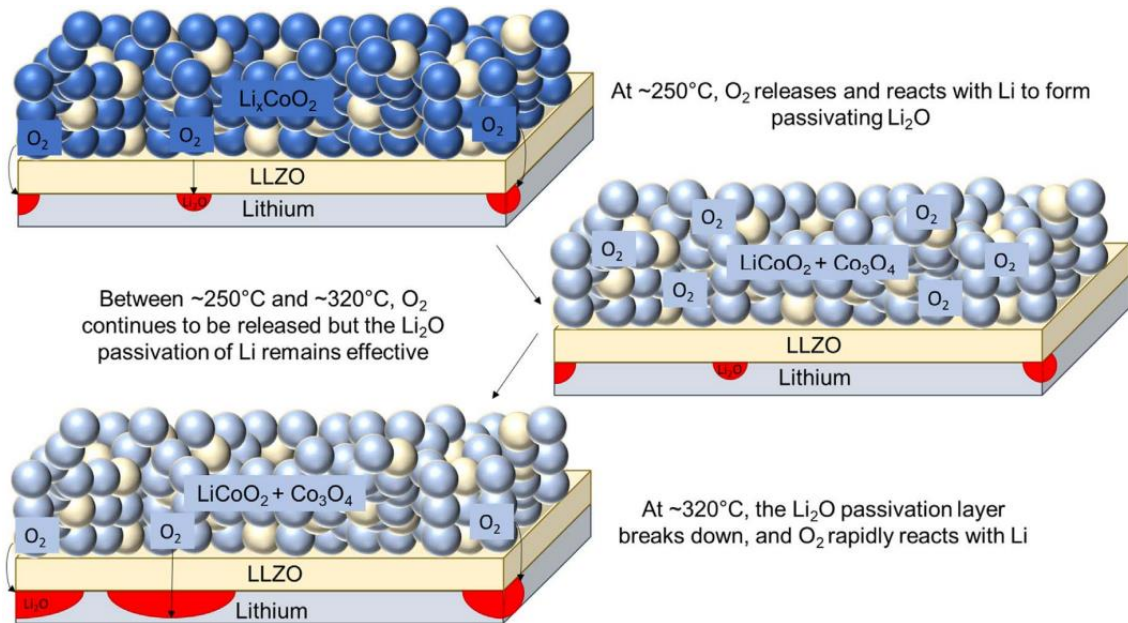


Figure 44 : Validation du modèle de l'emballage thermique d'une cellule à des SOC différents. a) évolution de la température au cours du temps et b) dérivée de la température en fonction de la température.<sup>81</sup>

Des études de modélisation de l'emballage thermique ont également été menées sur des cellules à électrolyte solide. La première étude repose sur des calculs thermodynamiques, principalement des bilans thermiques (Eq.(9)). Trois cellules ont été étudiées : des cellules à électrolyte liquide (LIB), des cellules à électrolyte mixte (solide et liquide) (SSB) et des cellules à électrolyte solide (ASSB) (Figure 45 – a). Trois abus thermiques ont été étudiés : une surchauffe (A), un court-circuit (B) et une défaillance de l'électrolyte solide (C).<sup>13</sup> Pour le scénario A, la cellule à électrolyte liquide a la plus haute énergie libérée de 11 à 14 J. mAh<sup>-1</sup> en fonction de la quantité d'électrolyte liquide. Ensuite, la cellule à électrolyte mixte libère une énergie comprise entre de 1 et 6 J. mAh<sup>-1</sup> en fonction de la quantité d'électrolyte liquide. Enfin, la cellule à électrolyte solide ne part pas en emballement thermique pour un abus de surchauffe externe (Figure 45 – b). Cela est dû aux hypothèses prises par *Bates et al* car ils considèrent que l'électrolyte solide est une barrière anti-gaz efficace et par conséquent la quantité d'oxygène libérée par l'électrode positive ne réagit pas avec le feuillet de lithium. Cependant, le scénario C montre que si cette barrière est endommagée alors l'énergie libérée par cette réaction est de 8 J. mAh<sup>-1</sup>. Par conséquent, la sûreté des accumulateurs à électrolyte solide dépend de l'efficacité de l'électrolyte solide comme barrière anti-gaz et du design de la cellule afin d'éviter la formation d'autres issues pour ces gaz. Enfin pour l'abus de court-circuit (scénario B), les trois cellules libèrent la même énergie : 14 J. mAh<sup>-1</sup> (Figure 45 – b). Donc, ni l'électrolyte solide ni l'électrolyte liquide ne protègent contre le risque de court-circuit. Les accumulateurs à électrolyte solide peuvent améliorer la sécurité contre le risque d'abus de surchauffe à condition que l'oxygène libéré par l'électrode positive n'entre pas en contact avec le feuillet de lithium-métal.<sup>13</sup>



La seconde étude est un modèle 2D de l'emballage thermique d'une cellule  $Li|LLZO|LCO$ . Pour construire ce modèle, *Johnson et al* se sont basés sur des équations de vitesse (Eq.(7)), de conservation de masse (Eq.(8)) et de bilans thermiques (Eq.(9)).<sup>14</sup> L'emballage thermique de cette cellule se déroulerait en trois étapes. Tout d'abord, à partir de 250 °C l'oxygène libéré par l'électrode positive réagit avec le lithium-métal et forme une couche de passivation  $Li_2O$ . Cette couche de passivation pourrait permettre de ralentir l'emballage thermique. Jusqu'à 320 °C, l'oxygène continue d'être libéré par l'électrode positive et la couche de passivation  $Li_2O$  reste efficace. Enfin, à 320 °C cette couche de passivation se décompose. L'oxygène réagit donc avec le lithium-métal (Figure 46).<sup>14</sup> Pour cette cellule, il a été montré que  $T_{ini} = 300\text{ °C}$  et  $T_{max} = 1\ 030\text{ °C}$ .



Les simulations numériques d'emballage thermiques montrent que tout comme les accumulateurs à électrolyte liquide ceux à électrolyte solide pourraient partir en emballage thermique.

## 5. Orientation de la thèse

Le développement et l'utilisation des accumulateurs lithium-ion résultent d'un compromis entre les performances électriques, le coût de fabrication et leur sécurité. Or, de manière traditionnelle, le développement de ces accumulateurs est axé sur l'amélioration de ses performances électrochimiques : plus grande densité d'énergie ou meilleure longévité. La question des coûts est également prise en compte par les industriels. En revanche, l'évaluation de leur sécurité est étudiée à la fin de leur développement afin de vérifier que l'accumulateur respecte les normes en vigueur. De manière générale, les essais abusifs sont effectués pour obtenir une certification de conformité. Il serait intéressant d'être plus exigeant en terme de sécurité que ce que demande les normes en vigueur. Ce mode de fonctionnement devrait être remis en question car il a été montré tout au long de ce chapitre que la sécurité des accumulateurs lithium-ion est indispensable à leur utilisation.

À ce jour, les modes de défaillances des accumulateurs lithium-ion sont bien identifiés. Cependant, les mécanismes de réaction ainsi que le rôle de chaque matériau menant à l'emballement thermique ne sont que partiellement connus pour les accumulateurs lithium-ion à électrolyte liquide. En outre, la sécurité des accumulateurs en cours de développement comme les accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide est très peu étudiée (une dizaine d'article). Ces articles sont principalement des études à l'échelle des matériaux ou des études de modélisation. Ces technologies en cours de développement ne sont donc pas testées à l'échelle de la cellule. Or, si ces nouvelles technologies ne peuvent pas être homologuées par les normes nécessaires à leur commercialisation alors tout l'argent et le temps passé à les développer seraient perdus. Pour cette raison, il est indispensable d'évaluer sa sécurité parallèlement à l'amélioration de ses performances électrochimiques. Cela permettrait de développer des accumulateurs avec de plus hautes densités d'énergie et une meilleure sécurité. Le problème actuel est qu'il n'existe pas de méthodologie permettant d'évaluer la sécurité d'un accumulateur en cours de développement.

Le premier objectif de cette thèse est de développer et de mettre en œuvre une méthodologie permettant d'évaluer la sécurité d'accumulateurs en cours de développement notamment ceux à électrolyte solide. Puis, de comparer leur emballement thermique avec celui d'un accumulateur à électrolyte liquide. L'accumulateur à électrolyte liquide choisi comme « référence » est la cellule LG-HG2. Les paramètres de l'emballement thermique tels que la température d'initiation ( $T_{ini}$ ), la température maximale ( $T_{max}$ ), la quantité de gaz libéré ( $n_{gaz}$ ) ou la durée de l'événement ( $d_{TR}$ ) ont été comparés pour l'accumulateur à électrolyte liquide, LG-HG2 et des accumulateurs à électrolyte solide. Pour cela, deux techniques classiques seront utilisées : la calorimétrie par rampe thermique et la radiographie à rayons X. Le deuxième objectif est de proposer une méthodologie pour déterminer si un accumulateur lithium-ion à électrolyte liquide ou solide peut générer une onde de choc et donc avoir un comportement explosif. Enfin, le troisième objectif a été de développer un modèle 0D de l'emballement thermique pour un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide en se basant sur des analyses DSC et ATG. Par la suite, les résultats de ce modèle ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement afin de valider le modèle proposé. Enfin, ce modèle pourra servir à prédire le comportement thermique d'autres accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide.

# Chapitre 2 : Emballage thermique à l'échelle de la cellule

« Le but de la science est de prévoir et non,  
comme on l'a dit souvent de comprendre. »

Pierre Lecomte du Noüy



# Introduction

Les accumulateurs à électrolyte solide présenteraient deux avantages en comparaison à ceux à électrolyte liquide : ils auraient une densité énergétique plus élevée à condition de mettre en œuvre du lithium-métal comme électrode négative et leur sécurité serait améliorée grâce à la suppression de l'électrolyte liquide inflammable. Même s'il s'agit d'un consensus assez partagé, peu d'études ont été menées pour évaluer la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide que ce soit à l'échelle des matériaux ou des cellules.<sup>8,10,13</sup> La principale difficulté pour évaluer leur sécurité à l'échelle de la cellule réside dans le fait que cette technologie est en cours de développement et non commercialisée. Seules des cellules de petites dimensions et peu performantes électrochimiquement sont fabriquées à ce jour.

Dans ce chapitre de thèse, une méthodologie a été développée pour évaluer la sécurité d'accumulateurs à électrolyte solide à l'échelle d'une cellule de 3 Ah. Pour cela, différentes cellules à électrolyte solide ont été fabriquées à partir d'une cellule à électrolyte liquide. Puis, les cellules à électrolyte liquide et à électrolyte solide ont été abusées thermiquement. Pour caractériser leur emballement thermique deux techniques ont été utilisées : la calorimétrie pour mesurer la température d'initiation ( $T_{ini}$ ), la température maximale ( $T_{max}$ ), la pression maximale ( $P_{max}$ ), l'énergie ( $E$ ) et la quantité de gaz ( $n$ ) libérées lors de l'emballement thermique et sa durée ( $d_{TR}$ ) et la radiographie à rayon X pour observer l'évolution de la structure interne de la cellule lors de l'emballement thermique. Ces deux techniques ont permis de comparer la sécurité des accumulateurs à électrolyte liquide et à électrolyte solide.

Les accumulateurs testés sont un accumulateur à électrolyte liquide de type graphite-silicium (Gr-Si)| $Li_xNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_{0.52}$  (NMC811), un accumulateur Gr-Si|NMC811 sans électrolyte, un accumulateur Gr-Si|NMC811 à électrolyte solide et un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Les grandeurs caractéristiques de leur emballement thermique ont été comparées, afin d'établir un classement de la technologie de la plus à la moins sûre.

# 1. Approche expérimentale

Pour évaluer la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide, la première étape consiste à fabriquer ces cellules, puis de les abuser thermiquement. L'accumulateur à électrolyte liquide utilisé pour fabriquer les cellules à électrolyte solide a également été abusé thermiquement afin de comparer son emballement thermique à ceux des cellules à électrolyte solide. Lors de leur emballement thermique deux techniques de caractérisation ont été utilisées : la calorimétrie avec la conception d'un calorimètre qui donne accès à certaines grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique comme la température d'initiation ( $T_{ini}$ ), l'énergie de l'emballement thermique ( $E$ ) ou sa durée ( $d_{TR}$ ) et la radiographie aux rayons X pour observer l'évolution de la structure interne des accumulateurs.

## 1.1 Fabrication de cellules à électrolyte solide

À ce jour, les accumulateurs à électrolyte solide sont en cours de développement. Ils ne sont donc pas commercialisés. Pour pouvoir évaluer leur sécurité à l'échelle d'une cellule de 3 Ah, une méthodologie a été développée pour les fabriquer à partir d'une cellule commerciale à électrolyte liquide, ici il s'agit de la cellule LG-HG2.<sup>285</sup> La cellule LG-HG2 a une capacité de 3 Ah et une densité énergétique de 240 Wh. kg<sup>-1</sup>. Les étapes successives de la fabrication sont l'ouverture de la cellule, la préparation des électrodes et l'assemblage de la cellule à électrolyte solide (Figure 47).

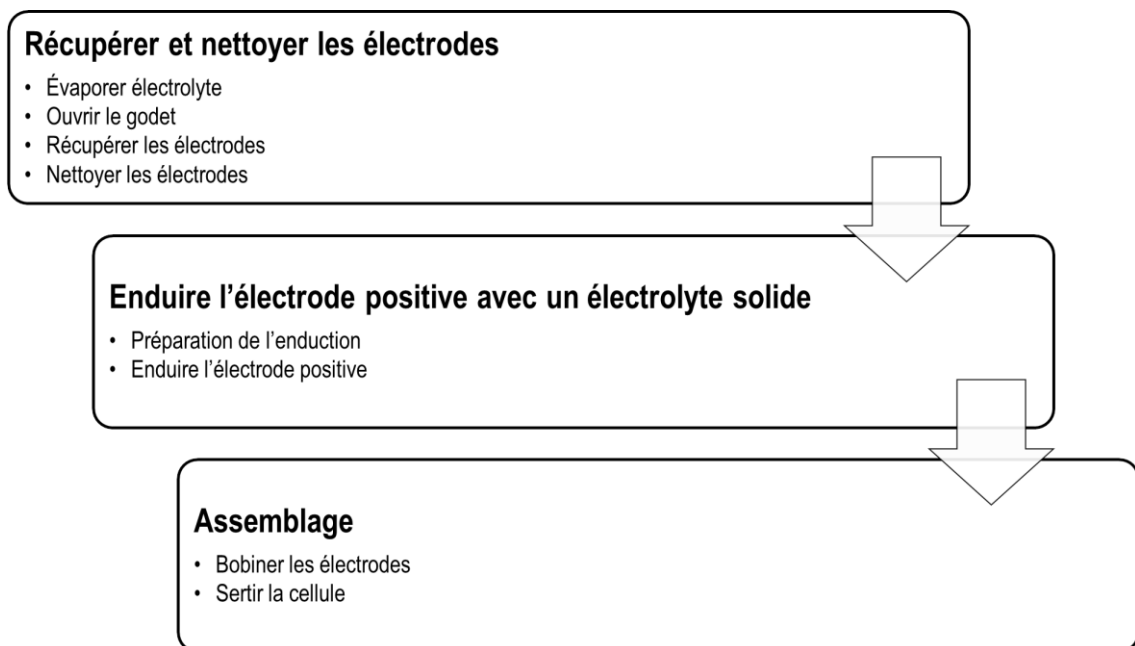


Figure 47 : Étapes de fabrication des cellules à électrolyte solide.

### 1.1.1 Récupérer et nettoyer les électrodes de la cellule LG-HG2

La première étape de la fabrication de cellules à électrolyte solide consiste à récupérer et nettoyer les électrodes de la cellule LG-HG2 (Figure 48 – a). Toutes les étapes ont été réalisées dans une boîte à gant (BàG) avec des quantités d'eau et d'oxygène inférieures à 0,1 mg. L<sup>-1</sup>. La cellule LG-HG2 est initialement déchargée à un état de charge (SOC) de 0 %. Le pôle positif de cette cellule a été percé

avec un forêt de 0,6 mm et est immédiatement rebouché avec un bout de scotch téflon pour garantir l'étanchéité de la cellule. Cette cellule est alors chargée à SOC 100 %. Le scotch est enlevé à la fin de la charge. La cellule est placée dans un sas sous vide chauffé à 70 °C pendant 48 h pour évaporer l'électrolyte liquide. Le godet a été découpé en BâG, en veillant à ne pas endommager les électrodes notamment lors de la découpe des pôles négatif et positif de la cellule (Figure 48 – b et c). A la suite de cette étape le bobineau de la cellule est récupérée (Figure 48 – d). Les deux électrodes ainsi que le séparateur sont séparés (Figure 48 – e). Chaque électrode est à un état de charge de 100 %. Par conséquent, l'électrode positive est délithiée et l'électrode négative est lithiée. L'étape suivante consiste à les nettoyer. Les électrodes ont été nettoyées avec du diméthyle carbonate (DMC) afin d'enlever le sel résiduel et la couche de l'interphase entre l'électrolyte et l'électrode négative (SEI).<sup>286,287</sup> Les électrodes ont été plongées deux fois pendant 4 minutes dans un bain de DMC. Par la suite, elles ont été séchées dans un sas sous vide à 70 °C pendant 24 h.

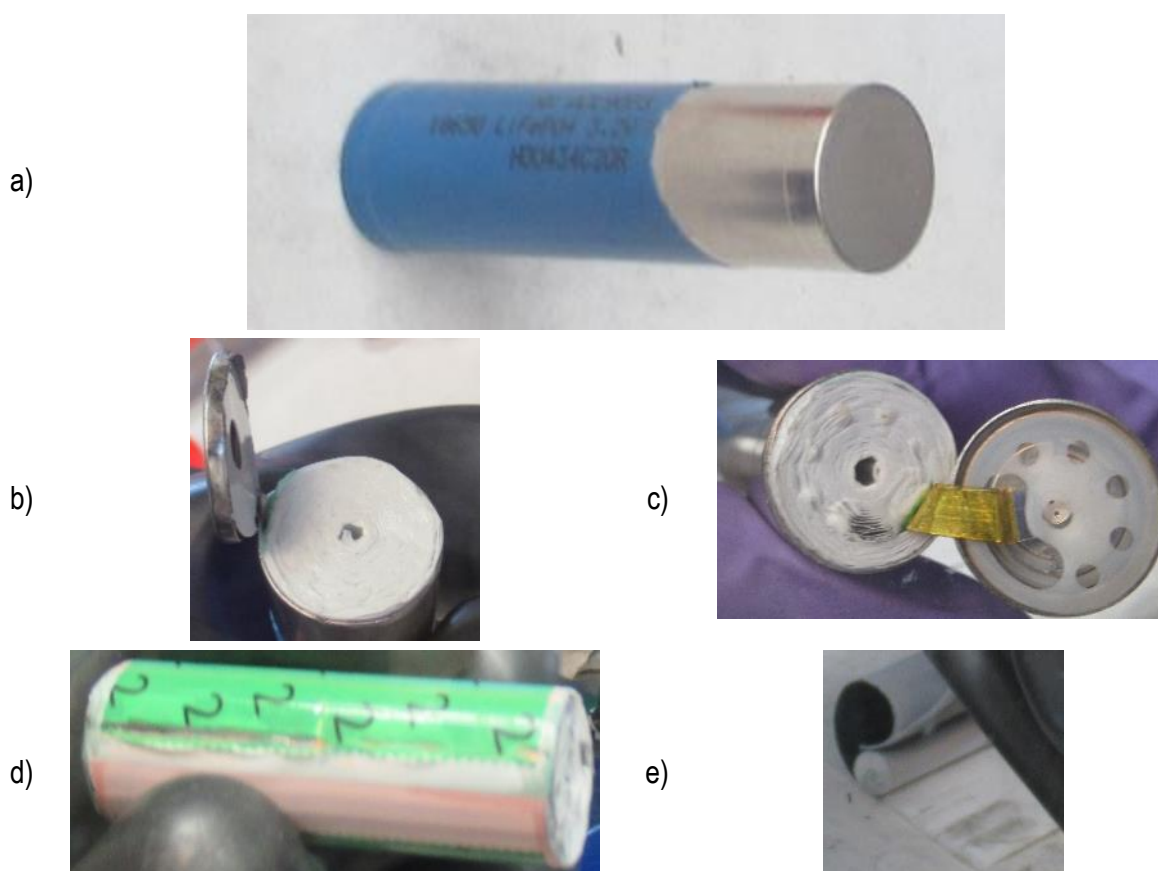


Figure 48 : Étapes pour ouvrir une cellule 18650 a) cellule 18650 b) pôle négatif découpé, c) pôle positif découpé, d) bobineau et e) électrode positive avec le séparateur.

### 1.1.2 Préparation et enduction de l'électrode solide

L'électrode positive de la cellule LG-HG2 a été nettoyée (Figure 49 – a). Par la suite, elle a été enduite avec l'électrolyte solide  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$  (LLZO) par enduction. L'encre est composée de 21 % de LLZO (Nanomyte de NEI Corporation), de 75 % d'acétonitrile anhydre à 99,8 % (Sigma-Aldrich) et de 4 % de (PEO) à 300 kg. mol<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich). Les étapes suivantes ont été réalisées en salle anhydre avec un point de rosée de -40 °C et avec l'appui technique du laboratoire prototypage et procédé composants (L2PC). Les poudres de LLZO et de PEO ont été séchées en étuve à 55 °C pendant



48 h. Ensuite, les différents composés ont été mélangés avec un disperser (Dispermat LC) pendant 10 minutes. L'encre a été préparée et peut être déposée sur les deux faces de l'électrode positive. L'électrode positive a été placée sur un applicateur de film motorisé (Elcometer 4340). L'encre de LLZO a été appliquée à l'aide d'une barre d'enduction ayant un espacement de 40  $\mu\text{m}$ . Enfin, la face de l'électrode enduite a été séchée pendant 12 h sous une hotte aspirante afin d'évaporer l'acétonitrile. L'autre face a été enduite de manière similaire (Figure 49 – b). L'électrode positive a été enduite sur ces deux faces d'un électrolyte solide de LLZO.



Figure 49 : Électrode positive de la cellule LG-HG2 a) avant l'enduction et b) après l'enduction de LLZO.

### 1.1.3 Assemblage de cellules 18650 à électrolyte solide à SOC 100 %

L'électrode positive a été enduite sur ces deux faces d'un électrolyte solide de LLZO. Cette électrode a été bobinée avec une électrode négative de graphite-silicium (Gr-Si) (électrode négative de la cellule LG-HG2) dans une boîte à gant avec des quantités d'eau et d'oxygène inférieures à  $0,1 \text{ mg. L}^{-1}$ . L'électrode positive de la cellule LG-HG2 a également été bobinée avec une électrode négative de lithium-métal de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour cette cellule, il y a une couche de lithium-métal pour deux couches de NMC. Ce bobinage a nécessité l'utilisation d'un mandrin au centre de la cellule. En effet le lithium-métal de par ces caractéristiques physiques : ductile et collant est un matériau délicat à mettre en œuvre. Le bobinage a été effectué en salle anhydre avec un point de rosée à  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  avec l'appui technique du L2PC. Toutes les cellules ont été serties en salle anhydre avec un point de rosée à  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  avec l'appui technique du laboratoire L2PC.

Les cellules obtenues sont représentatives des matériaux qui pourraient être présents dans les accumulateurs à électrolyte solide commercialisées dans quelques années. Les deux électrodes sont à un état de charge de 100 %, *i.e.*, 4,2 V. En revanche, ces cellules ne sont pas électriquement actives.

## 1.2 Calorimétrie pour cellules 18650

Un dispositif fermé appelé calorimètre a été utilisée pour mesurer certaines grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique comme la température d'initiation ( $T_{ini}$ ), la température maximale ( $T_{max}$ ), la pression maximale ( $P_{max}$ ), l'énergie ( $E$ ) et la quantité de gaz ( $n$ ) libérées lors de l'emballage thermique et sa durée ( $d_{TR}$ ). Pour réaliser les essais de calorimétrie, il faut instrumenter les cellules et le calorimètre ainsi que régler les paramètres d'acquisition et déclencher l'emballage thermique.

## 1.2.1 Instrumentation des cellules

Pour réaliser des essais d'abus thermique, la cellule a été bobinée avec un fil chauffant afin de la faire partir en emballement thermique par échauffement extérieur. La température de la cellule est mesurée, il serait également possible de mesurer sa tension lors de l'emballement thermique (Figure 50).

La cellule instrumentée permet de déclencher l'emballement thermique par échauffement externe. Pour cela, un fil résistif de diamètre 0,345 mm en alliage de nickel et de chrome a été enroulé autour de la cellule. Deux fiches bananes ont été brasées à ses extrémités afin de les relier à une alimentation. Pour les cellules électriquement actives, ici la cellule LG-HG2, deux fils de tension ont été brasés respectivement à chacun des pôles afin de mesurer l'évolution de la tension cellule au cours de l'emballement thermique. Enfin, deux thermocouples de type K (TC Direct) ont été placés au pôle positif de la cellule afin de mesurer la température de surface de la cellule lors de l'emballement thermique. Le thermocouple de type K (TC Direct) permet de réguler la température de chauffe de la cellule qui est de  $6^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  selon la norme DO311.<sup>288</sup>



Figure 50 : Cellule instrumentée avec les fils de tension en rouge et noir et les fils résistifs en jaune.

## 1.2.2 Instrumentation du calorimètre

Pour pouvoir déterminer certains paramètres clés de l'emballement thermique comme la pression maximale ( $P_{max}$ ) ou l'énergie libérée lors de l'emballement thermique ( $E$ ), un calorimètre développé par l'équipe abusive du laboratoire analyse multi-physique et sécurité (LAPS) a été instrumenté.

Ce calorimètre a été conçu comme un système fermé, isolé thermiquement et avec un accès restreint à l'air. Il a été conçu pour mesurer la pression à l'intérieure du calorimètre et l'énergie dégagée lors de l'emballement thermique (Figure 51). Il a été conçu à partir de pièces en acier inoxydable. Il est composé d'un tube 1 pouce accueillant la cellule instrumentée (paragraphe 1.2.1) et d'un tube 2 pouce permettant d'augmenter le volume du calorimètre afin de contenir la surpression générée lors de l'emballement thermique. Huit thermocouples (TC) de type K (TC Direct) ont été répartis à la surface du calorimètre pour déterminer l'énergie libérée lors de l'emballement thermique. Un capteur de pression de 100 bar a été placé à l'intérieur du calorimètre pour mesurer l'évolution de la pression dans le calorimètre lors de l'emballement thermique. Une soupape de sécurité a été ajoutée afin de limiter les risques liés à la surpression libérée lors de l'emballement thermique.

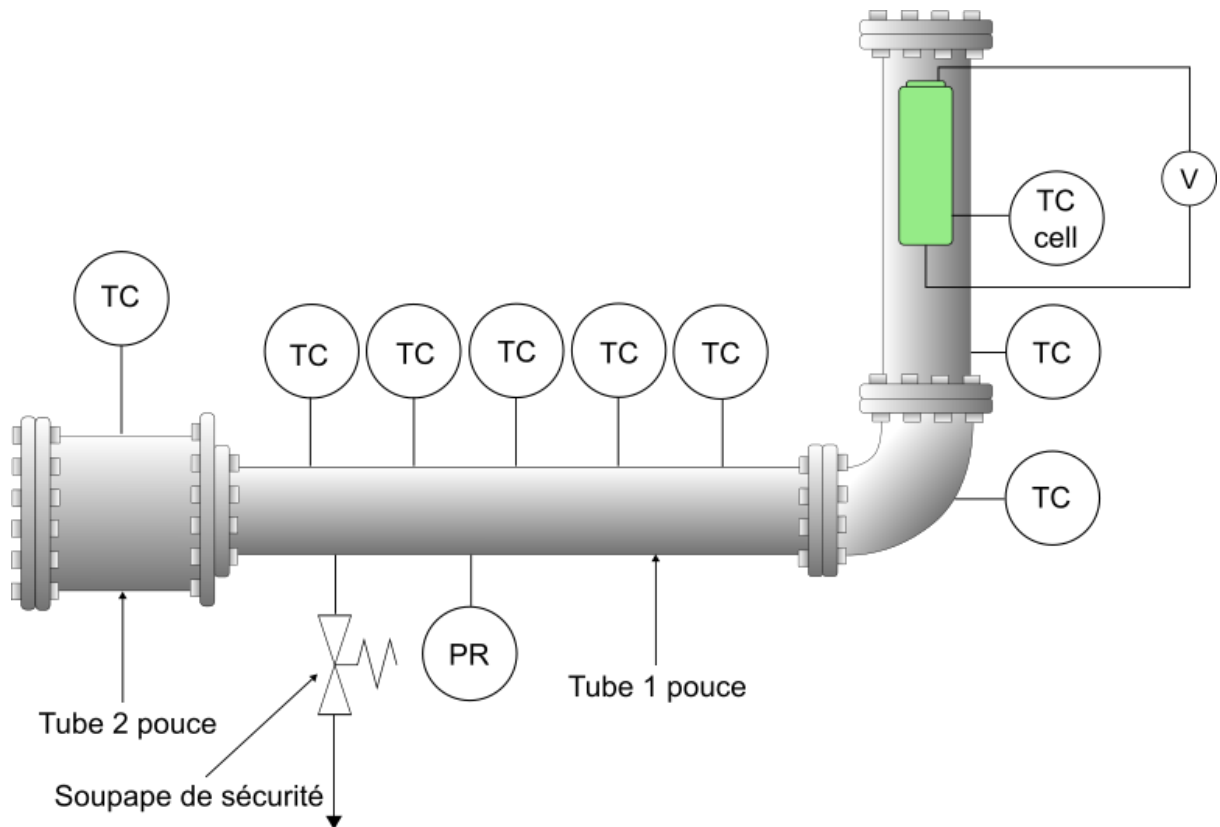


Figure 51 : Calorimètre instrumenté avec la cellule en vert, les thermocouples (TC), le capteur de pression (PR) et la tension cellule (V).<sup>16</sup>

### 1.2.3 Acquisition des données

Une centrale d'acquisition (Yokogawa) a été utilisée pour enregistrer les données mesurées lors des essais abusifs. Les données enregistrées sont la température de surface de la cellule, les températures à différents endroits du calorimètre, la pression dans le calorimètre, la tension de la cellule, la tension et le courant de l'alimentation. Un bouchon en téflon a été percé pour pouvoir connecter les thermocouples de la cellule, le fil résistif et les fils de tension à la centrale d'acquisition. Pour ces mesures, des modules standards ont été utilisés. Leur fréquence d'acquisition est de 2 Hz, *i.e.*, 500 ms. La fréquence d'acquisition pour les thermocouples à différents endroits du calorimètre est la même. En revanche, la pression a été mesurée avec une plus grande précision, ici  $10^3$  Hz, *i.e.*, 1 ms.

### 1.2.4 Déclenchement de l'emballement thermique

Le déclenchement de l'emballement thermique a lieu par échauffement thermique à l'extérieur de la cellule. Le fil résistif entourant la cellule est relié à une alimentation. La cellule est ainsi chauffée par effet Joule à travers le fil résistif. Dans ces essais, l'échauffement de la cellule suit une rampe de  $6\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  comme présentée dans la norme DO311.<sup>288</sup> Pour asservir cette rampe de température la carte Arduino utilisée a été conçue par l'équipe abusive du LAPS.

## 1.3 Radiographie

La radiographie à rayon X a été utilisée pour observer l'évolution de la structure interne de la cellule lors de l'emballage thermique. Ces essais ont été réalisés sur la ligne ID 19 à l'Installation européenne de rayonnement synchrotron (ESRF).

### 1.3.1 Ligne de lumière au synchrotron : Fonctionnement

Pour réaliser des radiographies à rayons X, il faut utiliser la lumière synchrotron. Cette lumière est produite à partir d'électrons de haute énergie. Tout d'abord, des électrons ont été regroupés sous forme de paquets et accélérés jusqu'à la vitesse de la lumière au sein de l'accélérateur linéaire (LINAC) (Figure 52 – 1).<sup>289</sup> Ces paquets d'électrons sont ensuite envoyés au cœur du booster synchrotron (Figure 52 – 2).<sup>289</sup> Il permet d'augmenter l'énergie des électrons jusqu'à  $6 \cdot 10^9$  eV. Lorsqu'ils atteignent cette énergie, les électrons sont stockés dans l'anneau de stockage (Figure 52 – 3).<sup>289</sup> Cette lumière synchrotron est par la suite dirigée dans les lignes de lumière lors de l'expérience. Cette ligne de lumière est divisée en trois parties. La première partie est la cabine optique (Figure 52 – 4a).<sup>289</sup> Elle permet de mettre en forme le faisceau d'électrons à l'aide de lentilles ou de filtres. La deuxième partie est la cabine d'expérience (Figure 52 – 4b). C'est dans cette partie que l'échantillon est placé ainsi que les détecteurs permettant d'enregistrer les données issues de l'interaction entre les rayons X et la matière. Enfin, la troisième partie est la cabine de contrôle permettant de piloter l'expérience et de collecter les données à distance (Figure 52 – 4c).

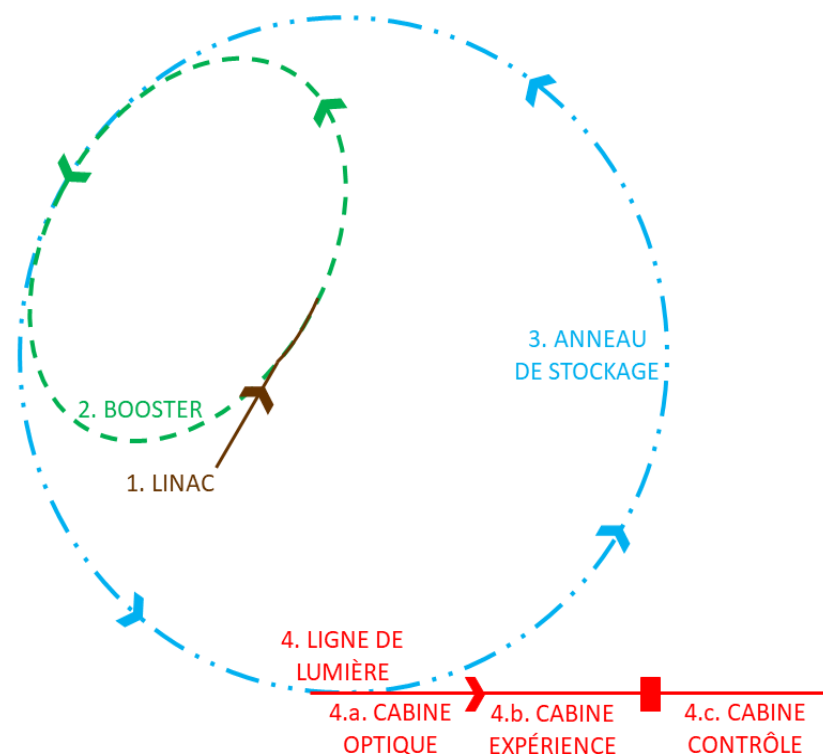


Figure 52 : Schéma de fonctionnement d'une ligne de lumière.

### 1.3.2 Ligne de lumière : Caractéristiques

Les expériences d'imagerie par radiographie aux rayons X ont eu lieu à l'ESRF sur la ligne ID19. Les réglages du faisceau ont été effectués par Ludovic Broche, un scientifique de cette ligne. Pour nos expériences un faisceau polychromatique de rayons X à une énergie de pointe de 114 keV a été utilisé pour traverser le calorimètre et la cellule. Un détecteur ultra-rapide PCO-Dimax (PCO AG, Allemagne) et un scintillateur de 1 000  $\mu\text{m}$  *LuAG(Ce)* ( $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ) ont été utilisés. La taille de pixel du détecteur est de 11  $\mu\text{m}$ . Ce détecteur a été couplé à un système de grossissement donnant une taille de pixel de l'image effective de 22  $\mu\text{m}$ . Le champ de vision est de  $1\,273 \times 507 \text{ pixel}^2$  soit  $28 \times 11 \text{ mm}^2$  (horizontale  $\times$  verticale). Toutes les images acquises ont été corrigées en champ plat. La correction champ plat permet de calibrer la caméra afin d'optimiser l'enregistrement et donner lieu à une évaluation rapide et fiable. Lors de ces essais 2 000 images par seconde (fps) ont été enregistrées.

### 1.3.3 Adaptation du calorimètre pour cellules 18650

Pour réaliser des essais abusifs à l'ESRF, le calorimètre présenté Figure 51 a été repris. Il se compose d'un tube 1 pouce dans lequel est placée une cellule. La faisceau de lumière synchrotron traverse le tube en acier inoxydable et permet d'observer la structure interne d'un accumulateur (Figure 54 – a). Seule une partie de la cellule peut être visualisée lors de l'emballage thermique. Cette partie est représentée par un rectangle noir Figure 53. Deux dispositifs ont été ajoutés pour évacuer les gaz émis lors de l'emballage thermique. Le premier dispositif permet de diminuer la pression dans le système à la fin de l'emballage thermique. Il se compose d'une vanne (V1) permettant d'isoler le calorimètre de ce dispositif et d'une bouteille de 3 L (Figure 54 – b).. Le second dispositif sert à filtrer les particules et à évacuer les gaz. Cette partie se compose d'un filtre anti-poussière afin de conserver au sein du calorimètre les particules issues de l'emballage thermique, d'un régulateur de débit qui permet d'évacuer lentement les gaz dans une hotte aspirante et d'une vanne (V2) permettant d'isoler la bouteille de 3 L avec la hotte aspirante où ont été libérés les gaz issus de l'emballage thermique (Figure 54 – b).



Figure 53 : Observation d'une cellule par radiographie lors de l'emballage thermique. Le rectangle noir représente la partie de la cellule observée.

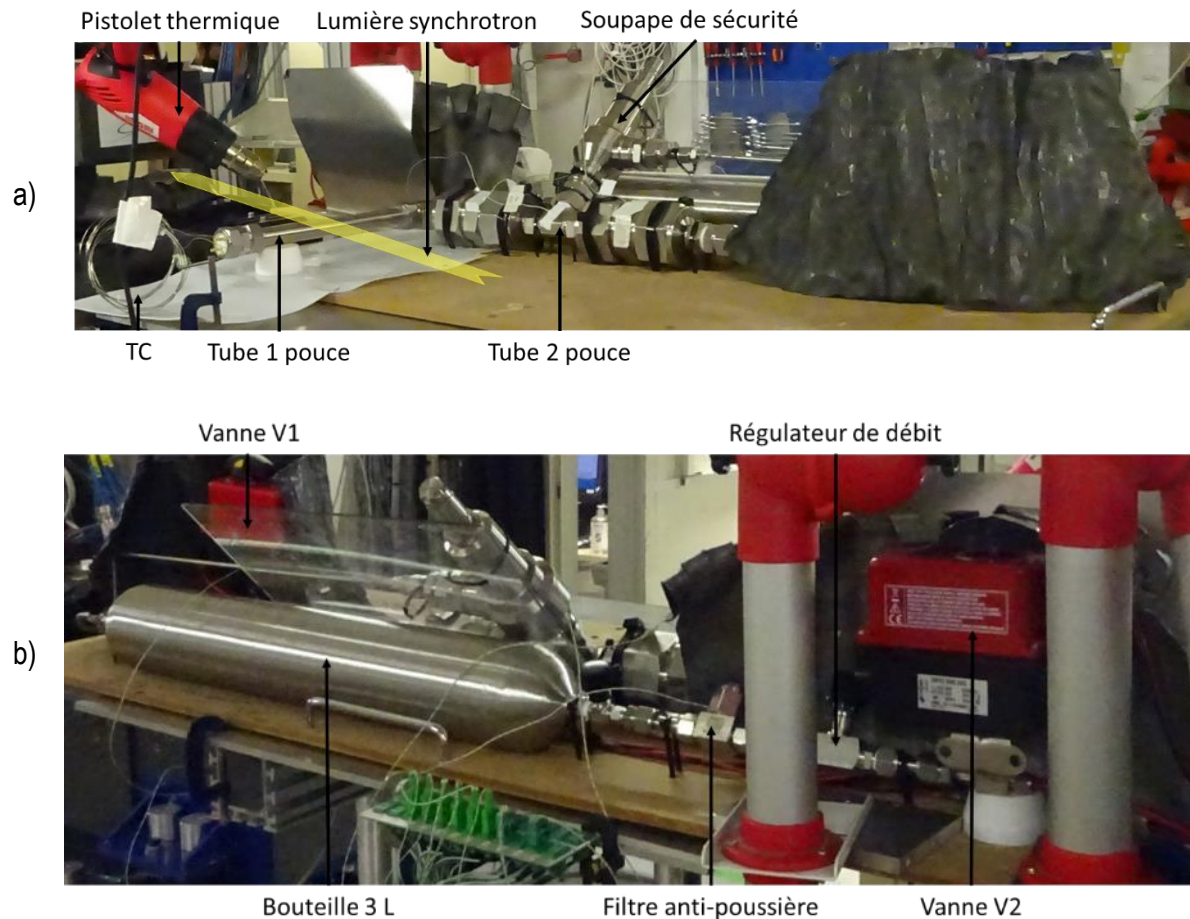
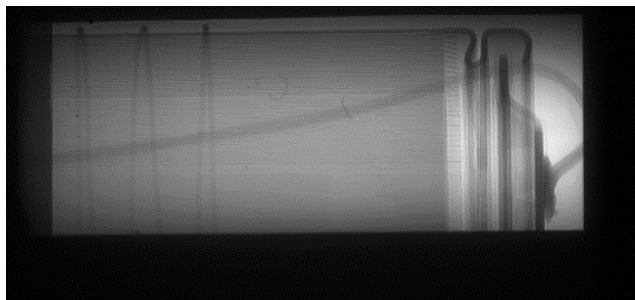


Figure 54 : Images du calorimètre utilisé lors des essais abusifs a) partie du calorimètre où a lieu l'emballlement thermique et b) dispositifs pour évacuer les gaz émis lors de l'emballlement thermique.

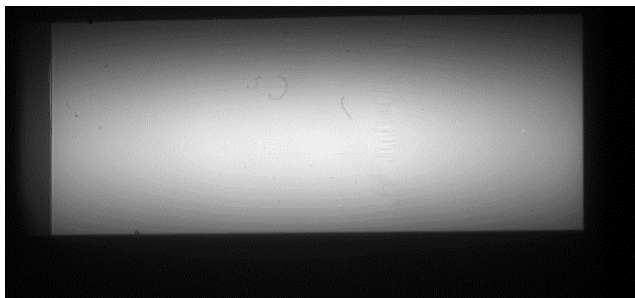
### 1.3.4 Traitement des images

Les images de radiographies ont été traitées avec le logiciel ImageJ (Figure 55 – a). Une radiographie du tube sans accumulateur a été enregistrée. Cette radiographie sert de « référence » (Figure 55 – b). La fonction diviser de imageCalculator a été utilisée pour enlever les imperfections liées au détecteur ou au scintillateur. Elle divise la radiographie par l'image de « référence ». Puis, l'image obtenue a été rognée afin d'enlever les zones qui ne présentent pas d'intérêt. Ensuite, le contraste de l'image a été améliorée en utilisant les fonctions « Enhance contrast » et « Enhance Local Contrast » (Figure 55 – c). Une barre d'échelle a été ajoutée à la radiographie en utilisant les fonctions « Set Scale » pour configurer la barre d'échelle et « Scale Bar » pour la positionner sur la radiographie. Enfin, les options de texte permettent d'ajouter un repère chronologique sur chaque radiographie (Figure 55 – d). Toutes les radiographies sont enregistrées sous format « .tif » et « .png ». Ces radiographies sont compilées puis enregistrées sous forme de film sous le format « .avi ».

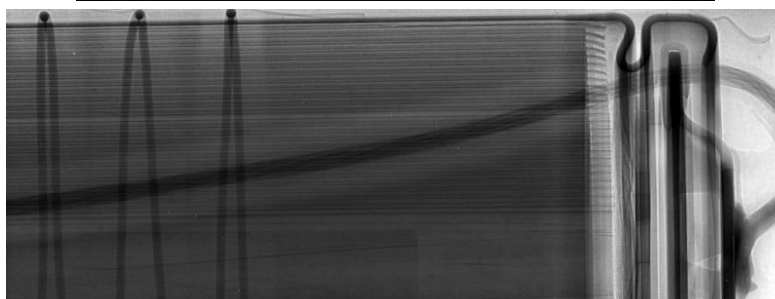
a)



b)



c)



d)

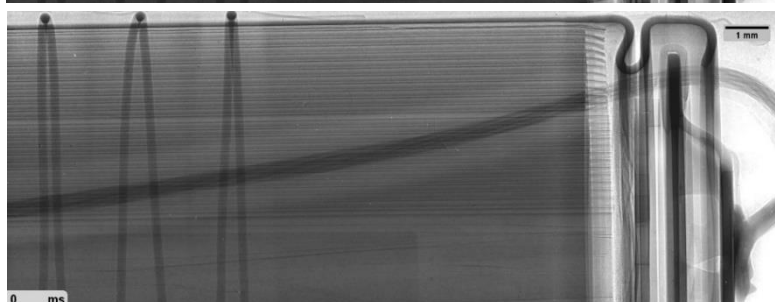


Figure 55 : Les différentes étapes du traitement d'une radiographie de la cellule LG-HG2 avant emballage thermique avec imageJ. a) image brute, b) « image de référence », c) image après les différents traitements d'image : enlever les imperfections du détecteur, augmenter le contraste et supprimer les zones ne présentant pas d'intérêt et d) radiographie après avoir ajouté la barre d'échelle et le repère chronologique.

## 2. Sûreté des accumulateurs à électrolyte liquide et solide

La sécurité de trois cellules à électrolyte solide a été comparée à la sécurité d'une cellule à électrolyte liquide. Ces cellules sont décrites par la suite. Puis, elles sont testées par calorimétrie et par radiographies aux rayons X. Enfin, ces différentes techniques de caractérisation ont été couplées ensemble.

### 2.1 Description des cellules

La cellule à électrolyte liquide est une cellule commerciale de l'entreprise LG, la cellule LG-HG2 (Figure 56 – a).<sup>16</sup> Une étude *ante-mortem* a été réalisée en collaboration avec Sylvie Génies. Cette cellule est composée d'une électrode négative de graphite-silicium (Gr-Si) et d'une électrode positive de  $Li_xNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$  (NMC811). Leurs collecteurs de courant respectifs sont le cuivre (Cu) et l'aluminium (Al). Un séparateur polymère de polyéthylène (PE) avec un dépôt de surface d'alumine permet aux deux électrodes de ne pas être en contact. L'électrolyte liquide est composé de trois solvants organiques : l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC) et le diméthyle carbonate (DMC) ainsi que d'un sel de  $LiPF_6$  permettant aux ions lithium d'être transférés d'une électrode à l'autre. Enfin lors des cycles de formation et de cyclage, une couche de SEI a été formée entre l'électrode négative et l'électrolyte liquide.

Trois types de cellules à électrolyte solide ont été fabriquées en suivant le protocole du paragraphe 1.1. La première cellule sans électrolyte est composée d'une électrode négative en graphite-silicium et d'une électrode positive de NMC811 avec ses deux collecteurs de courant respectifs en cuivre et en aluminium. Elle est nommée Gr|NMC (Figure 56 – b). La deuxième a la même composition de base que la cellule Gr|NMC avec en plus un électrolyte solide de LLZO et elle est nommée Gr|LLZO|NMC (Figure 56 – c).<sup>16</sup> Enfin pour la troisième cellule, l'électrode négative de graphite-silicium a été remplacée par un feuillet de lithium-métal ayant une épaisseur de 50  $\mu m$ . Elle est nommée Li|LLZO|NMC (Figure 56 – d).<sup>17</sup>

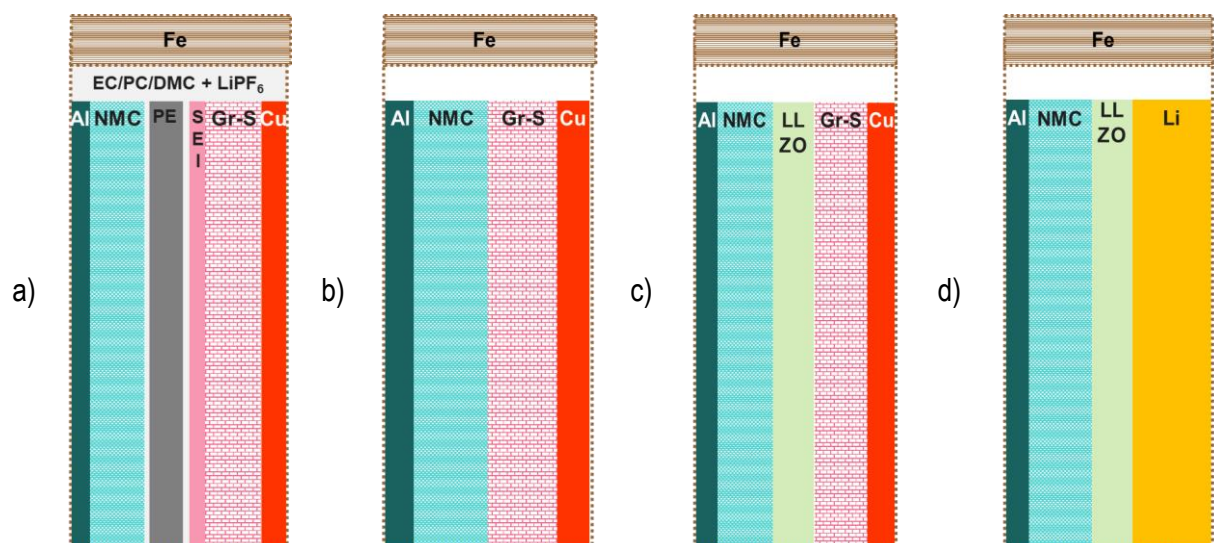




Figure 56 : Cellules étudiées a) LG-HG2, b) Gr|NMC, c) Gr|LLZO|NMC et d) *Li*|LLZO|NMC.

Le Tableau 3 rassemble les références des différentes cellules commerciales ou fabriquées et qui ont été soumises à des essais abusifs soit pour des essais calorimétriques soit pour des essais radiographiques. Pour des raisons de sécurité, seul un essai calorimétrique a pu être effectué pour la cellule *Li*|LLZO|NMC.

Tableau 3 : Référencement des essais calorimétriques et radiographiques pour les cellules LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et *Li*|LLZO|NMC.

	LG-HG2	Gr NMC	Gr LLZO NMC	<i>Li</i>  LLZO NMC
Essais calorimétriques	5 cellules C1 à C5	3 cellules C6 à C8	4 cellules C9 à C12	1 cellule C13
Essais radiographiques	3 cellules R1 à R3	1 cellule R4	2 cellules R5 et R6	2 cellules R7 et R8

## 2.2 Calorimétrie

Lors des essais de calorimétrie, la température de surface de la cellule abusée et la pression générée lors de l'emballage thermique ont été mesurées (Figure 57). Lors d'un essai abusif, la cellule a été chauffée avec une rampe de température de  $6\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  selon la norme DO311.<sup>288</sup> Il s'agit de la phase d'échauffement. Cette phase se finit lorsque la température d'initiation ( $T_{ini}$ ) a été atteinte. La deuxième phase est celle de l'emballage thermique (TR). Lors de cette phase la température maximale ( $T_{max}$ ) et la pression maximale ( $P_{max}$ ) ont été atteintes. La dernière phase est celle du refroidissement. Lors de cette phase la température descend jusqu'à la température ambiante et la pression atteint sa pression d'équilibre. D'un point de vue macroscopique, l'évolution de la température de surface et de la pression sont similaires pour les quatre cellules (Figure 57).

Les températures d'initiation sont similaires pour les quatre cellules (C1, C7, R5 et R7). Elles sont d'environ  $150\text{ °C}$  (Figure 57). Cela signifie que le mécanisme d'initiation de l'emballage thermique est le même pour les quatre cellules. Il pourrait s'agir de la déstabilisation de l'électrode positive de NMC811 libérant de l'oxygène.<sup>290</sup>

Les températures maximales libérées lors de l'emballage thermique sont d'environ  $800\text{ °C}$  pour les cellules LG-HG2 (C1), Gr|NMC (C7) et Gr|LLZO|NMC (R5) (Figure 57). En outre, la température maximale atteinte par la cellule *Li*|LLZO|NMC (R7) n'a pas pu être mesurée car les TC de type K utilisés mesurent jusqu'à  $1\ 400\text{ °C}$ . En revanche, le godet composé majoritairement de fer a été fondu. Par conséquent, la température maximale atteint au moins  $1\ 500\text{ °C}$  (Figure 57). Les trois cellules avec l'électrode négative en graphite ont une température deux fois plus faible que celle obtenue avec une électrode négative en lithium-métal. Il peut donc être supposé que la réaction permettant d'atteindre la température maximale est uniquement due à la réaction entre l'électrode négative et l'oxygène libéré par l'électrode positive. La sûreté des cellules ne semble pas dépendre de leur électrolyte mais du

matériau de l'électrode négative à condition d'utiliser la même chimie d'électrode positive. Concernant la sécurité, le graphite lithié semble à privilégier par rapport au lithium-métal.

La pression maximale libérée lors de l'emballement thermique de la cellule LG-HG2 (C1) est de 46 bar (Figure 57). Pour les cellules Gr|NMC (C7) et Gr|LLZO|NMC (R5) elles sont de 36 et 26 bar (Figure 57). La suppression de l'électrolyte liquide et du séparateur polymère permet de diminuer entre 20 % et 45 % la pression maximale libérée lors de l'emballement thermique. Pour la cellule Li|LLZO|NMC (R7), la pression maximale est de 49 bar (Figure 57). Elle est similaire à celle de la cellule LG-HG2. D'un point de vu sécuritaire, une pression maximale faible est à favoriser. La cellule Gr|LLZO|NMC (R5) serait donc à privilégier en terme de sécurité.

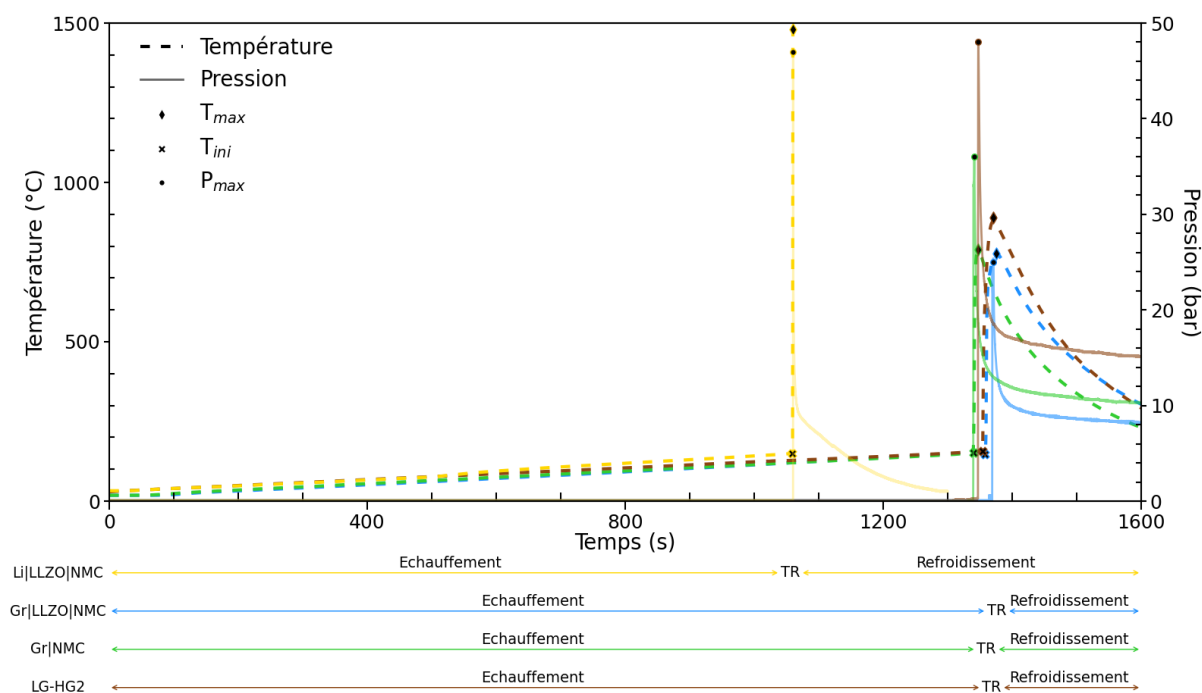


Figure 57 : Températures de surface et pressions mesurées lors de l'emballement thermique (TR) des cellules LG-HG2 (C1), Gr|NMC (C7), Gr|LLZO|NMC (R5) et Li|LLZO|NMC (R7).<sup>16,17</sup>

Le godet de la cellule LG-HG2 (C1) après l'emballement thermique n'a pas de dégâts visibles (Figure 58 – a). Pour les cellules Gr|NMC (C7) et Gr|LLZO|NMC (R5), le corps du godet n'a pas de dégâts visibles cependant, le pôle positive a été percé à plusieurs endroits pour la cellule Gr|LLZO|NMC (Figure 58 – c) et il a été éjecté en totalité pour la cellule Gr|NMC (Figure 58 – b). Enfin, le godet de la cellule Li|LLZO|NMC (R7) a été fondu lors de l'emballement thermique (Figure 58 – d). Seule une partie du godet a été retrouvée.

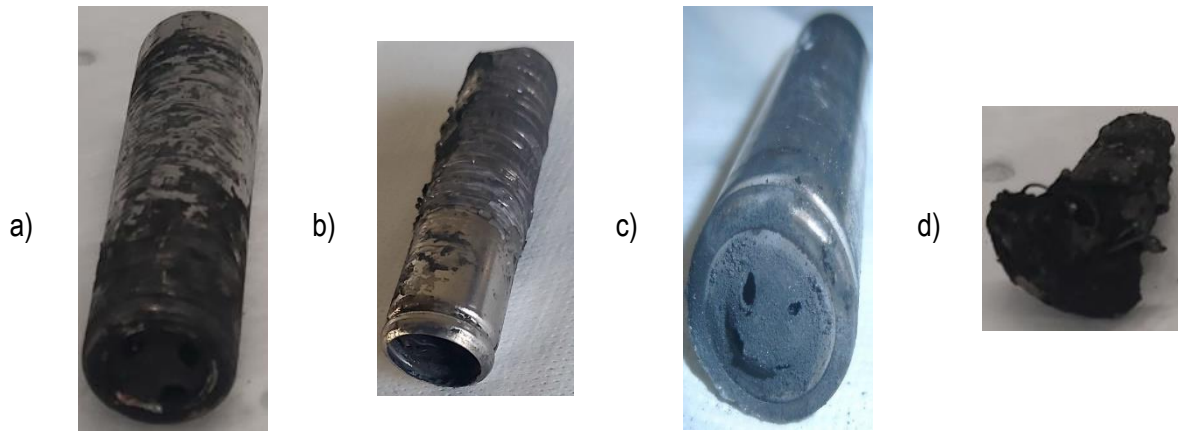


Figure 58 : Cellules après l'emballage thermique a) LG-HG2 (C1), b) Gr|NMC (C7), c) Gr|LLZO|NMC (R5) et d) Li|LLZO|NMC (R7).<sup>17</sup>

À partir des mesures effectuées lors des essais calorimétriques : la température de surface de la cellule et la pression à l'intérieur du calorimètre, la quantité de gaz et l'énergie libérées lors de l'emballage thermique et sa durée ont été déterminées.

Pour déterminer la quantité de gaz libérée lors de l'emballage thermique la loi des gaz parfaits a été appliquée (Eq. (10)) avec  $n$ (mol) la quantité de gaz,  $V_{cal}$ (m<sup>3</sup>) le volume du calorimètre,  $P_s$ (Pa) la pression à l'équilibre dans le calorimètre,  $T_s$ (K) la température à l'équilibre et  $R$ (J. K<sup>-1</sup>. mol<sup>-1</sup>) la constante des gaz parfaits.

$$n = \frac{P_s V_{cal}}{RT_s} \quad (10)$$

La durée de l'emballage thermique ( $d_{TR}$ ) a été déterminée à partir de la durée de la montée de pression car cette mesure est la plus précise. En outre, pour pallier l'incertitude de la mesure de pression, la durée prise en compte est celle entre 5 et 95 % de  $P_{max}$ .

L'énergie libérée lors de l'emballage  $E$  (kJ) a été déterminée à l'aide de l'équation (11) avec  $m_{cal}$ (kg) la masse du calorimètre,  $c_{p_{cal}}$ (kJ. kg<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>) la capacité spécifique du calorimètre,  $\Delta T_{cal}$ (K) la différence de température du calorimètre au cours du temps et  $E_{heating}$ (kJ) l'énergie fournie à la cellule avant qu'elle parte en emballage thermique.

$$E = m_{cal} c_{p_{cal}} \Delta T_{cal} - E_{heating} \quad (11)$$

Tous les cellules référencées dans le Tableau 3 ont été soumises à un abus thermique permettant de déterminer la moyenne et l'écart-type pour chaque cellule LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et Li|LLZO|NMC pour les grandeurs caractéristiques suivantes  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $n$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  (Tableau 4). Tous les résultats sont donnés Annexe 1. Une analyse statistique a également menée pour chaque grandeur caractéristique afin de déterminer si ces grandeurs sont similaires ou différentes pour chaque type de cellules (Figure 60).

Les températures d'initiation sont similaires pour les quatre types de cellules. Elles sont d'environ 150 °C (Figure 59 – a, Figure 60 – a et Tableau 4). Cela signifie que le mécanisme d'initiation de l'emballage thermique est le même pour les quatre types de cellules. Il pourrait s'agir de la déstabilisation de l'électrode positive de NMC811 libérant de l'oxygène.

Les températures maximales libérées lors de l'emballage thermique sont d'environ 800 °C pour les cellules LG-HG2, Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC (Figure 59 – a, Figure 60 – b et Tableau 4). En outre, la température maximale atteinte par la cellule *Li*|LLZO|NMC a été estimée à au moins 1 500 °C (Figure 59 – a et Tableau 4). Les trois types de cellules avec l'électrode négative en graphite ont une température deux fois plus faible que celle obtenue avec une électrode négative en lithium-métal. Il peut donc être supposé que la réaction permettant d'atteindre la température maximale est uniquement due à la réaction entre l'électrode négative et l'oxygène libéré par l'électrode positive. La sûreté des cellules ne semble pas dépendre de leur électrolyte mais du matériau de l'électrode négative. Le graphite lithié semble à privilégier par rapport au lithium-métal d'un point de vue sécuritaire.

La pression maximale libérée lors de l'emballage thermique de la cellule LG-HG2 est de 40 bar (Figure 60 – c et Tableau 4). Pour les cellules Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC elles sont de 29 et 25 bar (Figure 60 – c et Tableau 4). La suppression de l'électrolyte liquide et du séparateur polymère permet de diminuer entre 25 % et 40 % la pression maximale libérée lors de l'emballage thermique. Pour la cellule *Li*|LLZO|NMC, la pression maximale est de 56 bar. Elle est 30 % supérieure à celle de la cellule LG-HG2. D'un point de vue sécuritaire, une pression maximale faible est à favoriser. Les cellules à électrolyte solide avec une électrode négative en graphite seraient donc à privilégier en terme de sécurité.

Lors de l'emballage thermique des gaz sont libérés, ce qui augmente la pression à l'intérieur du calorimètre. La cellule LG-HG2 libère 250 mmol de gaz lors de l'emballage thermique (Figure 59 – b, Figure 60 – d et Tableau 4). Lorsque tous les composés gazeux : solvants organiques et séparateur polymère sont enlevés, les cellules à électrolyte solide Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC libèrent 190 mmol de gaz (Figure 59 – b, Figure 60 – d et Tableau 4). Par conséquent, il se pourrait que les solvants organiques et le séparateur libèrent 22 % des gaz générés lors de l'emballage thermique de la cellule LG-HG2. Pour la cellule *Li*|LLZO|NMC, l'électrode négative en graphite lithié a été remplacée par un feuillet de lithium métal. Cette cellule libère 35 mmol de gaz lors de l'emballage thermique (Figure 59 – b, Figure 60 – d et Tableau 4). Par conséquent, il se pourrait que la décomposition de l'électrode négative en graphite lithié et sa réaction avec  $O_2$  libère 82 % des gaz générés par les accumulateurs graphite à électrolyte solide. Les autres gaz libérés pourraient être liés à la dégradation de liants présents dans l'électrode positive ou dans l'électrolyte solide. Les gaz libérés issus d'une combustion partielle sont toxiques et pourraient entraîner une atmosphère explosive (ATEX). Cependant, la nature des gaz issus de l'emballage thermique des accumulateurs à électrolyte solide ne sont pas connus. Par conséquent, il est primordial de les connaître afin de pouvoir conclure sur la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide vis-à-vis de ce critère.

La cinétique d'un accumulateur à électrolyte liquide est de 452 ms (Figure 59 – b, Figure 60 – f et Tableau 4). Pour un accumulateur graphite à électrolyte solide elle est de 200 ms soit deux fois plus rapide que la cellule avec l'électrolyte liquide (Figure 59 – b, Figure 60 – f et Tableau 4). Pour la cellule lithium-métal à électrolyte solide, elle est de 4 ms soit 110 fois plus rapide que la cellule à électrolyte liquide et 50 fois plus rapide que la cellule graphite à électrolyte solide (Figure 59 – b, Figure 60 – f et Tableau 4). Il est préférable que l'emballage soit le plus long possible. Cela permet de libérer les gaz, les particules et l'énergie de manière graduelle et non de manière brutale ce qui pourrait permettre de diminuer le risque de propagation de l'emballage thermique d'une cellule à une autre. Par conséquent, la cellule la plus sûre vis-à-vis de ce critère semblerait être la cellule à électrolyte liquide, la LG-HG2.

L'énergie libérée par la cellule LG-HG2 est de 77 kJ (Figure 60 – e et Tableau 4). Pour les cellules à électrolyte solide Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC, l'énergie libérée est de 70 kJ (Figure 60 – e et Tableau 4). Par conséquent, la suppression des composés organiques : solvants et séparateur polymère a permis de diminuer l'énergie libérée. De ce point de vu les accumulateurs graphite à électrolyte solide serait plus sécuritaire. En revanche, l'énergie libérée par la cellule Li|LLZO|NMC est de 82 kJ (Figure 60 – e et Tableau 4). Elle est similaire à celle de la cellule LG-HG2. Cela pourrait être lié au fait que la réaction entre l'oxygène libéré de l'électrode positive et le lithium-métal est très énergétique ( $\Delta H = 16 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ).<sup>291</sup> Contrairement à la réaction entre la graphite lithié et l'oxygène qui est moins énergétique ( $\Delta H = 1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ).<sup>292</sup> Concernant la sécurité, la cellule graphite à électrolyte solide serait à privilégier.

La Figure 60 montre que pour les grandeurs caractéristiques  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $n$ ,  $E$  et  $d_{TR}$ , les cellules Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC ont leurs gaussiennes qui se recouvrent. En outre, pour la grandeur caractéristique  $P_{max}$  la gaussienne de chaque cellule se chevauchent. Par conséquent, d'un point de vu statistique ces deux cellules ont des grandeurs caractéristiques similaires. Cela signifie que la présence de l'électrolyte solide LLZO n'influence pas l'emballlement thermique d'un accumulateur à électrolyte solide. Cet électrolyte peut par conséquent être considéré comme inerte thermiquement lors de l'emballlement thermique.

Les essais de calorimétrie ont montré que tous ces accumulateurs peuvent partir en emballlement thermique. En conséquent, aucun d'entre eux n'est totalement sûr. Ces accumulateurs sont plus ou moins sûrs en fonction des critères étudiés :  $T_{max}$ ,  $d_{TR}$  ou  $n$ . Cela signifie donc que leurs risques sont différents et que la conception des éléments de sécurité l'est aussi. Après les essais de calorimétrie, leurs emballlements thermiques ont été observés par radiographie aux rayons X.

Tableau 4 : Paramètres de l'emballlement thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $n_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour les cellules LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et Li|LLZO|NMC.<sup>16,17</sup> Tous les résultats des abus thermiques sont disponibles en Annexe 1.

Cellule	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$n$ (mmol)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
LG-HG2	152 ± 15	781 ± 124	40 ± 9	245 ± 37	77 ± 4	452 ± 170
Gr NMC	145 ± 9	763 ± 192	29 ± 6	188 ± 22	72 ± 3	212 ± 53
Gr LLZO NMC	145 ± 8	727 ± 192	25 ± 3	189 ± 28	70 ± 3	173 ± 48
Li LLZO NMC	152 ± 15	> 1 500	56 ± 12	35 ± 5	82	4 ± 2

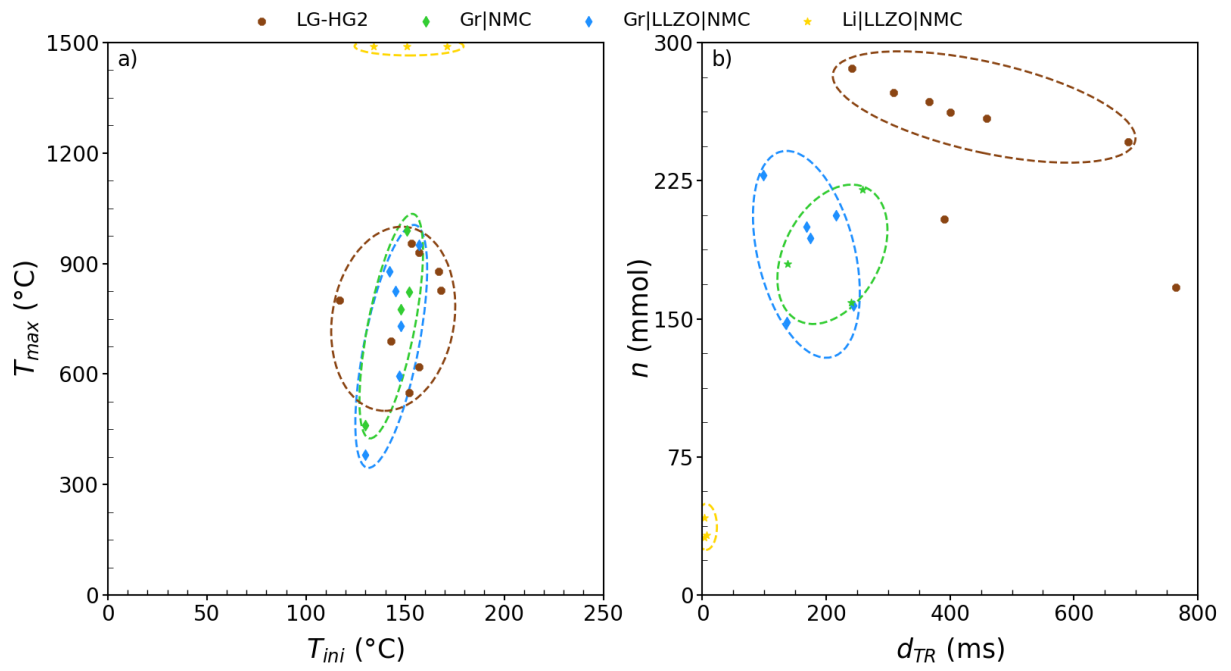


Figure 59 : Pour les cellules LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et Li|LLZO|NMC a)  $T_{max}$  en fonction de  $T_{ini}$  et b)  $n$  en fonction de  $d_{TR}$ .<sup>16,17</sup>

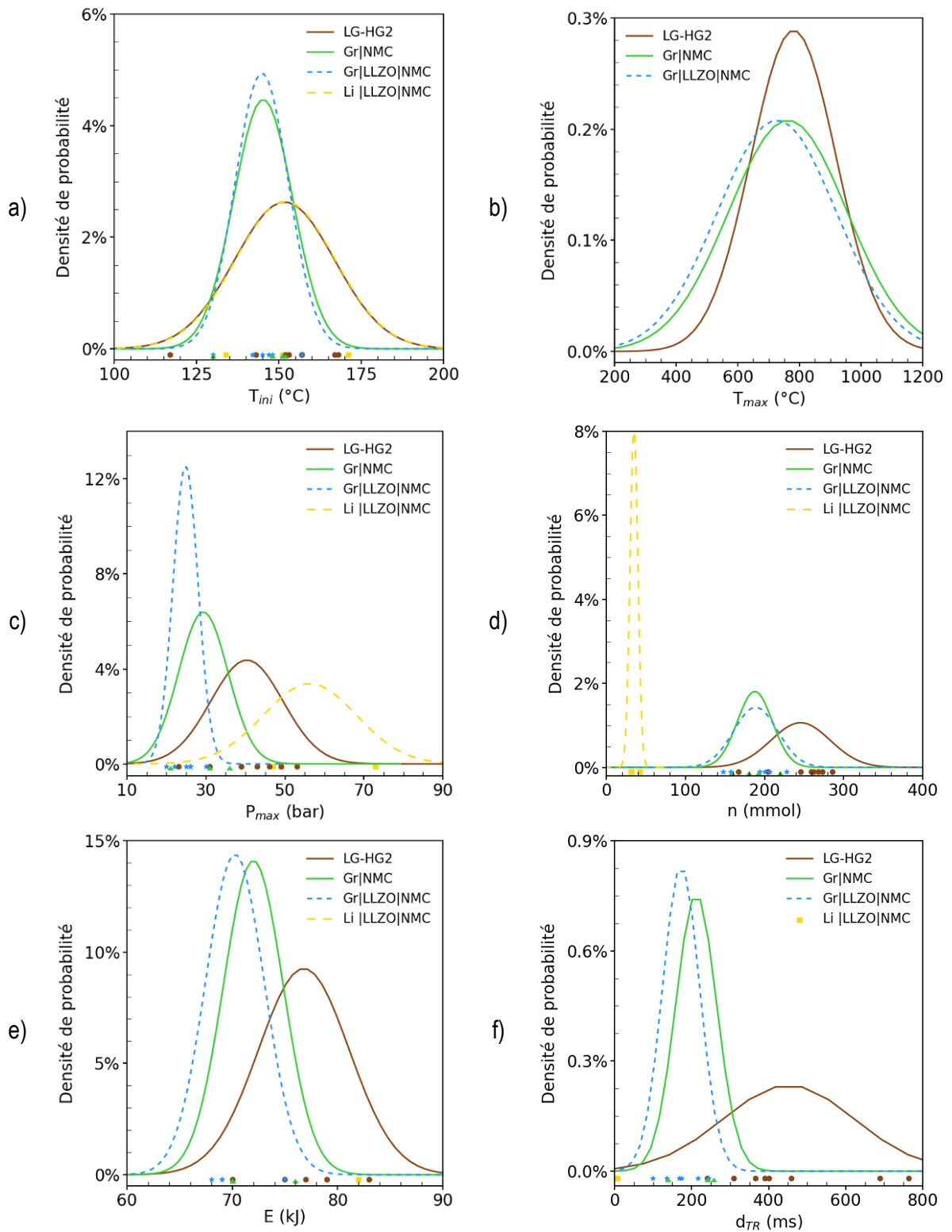


Figure 60 : Analyse statistique pour les cellules LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et Li|LLZO|NMC et pour les grandeurs caractéristiques a)  $T_{ini}$ , b)  $T_{max}$ , c)  $P_{max}$ , d)  $n$ , e)  $E$  et f)  $d_{TR}$ .

## 2.3 Radiographie

Lors de la phase de l'emballage thermique, la pression dans le calorimètre et la température de peau de la cellule atteignent leurs maximums respectifs. L'évolution de la structure interne peut être observée par radiographie aux rayons X pendant l'emballage thermique.

La Figure 61 permet de visualiser l'état des cellules au moment de l'initiation ( $t_{ini}$ ) et après l'emballage thermique.<sup>16,17</sup> Pour les cellules avant l'emballage thermique la structure interne de la cellule est composée de plusieurs couches d'assemblage électrochimique. Ces couches sont composées de Gr-Si + PE + NMC811 pour la cellule LG-HG2 (R1) (Figure 61 – a), de Gr-Si + NMC811 pour la cellule Gr|NMC (R4) (Figure 61 – b), de Gr-Si + LLZO + NMC811 pour la cellule Gr|LLZO|NMC (R5) (Figure 61 – c) et de Li + LLZO + NMC811 pour la cellule Li|LLZO|NMC (R7) (Figure 61 – d). Après l'emballage thermique, les couches d'assemblage électrochimique ont été consommées et expulsées pour les quatre types de cellules. Pour la cellule LG-HG2, son godet est intact à la fin de l'emballage thermique (Figure 61 – e). Contrairement aux cellules Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC, où le pôle positif a été arraché du corps du godet respectivement en totalité (Figure 61 – f) et partiellement (Figure 61 – g). Enfin pour la cellule Li|LLZO|NMC, le godet a été consommé. Seules des gouttes sont visibles et pourraient correspondre à des amas de matériaux (Figure 61 – h). L'état des cellules après l'emballage thermique observée par radiographie (Figure 61) et à l'œil nu (Figure 58) sont similaires.<sup>16,17</sup>

Après avoir comparé l'état des cellules avant et après l'emballage thermique, l'évolution de leur structure interne lors de leur emballage thermique respectif va être décrit. L'évolution de la structure lors de l'emballage thermique de la cellule LG-HG2 (R1) se déroule en six étapes. Tout d'abord, à  $t_{ini+163\text{ ms}}$  les premières particules ont été éjectées (Figure 62 – a). Puis, les particules de matière ont été libérées de manière successive à  $t_{ini+219\text{ ms}}$ ,  $t_{ini+307\text{ ms}}$  et  $t_{ini+363\text{ ms}}$  (Figure 62 – b à d). À la suite de ces trois éjections, la brasure en étain reliant le fil de tension au pôle positif a fondu à  $t_{ini+371\text{ ms}}$  (Figure 62 – e). Enfin, une quatrième éjection de particules a eu lieu à  $t_{ini+444\text{ ms}}$  pour évacuer les dernières particules (Figure 62 – f).<sup>16</sup> L'emballage thermique de cette cellule peut être observée en suivant ce lien : [Emballage thermique de la cellule LG-HG2 \(R1\)](#).

Pour la cellule Gr|NMC (R4), l'évolution interne de la structure se déroule en quatre étapes. À partir de  $t_{ini+26\text{ ms}}$  les couches d'assemblage électrochimiques se déplacent vers le pôle positif (Figure 63 – a et b). Ensuite à  $t_{ini+44\text{ ms}}$ , ces couches poussent sur l'évent et ce dernier s'ouvre (Figure 63 – c). À  $t_{ini+55\text{ ms}}$ , les couches d'assemblage électrochimique font pression sur le pôle positif (Figure 63 – d). À la suite de cette pression, le pôle positif a été arraché. Enfin dès  $t_{ini+57\text{ ms}}$ , les couches d'assemblage électrochimique ont été expulsées du godet et consommées (Figure 63 – e et f).

Pour la cellule Gr|LLZO|NMC (R5), l'évolution interne de sa structure se déroule en cinq étapes. Tout d'abord, à  $t_{ini+40\text{ ms}}$  les électrodes se délaminent au centre du bobineau (Figure 64 – a). Puis, les 1<sup>ère</sup> particules ont été éjectées de la cellule à  $t_{ini+80\text{ ms}}$  (Figure 64 – b). À  $t_{ini+110\text{ ms}}$ , les électrodes se déplacent vers le pôle positif de la cellule (Figure 64 – c). Ensuite, les couches d'assemblage électrochimique sont éjectées du godet à partir de  $t_{ini+190\text{ ms}}$  (Figure 64 – d et e) jusqu'à ce que le pôle positif s'ouvre à  $t_{ini+424\text{ ms}}$  (Figure 64 – f).<sup>16</sup> Cet emballage thermique peut être observée en suivant ce lien : [Emballage thermique de la cellule Gr|NMC|LLZO \(R5\)](#).



Enfin, l'évolution de la structure interne de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  (R7) se déroule en quatre étapes. Tout d'abord, à  $t_{ini+5\text{ ms}}$  le bobineau s'avance vers le pôle positif et le lithium-métal se dilate par conséquent l'électrode positive se déplace verticalement (Figure 65 – a). Puis, à  $t_{ini+9\text{ ms}}$  le bobineau continue de se déplacer vers le pôle positif et les premières particules ont été éjectées de la cellule (Figure 65 – b). Ensuite, le pôle positif est arraché du godet alors même que les couches d'assemblage électrochimique sont encore présentes dans le godet à  $t_{ini+13\text{ ms}}$  (Figure 65 – c et d). Enfin, à partir de  $t_{ini+15\text{ ms}}$  les couches d'assemblage électrochimique réagissent jusqu'à consommer le godet et former des gouttelettes (Figure 65 – e et f).<sup>17</sup> L'emballement thermique de cette cellule peut être observée en suivant ce lien : [Emballement thermique de la cellule  \$Li|LLZO|NMC\$  \(R7\)](#).

L'évolution interne de la structure des cellules à électrolyte liquide et à électrolyte solide a été résumée sous forme de schémas Figure 66. La cellule LG–HG2 éjecte les particules de son godet en quatre vagues (Figure 66 – a). Contrairement, aux cellules à électrolyte solide qui éjectent la majorité de leurs particules en une vague d'éjection unique. La durée de cette étape varie en fonction des cellules. Elle est respectivement de 250, 50 et 5 ms pour les cellules  $Gr|LLZO|NMC$ ,  $Gr|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$  (Figure 66 – c, b et d). D'un point de vue sécuritaire la cellule LG–HG2 semblerait être la plus sûre car seule une partie de ces matériaux réagissent à chaque vague d'éjection et ces vagues respectives durent au moins 50 ms chacune. L'intégralité du godet de la cellule LG–HG2 est intact à la fin de l'emballement thermique. Pour les cellules graphite à électrolyte solide, une partie ou la totalité du pôle positif a été arrachée. Enfin, pour les cellules lithium-métal à électrolyte solide l'intégralité du godet a fondu et réagi avec les matériaux actifs de la cellule. De ce point de vue, la cellule LG–HG2 semblerait être la plus sûre. Cela pourrait aussi signifier que les godets utilisés pour les cellules à électrolyte liquide ne sont pas adaptés pour les cellules à électrolyte solide.

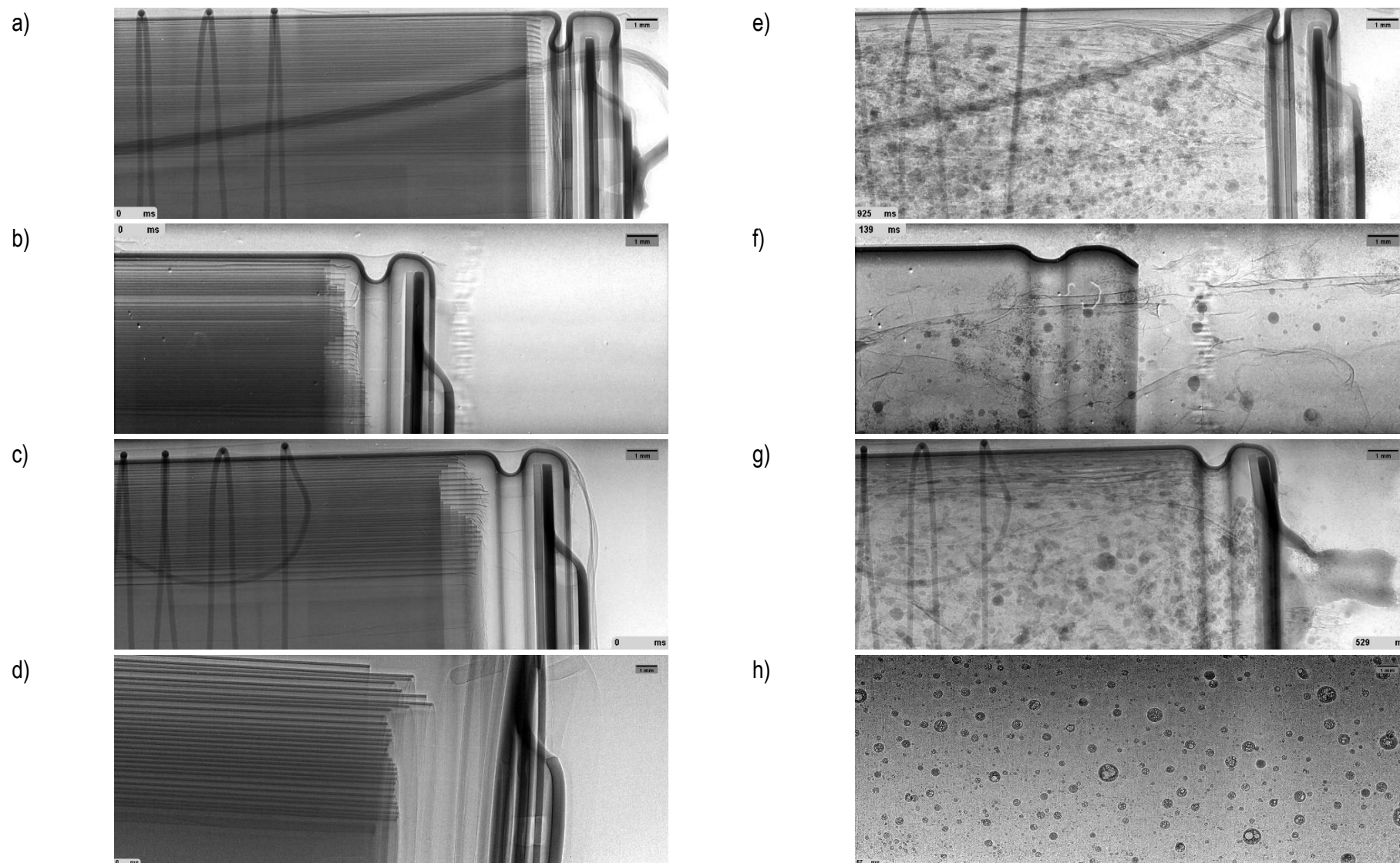


Figure 61 : Radiographies des cellules au moment de l'initiation de l'emballage thermique a) LG-HG2 (R1), b) Gr|NMC (R4), c) Gr|LLZO|NMC (R5) et d) *Li*|LLZO|NMC (R7). Radiographies après l'emballage thermique e) LG-HG2 (R1), f) Gr|NMC (R4), g) Gr|LLZO|NMC (R5) et h) *Li*|LLZO|NMC (R7).<sup>16,17</sup>

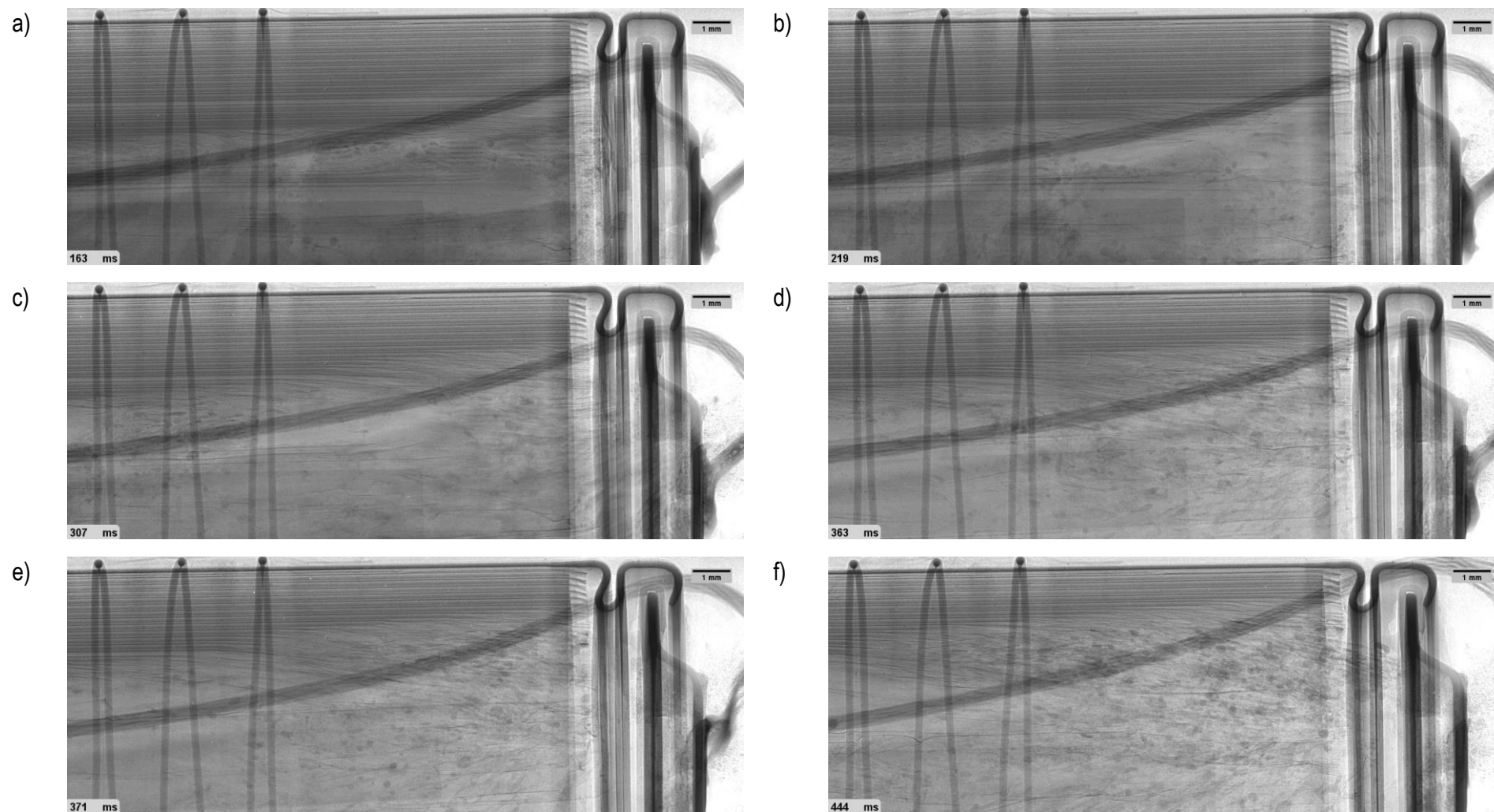


Figure 62 : Évolution de la structure interne de la cellule LG-HG2 (R1) au cours de l'emballage thermique. a) 1<sup>ère</sup> particules éjectées de la cellule, b) 1<sup>ère</sup> éjection de particules, c) 2<sup>ème</sup> éjection de particules, d) 3<sup>ème</sup> éjection de particules, e) brasure en étain fond et le fil de mesure de tension se décolle du pôle positif et f) 4<sup>ème</sup> éjection de particules.<sup>16</sup> Le trait noir représente une longueur de 1 mm. Vidéo complète disponible en suivant ce lien : [Emballage thermique de la cellule LG-HG2 \(R1\)](#).<sup>16</sup>

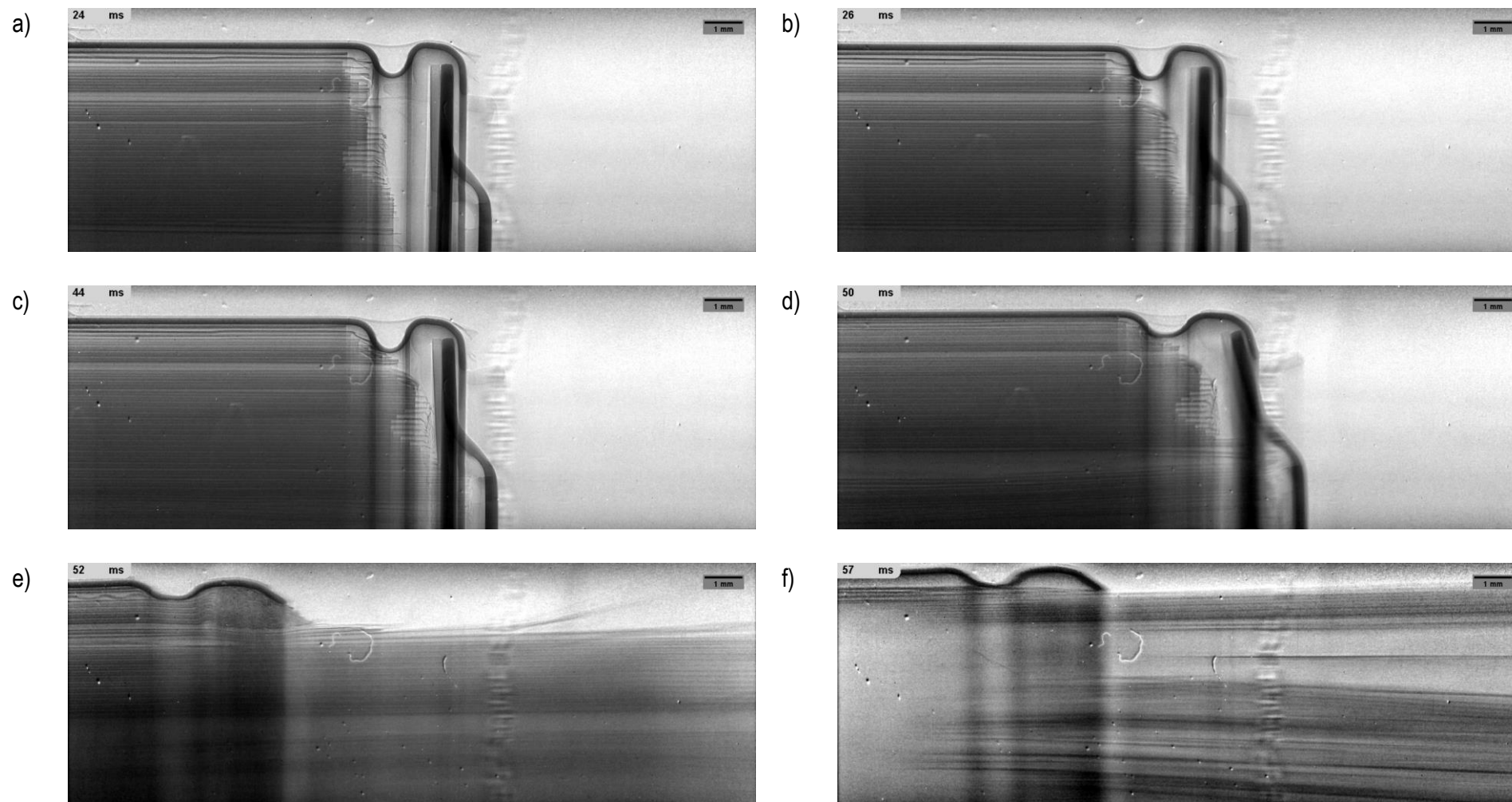


Figure 63 :  volution de la structure interne de la cellule Gr|NMC (R4) au cours de l'emballage thermique. a et b) les couches d'assemblage électrochimique se déplacent vers le pôle positif, c) ouverture de l'évent, d) les couches d'assemblages électrochimiques poussent contre le pôle positif avant de l'arracher, e et f) expulsion des couches électrochimiques de la cellule. Le trait noir représente une longueur de 1 mm.

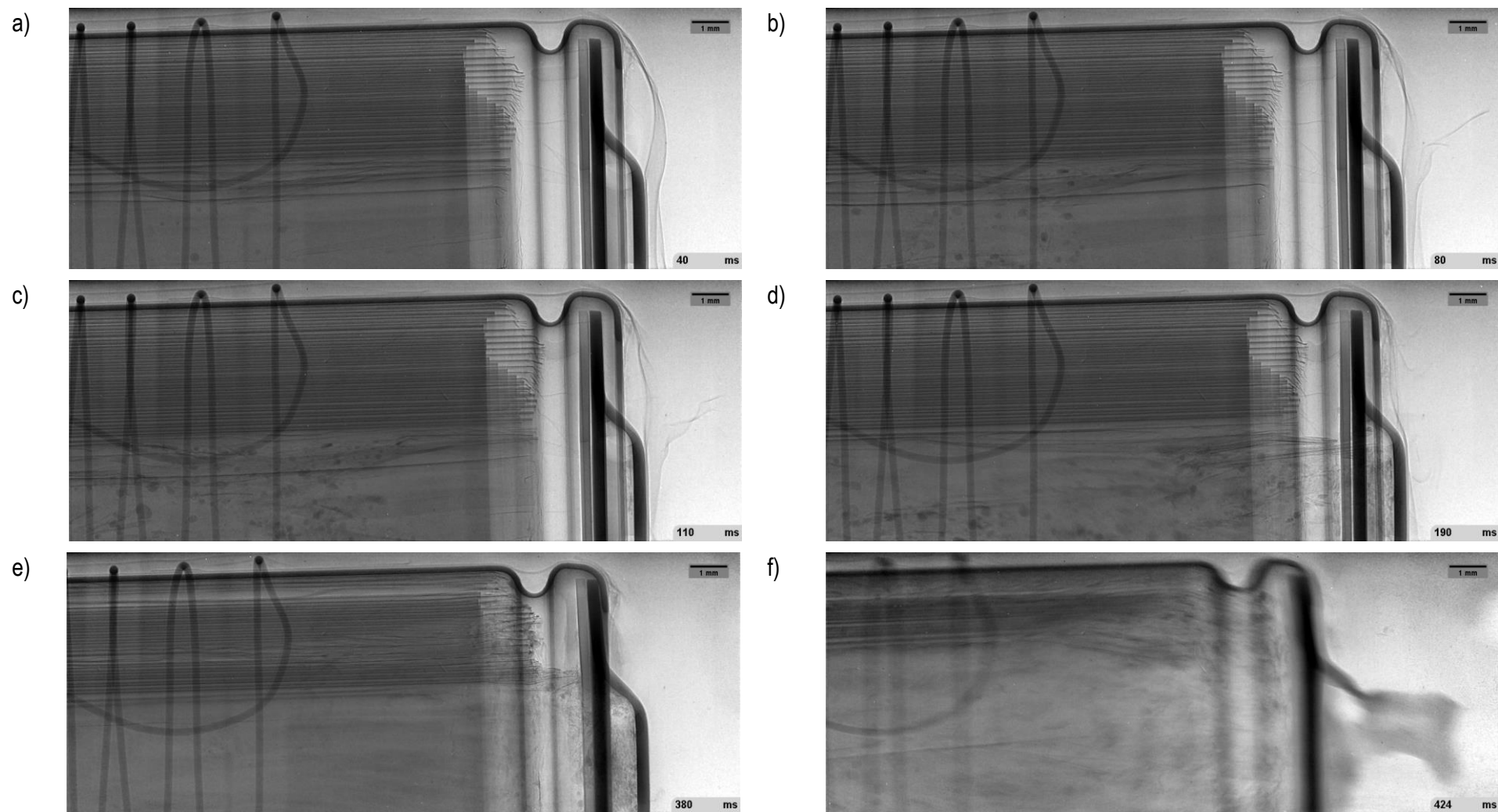


Figure 64 : Évolution de la structure interne de la cellule Gr|LLZO|NMC (R5) au cours de l'emballage thermique. a) délamination des électrodes au centre de la cellule, b) 1<sup>ère</sup> particules éjectées de la cellule, c) bobineau se déplace vers le pôle positif, d et e) éjection continue de particules et f) une partie du pôle positif est déchirée.<sup>16</sup> Le trait noir représente une longueur de 1 mm. Vidéo complète disponible en suivant ce lien : [Emballage thermique de la cellule Gr|LLZO|NMC \(R5\)](#).<sup>16</sup>

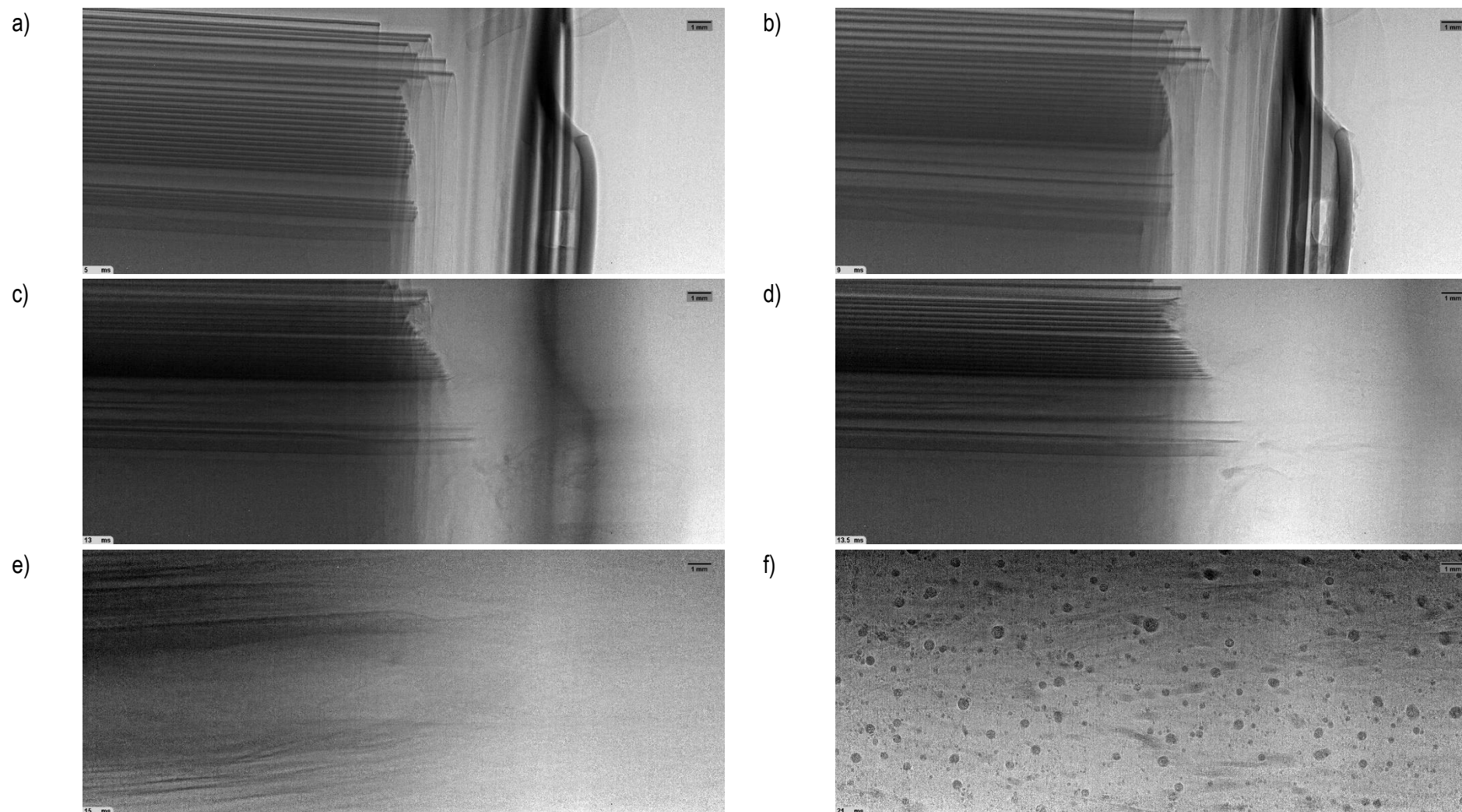


Figure 65 : Évolution de la structure interne de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  (R7) au cours de l'emballage thermique. a) l'électrode de lithium-métal se dilate et l'électrode de NMC bougent vers le centre de la cellule, b) le bobineau se déplace vers le pôle positif et les premières particules sont éjectées, c et d) le pôle positif de la cellule est arraché du godet, e) éjection des couches d'assemblage électrochimique et f) formation de gouttelettes.<sup>17</sup> Le trait noir représente une longueur de 1 mm. Vidéo complète disponible en suivant ce lien : [Emballage thermique de la cellule Li|LLZO|NMC \(R7\)](#).<sup>17</sup>

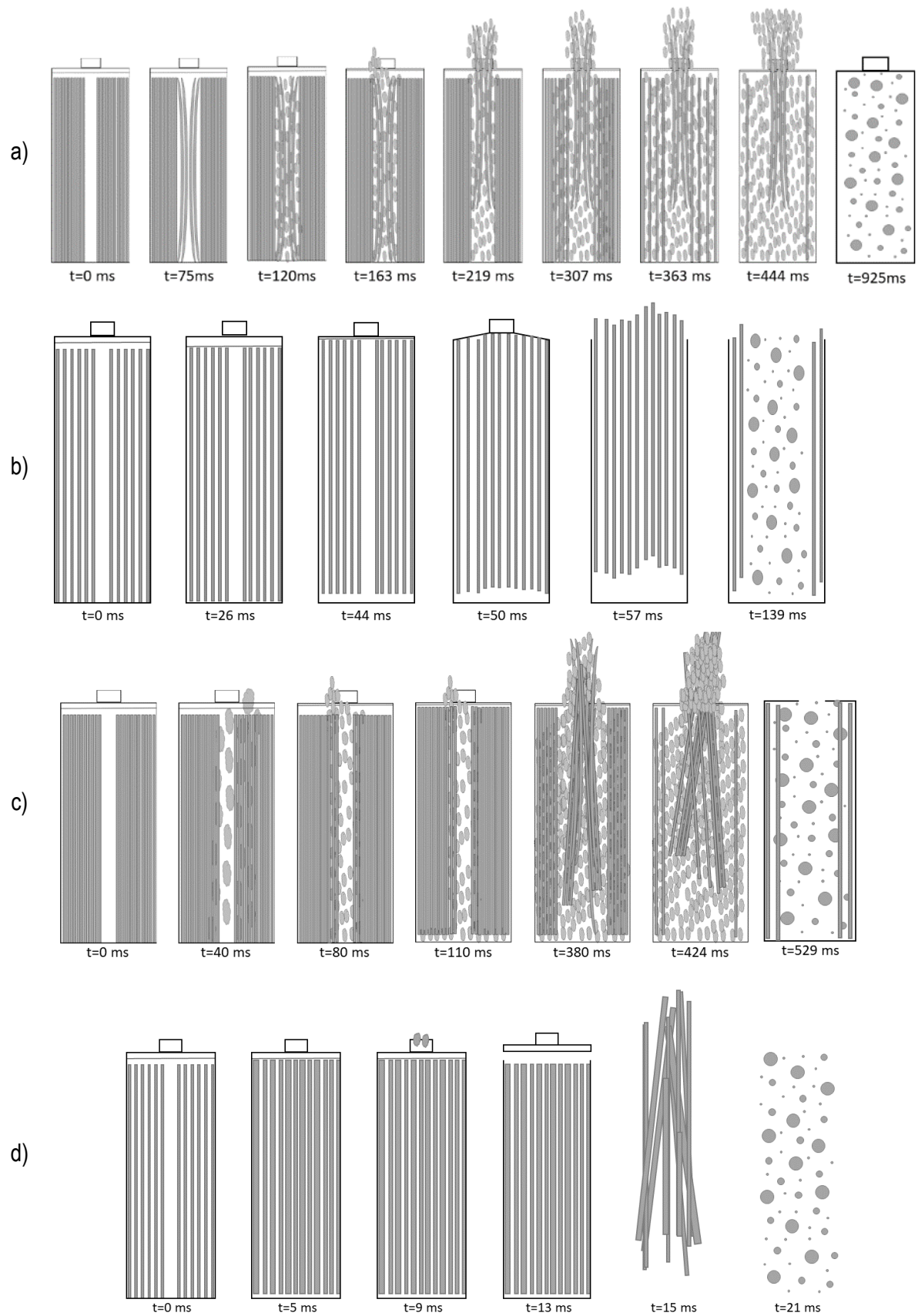


Figure 66 : Dessins de l'évolution de la structure interne lors de l'emballement thermique des cellules a) LG-HG2 (R1), b) Gr|NMC (R4), c) Gr|LLZO|NMC (R5) et d) Li|LLZO|NMC (R7).<sup>16,17</sup>

La structure interne de chaque cellule a une évolution différente en fonction de sa composition. La cellule la plus sûre semble être la cellule LG-HG2. Par la suite, les essais de calorimétrie et de radiographie ont été comparés afin d'analyser de manière quantitative leurs emballements thermiques.

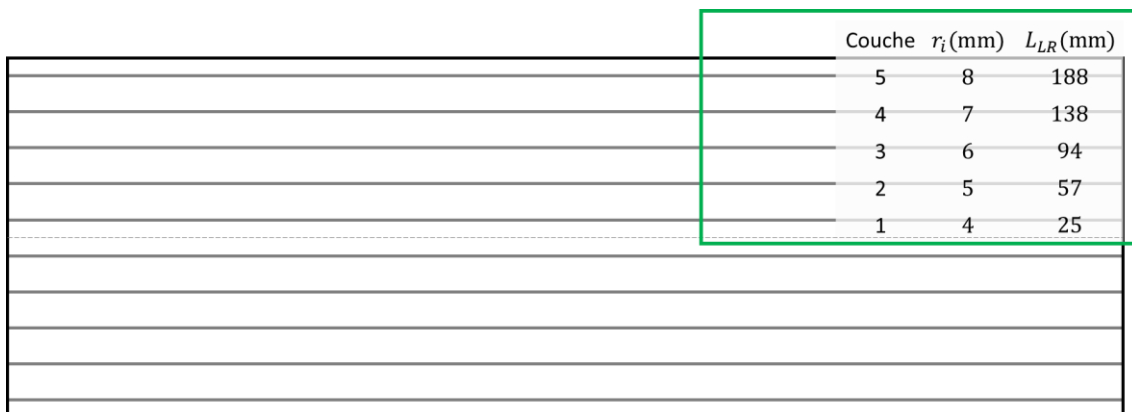
## 2.4 Analyses quantitatives

Lors de l'emballement thermiques des cellules observées par radiographie aux rayons X, il a été possible de voir les couches d'assemblages électrochimiques réagir de manière graduelle ou simultanées. Comme montré Figure 53, seule une partie de la cellule a pu être observée lors de l'emballement thermique. Afin de déterminer la quantité de matière qui a réagi lors de l'emballement thermique, il a été supposé que la réaction est symétrique dans tout le volume de la cellule. La quantité de matière qui a réagi ( $rm$ ) au cours du temps, avec  $L_{tot}$  (m) la longueur totale de l'électrode,  $L_{LR}$  (m) la longueur de l'électrode ayant réagi (Eq.(12)).<sup>16</sup>

$$rm = \frac{L_{LR}}{L_{tot}} \quad (12)$$

Pour déterminer  $L_{LR}$  (m), il faut connaître le nombre de couche  $j$  ayant réagi et  $r_i$  (m) le rayon de la couche  $i$  (Eq.(13)). Par exemple, la cellule présentée Figure 67 est composée de 5 couches ce qui correspond à une longueur totale de l'électrode,  $L_{tot}$  (m) de 188 mm. Par exemple, lorsque les trois premières couches ont réagi. Cela signifie que la longueur totale de l'électrode est de 94 mm. Par conséquent, la quantité de matière ayant réagi est de 50 %.

$$L_{LR} = \sum_{i=1}^j 2\pi r_i \quad (13)$$



Couche	$r_i$ (mm)	$L_{LR}$ (mm)
5	8	188
4	7	138
3	6	94
2	5	57
1	4	25

Figure 67 : Cellule observée par radiographie lors de l'emballement thermique, le rectangle vert représente la partie de la cellule observée.

   $t_{ini}$ , lorsque aucune électrode n'a réagi, la longueur totale des électrodes  $L_{tot}$  est de 911 mm pour les cellules LG-HG2 (R1) et  $Li|LLZO|NMC$  (R7) et de 847 mm pour les cellules  $Gr|NMC$  (R4) et  $Gr|LLZO|NMC$  (R5). Pour la cellule LG-HG2, 71 et 289 mm de longueur d'électrode ont été consommées à  $t_{ini+163ms}$  et à  $t_{ini+325ms}$ .   ces temps respectifs, 8 et 32 % en volume de la matière a été consommée. Pour la cellule  $Gr|LLZO|NMC$ , 97 et 636 mm de longueur d'électrode ont été



consommée à  $t_{ini+190\text{ ms}}$  et à  $t_{ini+390\text{ ms}}$ . À ces temps respectifs, 12 et 81 % en volume de la matière a été consommée.

À partir de la pression,  $P$  (Pa) mesurée à l'intérieur du calorimètre, il est possible de déterminer le volume de gaz libéré,  $V$  ( $\text{m}^3$ ) lors de l'emballement thermique de chaque cellule, avec  $V_{cal}$  ( $\text{m}^3$ ) le volume du calorimètre et  $P_{atm}$  (Pa) la pression atmosphérique (Eq.(14)).<sup>16</sup> Ensuite, le débit volumique,  $\dot{V}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ) a été calculé à partir de la variation de volume  $\Delta V$  ( $\text{m}^3$ ) pendant une période de temps  $\Delta t$  (s) (Eq.(15)).<sup>16</sup> Toutes les courbes de  $\dot{V}$  ont été lissées en utilisant la fonction « lowess » de python. Les courbes sans lissage sont disponibles Annexe 2 .

$$V = V_{cal} \frac{P}{P_{atm}} \quad (14)$$

$$\dot{V} = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (15)$$

La Figure 68 montre que le volume de gaz libéré par la cellule et déterminé à partir des analyses calorimétriques était proportionnel à la quantité de matière ayant réagi, déterminée à partir des radiographies aux rayons X. Le couplage des méthodes de calorimétrie et de radiographie confirme le lien de proportionnalité entre la quantité de matière ayant réagi et le volume de gaz libéré. Pour les cellules Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et Li|LLZO|NMC les radiographies ont montré que ces cellules éjectent leurs couches d'assemblage électrochimique en une fois (Figure 66). En outre, toutes ces cellules présentent un unique pic de débit volumique (Figure 68). Il semblerait que l'analyse du débit volumique d'une cellule permette de déterminer en combien de fois les couches d'assemblage électrochimique ont été éjectées. Pour la cellule LG-HG2, le débit volumique présente quatre pics caractéristiques (Figure 68 – a) et par radiographie, quatre vagues d'éjection des couches d'assemblage électrochimiques ont été observées (Figure 66 – a). Les pics sont représentées par un point noir sur la Figure 66 – a. Il semblerait que chaque éjection de gaz, de poussière et de particules observée par radiographie corresponde à un pic caractéristique du débit volumique.

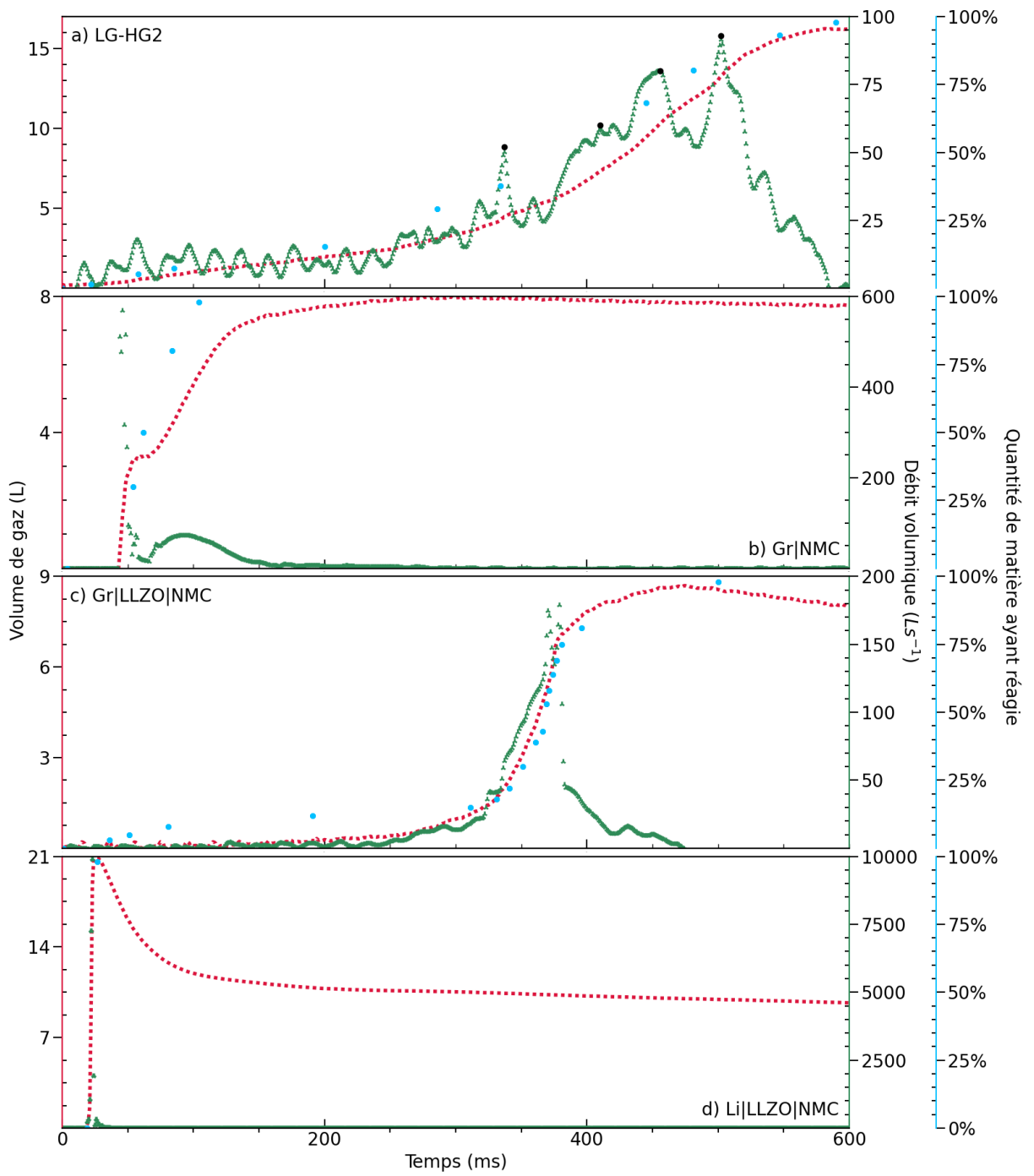


Figure 68 : Volume de gaz (L), débit volumique (L. s<sup>-1</sup>) et quantité de matière ayant réagi pour les cellules a) LG-HG2, b) Gr|NMC, c) Gr|LLZO|NMC et d) Li|LLZO|NMC. <sup>16,17</sup>

## 3. Conclusion

Les méthodes de calorimétrie et de radiographie ont permis de déterminer les grandeurs caractéristiques de l'emballlement thermique de cellules à électrolyte liquide et à électrolyte solide ainsi que de visualiser l'évolution de leurs structures internes.

Une méthodologie a été développée pour fabriquer des cellules à électrolyte solide. Cette méthodologie permet de fabriquer des cellules représentatives de cellules à électrolyte solide chargées à SOC 100 %. Il a été montré que l'électrolyte LLZO est inerte vis-à-vis de la réaction de l'emballlement thermique car les accumulateurs Gr|NMC et Gr|LLZO|NMC ont leurs grandeurs caractéristiques de l'emballlement thermique similaires. Par la suite, trois types de cellules ont été comparées : la cellule à électrolyte liquide (LG-HG2), la cellule graphite à électrolyte solide (Gr|LLZO|NMC) et la cellule lithium-métal à électrolyte solide (Li|LLZO|NMC).

Leurs températures d'initiation sont d'environ 150 °C. Cela signifie que le mécanisme d'initiation de l'emballlement thermique est le même pour ces cellules. Comme leur unique point commun est l'électrode positive de NMC811, alors il se pourrait que le mécanisme déclenchant l'emballlement thermique soit la déstabilisation de l'électrode positive de NMC811 libérant de l'oxygène. Les températures maximales atteintes par les cellules LG-HG2 et Gr|LLZO|NMC sont de 750 °C. Elle est d'au moins 1 500 °C pour la cellule Li|LLZO|NMC. Les cellules avec une électrode négative en graphite ont une température deux fois plus faible que celle obtenue avec une électrode négative en lithium-métal. La réaction permettant d'atteindre la température maximale pourrait être celle entre l'électrode négative et l'oxygène libéré par l'électrode positive.

Les quantités de gaz libérées par les cellules LG-HG2 et Gr|LLZO|NMC sont de 245 et 190 mmol. Remplacer l'électrolyte liquide et le séparateur polymère par un électrolyte solide de LLZO permet de générer 55 mmol de gaz en moins soit 22 %. Cela signifierait que 22 % des gaz générés par la cellule LG-HG2 proviendraient de l'évaporation de son électrolyte liquide et de la sublimation de son séparateur polymère. La cellule Li|LLZO|NMC génère 35 mmol de gaz soit 155 mmol de moins qu'avec la cellule Gr|LLZO|NMC. Remplacer l'électrode négative de graphite lithié par une électrode négative de lithium-métal permettrait de générer 82 % gaz en moins. Pour la cellule LG-HG2, cela pourrait signifier 63 % des émissions de gaz de cet accumulateur proviendrait de la réaction entre le graphite lithié et l'oxygène. Enfin, 15 % des gaz pourraient être liés à la dégradation de liants présents dans l'électrode positive ou l'électrolyte solide. Les gaz libérés sont toxiques et pourraient entraîner une atmosphère explosive (ATEX). Par conséquent, limiter les composés organiques et remplacer l'électrode graphite pourraient optimiser la sécurité des accumulateurs. Cependant, la nature des gaz issus de l'emballlement thermique des accumulateurs à électrolyte solide ne sont pas connus. Par conséquent, il est primordial de les connaître afin de pouvoir conclure sur la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide vis-à-vis de ce critère.

La durée de l'emballlement thermique des cellules LG-HG2, Gr|LLZO|NMC et Li|LLZO|NMC sont de 452, 200 et 4 ms. Il est préférable que l'emballlement soit le plus long possible. Cela permet de libérer les gaz, les particules et l'énergie de manière graduelle et non de manière brutale ce qui pourrait permettre de diminuer le risque de propagation de l'emballlement thermique d'une cellule à une autre. La présence d'une électrode graphite et/ou d'un électrolyte liquide permettrait d'augmenter la durée de

## Conclusion

---

l'emballement thermique et ainsi améliorer la sécurité des accumulateurs. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre les quantités de gaz libérées et la durée de l'emballement thermique en choisissant au mieux l'électrode négative ainsi que la quantité et la composition des composés organiques : électrolyte liquide et séparateur polymère présents dans l'accumulateur.

L'énergie libérée par la cellule LG-HG2 et la cellule  $Li|LLZO|NMC$  est d'environ 80 kJ. Contrairement, à la cellule  $Gr|LLZO|NMC$  qui libère une énergie de 70 kJ. La différence d'énergie libérée entre les cellules LG-HG2 et  $Gr|LLZO|NMC$  est certainement due à l'absence de l'électrolyte liquide, du séparateur polymère, du sel  $LiPF_6$  ou de la SEI. En revanche, la différence d'énergie libérée entre la cellule  $Li|LLZO|NMC$  et  $Gr|LLZO|NMC$  est probablement due à la réaction entre l'oxygène et l'électrode négative. La réaction entre le lithium-métal et l'oxygène est plus exothermique que la réaction entre le graphite lithié et l'oxygène. Leurs enthalpies respectives sont  $\Delta H = 16 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$  et  $\Delta H = 1 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ .<sup>291,292</sup>

Une corrélation a pu être établie entre la quantité de matière ayant réagi et le volume de gaz libéré lors de l'emballement thermique d'un accumulateur à électrolyte liquide et à électrolyte solide. En outre, un lien qualitatif a été établi entre les éjection de gaz, de poussières ou de particules avec les pics de débit volumique déterminés à partir des données de pression. Il semblerait que c'est la première fois que ces liens aient été établis. Ces corrélations pourraient permettre d'optimiser la conception du godet de la cellule et de l'évent afin de limiter le risque d'obstruction des cellules.

Pour conclure, ce chapitre a permis de montrer que les accumulateurs à électrolyte solide ne sont pas totalement sûrs. Par conséquent, leur sécurité doit continuer à être remise en question. À l'avenir, grâce à la méthodologie proposée, il devrait être possible de guider le développement de nouvelles technologies d'accumulateurs, en évaluant dès le début de la conception la sécurité de la cellule par la chaleur et les gaz libérés en fonction de sa composition et de son format.

Dans ce chapitre, il a été montré que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  avait un comportement très différent des autres cellules testées. Elle a notamment une vitesse de réaction extrêmement rapide de 4 ms et une température maximale au moins deux fois supérieures aux autres cellules testées. En outre, il ne reste que des morceaux de son godet à la fin de son emballement thermique. Ces comportements singuliers pourraient être occasionnés par la génération d'une onde de surpression aérienne. Le prochain chapitre a pour objectif d'investiguer cette hypothèse et de mieux comprendre le comportement singulier de cette cellule.

# Annexes

Les résultats des différents essais abusifs seront présentés Annexe 1. La méthode utilisée pour lisser les courbes de volume et de débit volumique sera présentée Annexe 2.

## Annexe 1 – Résultats essais abusifs

Tableau 5 : Grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $n$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour les différents essais effectués sur la cellules LG-HG2. Les essais C1 à C5 ont été effectués dans le calorimètre et permettent de calculer  $E$ . Contrairement aux essais R1 à R3 qui ont été effectués lors d'essais à l'ESRF.

LG-HG2	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$n$ (mmol)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
C1	168	827	46	268	77	366
C2	143	689	39	262	75	400
C3	157	930	53	286	83	241
C4	167	878	49	273	79	309
C5	153	955	39	204	70	390
R1	117	800	43	259	–	459
R2	157	620	23	167	–	764
R3	152	549	31	246	–	688

Tableau 6 : Grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $n$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour les différents essais effectués sur la cellules Gr|NMC. Les essais C6 à C8 ont été effectués dans le calorimètre et permettent de calculer  $E$ . Contrairement à l'essai R4 qui a été effectué lors d'essais à l'ESRF.

Gr NMC	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$n$ (mmol)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
C6	151	990	31	159	76	240
C7	152	824	36	220	70	258
C8	148	776	–	192	70	–
R4	130	460	21	180	–	138

Tableau 7 : Grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $n$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour les différents essais effectués sur la cellules Gr|LLZO|NMC. Les essais C9 à C12 ont été effectués dans le calorimètre et permettent de calculer  $E$ . Contrairement aux essais R5 et R6 qui ont été effectués lors d'essais à l'ESRF.

Gr LLZO NMC	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$n$ (mmol)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
C9	142	879	25	148	69	136
C10	147	594	22	200	68	168
C11	157	951	26	157	75	244
C12	145	826	30	206	69	216
R5	148	730	26	194	–	174
R6	130	381	20	228	–	99

## Annexes

Tableau 8 : Grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $n$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour les différents essais effectués sur les cellules  $Li|LLZO|NMC$ . L'essai C13 a été effectué dans le calorimètre et permettent de calculer  $E$ . Contrairement aux essais R7 et R8 qui ont été effectués lors d'essais à l'ESRF.

$Li LLZO NMC$	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$n$ (mmol)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
C13	134	–	73	42	82	3
R7	151	–	49	32	–	7
R8	171	–	47	31	–	3

## Annexe 2 – Courbes $V$ et $\dot{V}$ avec et sans lissage

Pour lisser les courbes  $\dot{V}$ , la première étape consiste à lisser la courbe  $V$  avec la fonction « lowess » de python. Les fractions utilisées pour les cellules LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et  $Li|LLZO|NMC$  ont été données Tableau 9. Les courbes de volume de gaz tracées avec ou sans lissage sont similaires (Figure 69). La deuxième étape consiste à calculer  $\dot{V}$  à partir des données de  $V$  lissées. Pour les cellules Gr|NMC et  $Li|LLZO|NMC$ , ce lissage permet essentiellement de diminuer le bruit sans modifier les maximums atteints (Figure 70 – b et d). Pour la cellule Gr|LLZO|NMC, le lissage de  $V$  permet de réduire le bruit (Figure 70 – c). Cependant, le maximum atteint à  $t_{ini+380ms}$  a été atténué par le lissage. Il se pourrait que le maximum de  $\dot{V}$  soit un artefact car les courbes de  $V$  sont similaires. Enfin pour la cellule LG-HG2, le lissage seul des données de  $V$  ne permet pas de réduire le bruit de manière satisfaisante. Par conséquent, les données de  $\dot{V}$  ont également été lissées en utilisant la fonction « lowess » de python avec une fraction de 1/50. Ces deux lissages ont permis de réduire le bruit (Figure 70 – a).

Tableau 9 : Fractions de la fonction « lowess » utilisées pour lisser les courbes  $V$  des cellules LG-HG2, Gr|NMC, Gr|LLZO|NMC et  $Li|LLZO|NMC$ .

	LG-HG2	Gr NMC	Gr LLZO NMC	$Li LLZO NMC$
Fraction	1/160	1/2 000	1/5 000	1/3 900

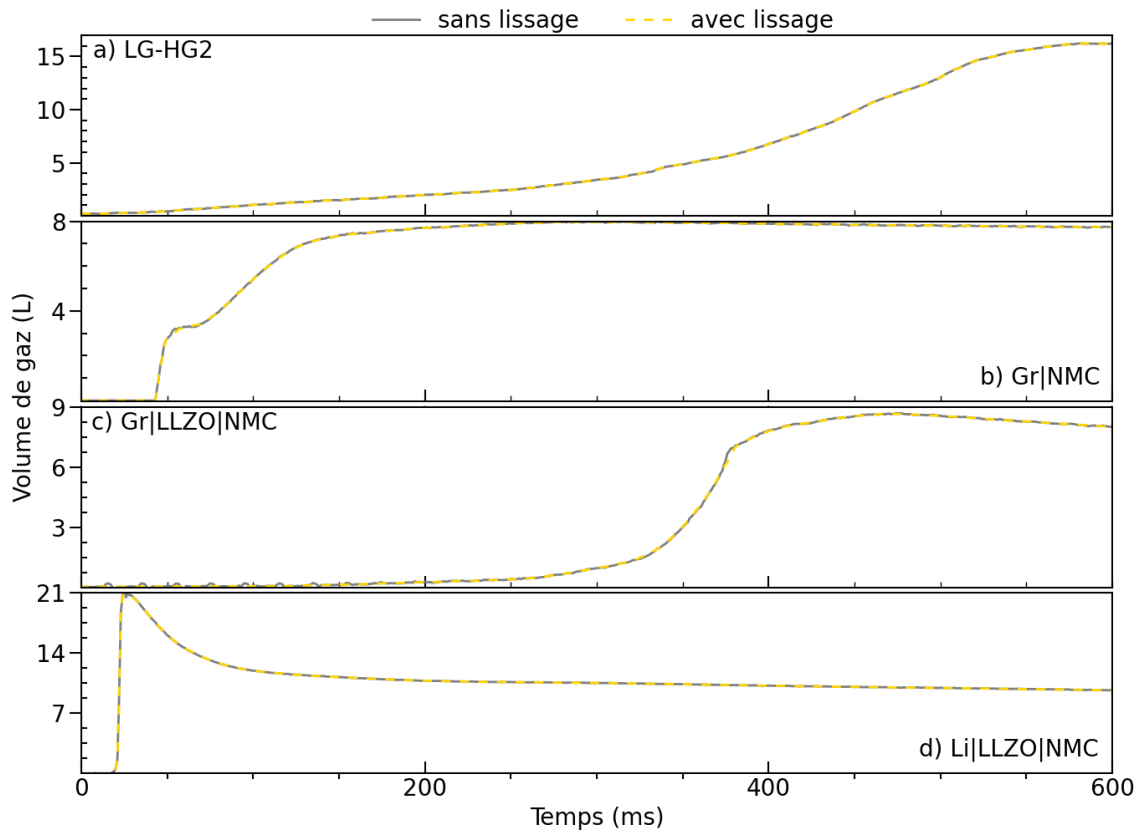


Figure 69 : Volume de gaz libéré tracé avec et sans lissage pendant l’emballement thermique des cellules a) LG-HG2, b) Gr|NMC, c) Gr|LLZO|NMC et d) *Li*|LLZO|NMC.<sup>16,17</sup>

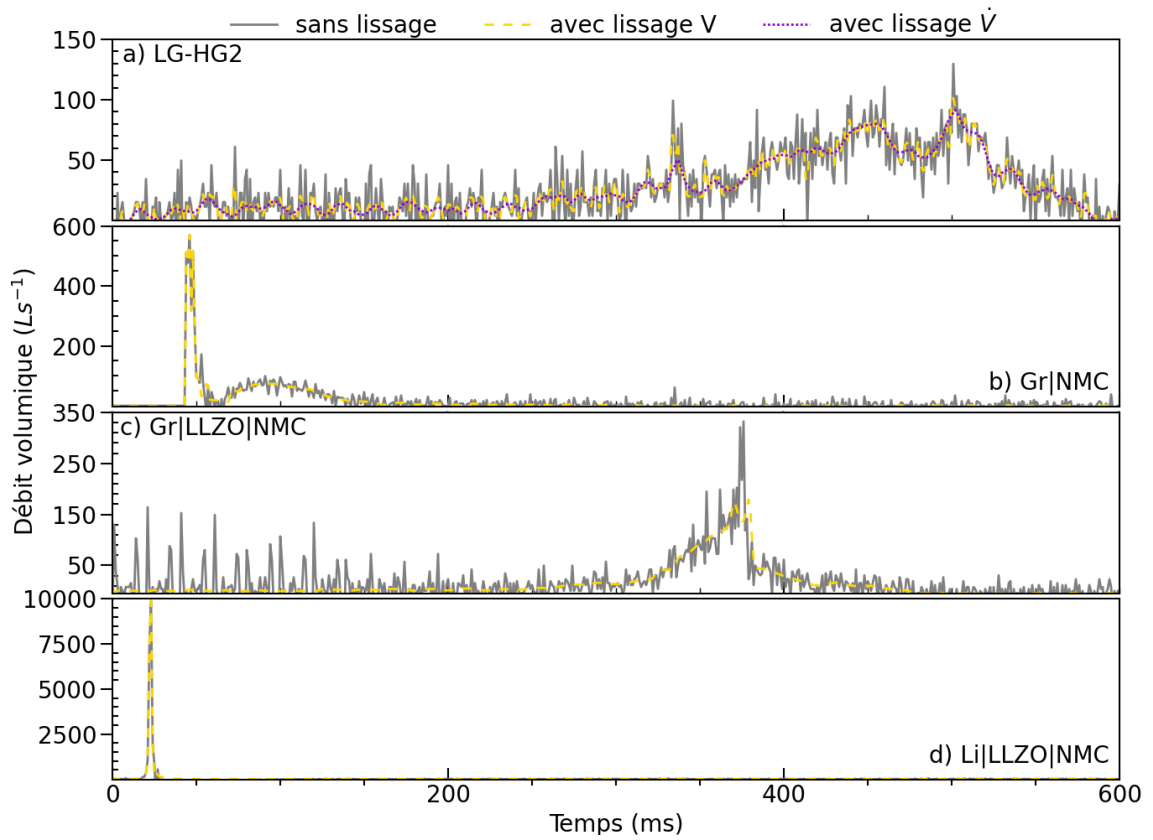


Figure 70 : Débit volumique ( $L \cdot s^{-1}$ ) sans lissage, avec lissage de  $V$  et avec lissage de  $\dot{V}$  pendant l’emballement thermique des cellules a) LG-HG2, b) Gr|NMC, c) Gr|LLZO|NMC et d) *Li*|LLZO|NMC.<sup>16,17</sup>

# Chapitre 3 : Caractérisation des ondes de surpression aérienne pendant l'emballement thermique

« Il est plus facile de désintégrer un atome qu'un préjugé. » Albert Einstein



---

# Introduction

Le Chapitre 2 : Emballage thermique à l'échelle de la cellule a montré que la cellule à électrolyte solide  $Li|LLZO|NMC$  avait un comportement très différent des cellules graphite|NCM à électrolyte liquide ou solide. Cette cellule a notamment une vitesse de réaction extrêmement rapide, 4 ms et une température maximale d'au moins 1 500 °C soit deux fois supérieure à celles des autres cellules testées. En outre, il ne reste que quelques morceaux de son godet à la fin de son emballage thermique. Ces comportements singuliers pourraient être occasionnés par la génération d'une onde de surpression. Ce chapitre a pour objectif d'investiguer cette hypothèse et de mieux comprendre le comportement singulier de cette cellule.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer si des accumulateurs pouvaient générer des ondes de surpression aérienne. La première méthode a pour but de visualiser l'onde de surpression aérienne par imagerie rapide. La seconde méthode consiste à mesurer la surpression aérienne. Une surpression aérienne peut être définie comme une augmentation de la pression de l'air au-dessus de la pression atmosphérique moyenne.<sup>293</sup> L'origine de cette surpression aérienne peut être une détente brutale des gaz dans l'atmosphère.<sup>293</sup> Cette méthode permet grâce à la méthode de l'équivalent de trinitrotoluène (TNT) de déterminer l'énergie libérée par l'onde de surpression aérienne (Figure 71).

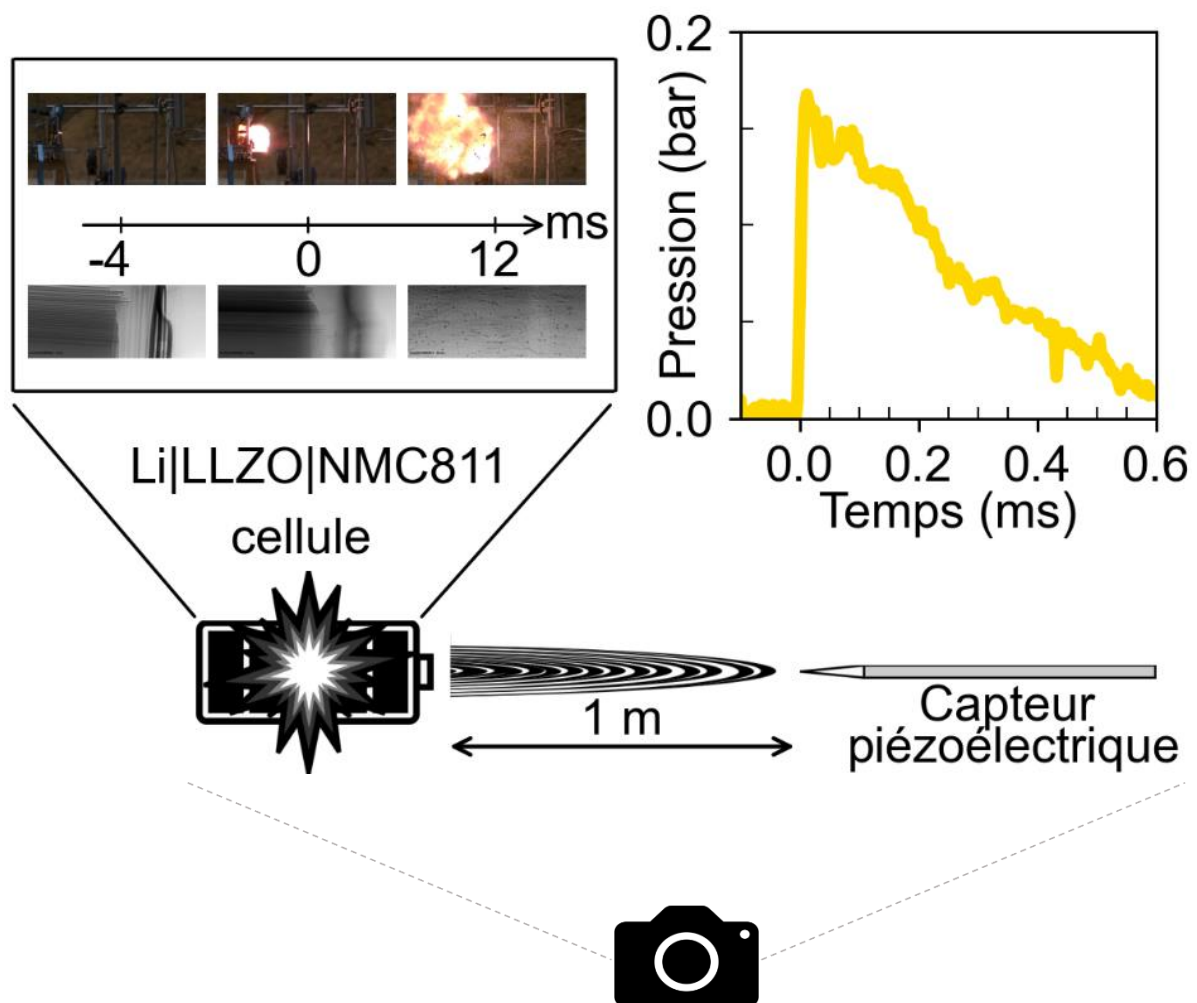


Figure 71 : Démarche expérimentale pour caractériser les ondes de surpression aérienne par imagerie rapide et par mesure avec des capteurs piézoélectriques.<sup>17</sup>

Trois cellules ont été testées. La première est la cellule LG-HG2 car il s'agit de la cellule à électrolyte liquide de référence dans cette étude. La deuxième est la cellule  $Li|LLZO|NMC$  car elle a un comportement singulier qui pourrait être lié au fait que cette cellule génère une onde de surpression aérienne. Ces deux cellules ont les mêmes caractéristiques que celles étudiées au Chapitre 2 et dont la description détaillée a été donnée Chapitre 2 – paragraphe 2.1. Enfin, la troisième cellule est une cellule lithium-métal à électrolyte liquide qui a pour but de déterminer dans quelle mesure le choix de l'électrode négative et/ou de l'électrolyte influence le risque de générer une onde de surpression aérienne notée  $Li|LE|NMC$ . Cette cellule est composée d'une électrode négative de lithium-métal d'une épaisseur de  $50\ \mu\text{m}$ , d'une électrode positive de NMC811 avec un collecteur de courant fait à base d'aluminium. Le séparateur utilisé est composé de polyéthylène (PE) et de polypropylène (PP). Il s'agit d'un séparateur tri-couche PP-PE-PP (Celgard C2320) de  $20\ \mu\text{m}$ . Un électrolyte liquide (LE) a été ajouté afin de finaliser cette cellule. Cet électrolyte liquide est composé d'un sel de  $LiPF_6$  et de trois composés organiques : d'éthylène carbonate (EC), de diméthyle carbonate (DMC) et de carbonate d'éthyle méthyle (EMC).

# 1. Approche expérimentale

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer si des accumulateurs pouvaient générer des ondes de surpression aérienne. La première méthode consiste à observer le phénomène par imagerie rapide et la seconde consiste à mesurer la surpression aérienne à l'aide de capteurs piézoélectriques (Figure 72).

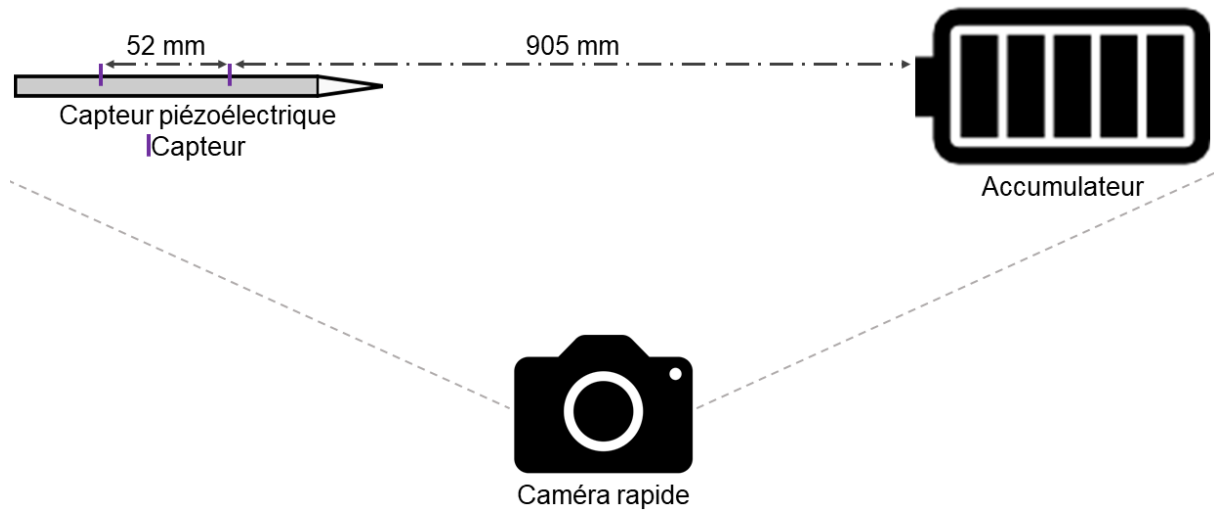


Figure 72 : Approche expérimentale pour déterminer si un accumulateur génère une onde de surpression aérienne par imagerie rapide et par mesure des ondes de surpression aérienne à l'aide de capteurs piézoélectriques.<sup>17</sup>

## 1.1 Imagerie rapide

La formation d'une onde de surpression aérienne peut être observée par imagerie rapide. Cette technique d'imagerie permet d'analyser de manière qualitative l'explosion ayant lieu, notamment les dommages qui en résultent.<sup>294</sup> La strioscopie peut être couplée à l'imagerie rapide afin de mesurer certaines grandeurs caractéristiques de l'explosion comme l'expansion radiale de l'onde de surpression aérienne ou la vitesse d'éjection des particules.<sup>294</sup> La strioscopie est une méthode optique permettant d'isoler certaines variations dans une image comme par exemple, de faibles variations d'indice de réfraction lors de la compression de l'air.<sup>295</sup> L'imagerie rapide peut également être couplée à un shadowgraph. Il s'agit d'une méthode optique permettant de mettre en lumière certaines inhomogénéités de milieux transparents comme les gaz.<sup>296</sup> Ces inhomogénéités peuvent être observées à partir de leurs ombres. En théorie, cette technique permet d'observer une onde de choc dans un milieu transparent. Cependant, l'air chaud provenant d'un feu peut également être observé avec cette technique et parasiter la détection des ondes de surpression aérienne. Dans le cadre, de cette étude seule la strioscopie couplée à l'imagerie rapide a été utilisée.

Pour enregistrer l'emballement thermique et déterminer si une onde de surpression aérienne a été générée, la caméra à grande vitesse (Photron FAST CAM SA4 modèle 500K-C2) a été placée de manière perpendiculaire à la borne positive de l'accumulateur afin d'observer les gaz et les éjectas. Pour obtenir le meilleur compromis entre vitesse et résolution d'image, 5 000 images par secondes (fps) ont été enregistrées pour les cellules LG-HG2 et  $Li|LLZO|NMC$  et de 4 500 fps pour la cellule lithium-métal à électrolyte liquide. Le temps d'acquisition pour l'emballement thermique de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  est

de 70 ms soit 350 images. Pour la cellule LG-HG2, le temps d'acquisition est de 322 ms soit 1 610 images. Enfin, pour la cellule lithium-métal à électrolyte liquide notée *Li|LE|NMC* le temps d'acquisition est de 2 500 ms soit 11 250 images.

## 1.2 Mesure des ondes de surpression aérienne

Les ondes de surpression aérienne peuvent avoir différentes formes. Il s'agit des ondes de choc droites et des ondes de choc obliques. Une onde de choc droite a son front d'onde orthogonal par rapport à l'axe de propagation de l'onde (Figure 73 – a).<sup>297</sup> Une onde de choc oblique a son front d'onde non orthogonal par rapport à l'axe de propagation de l'onde (Figure 73 – b).<sup>297</sup> Par la suite, il a été supposé que l'onde de choc était droite.

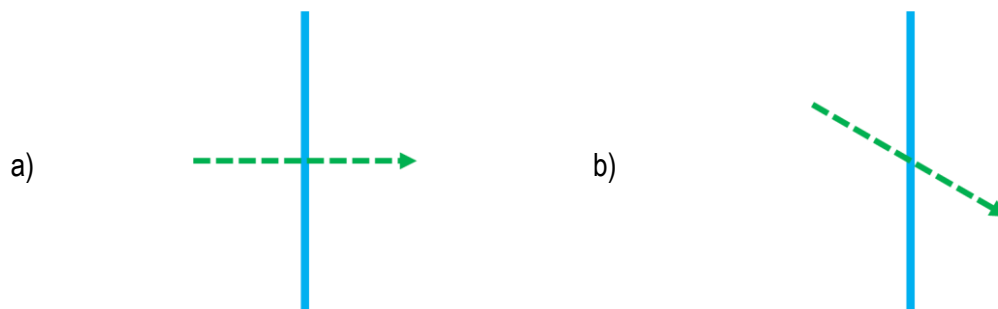
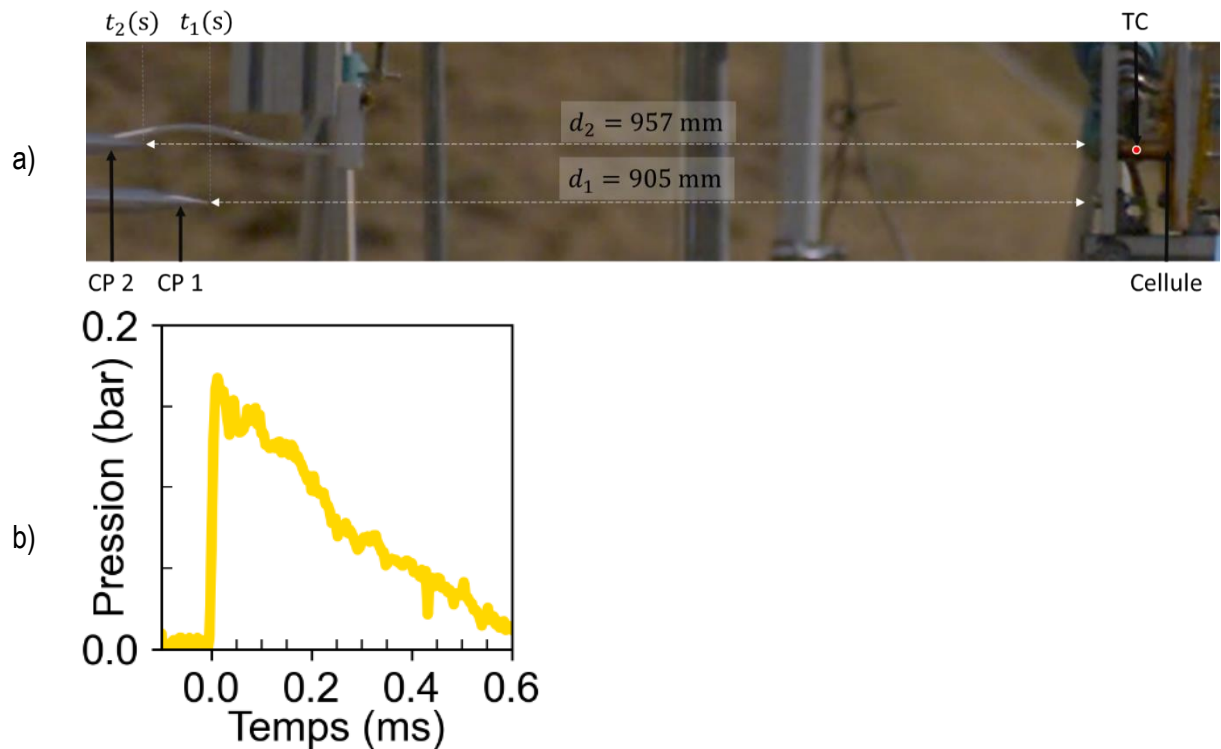


Figure 73 : Ondes de choc a) droite et b) oblique avec un trait bleu qui représente le front de l'onde de choc et la flèche verte représente l'axe de propagation de l'onde de choc.

Pour mesurer la surpression aérienne générée par l'accumulateur lors de son emballement thermique, trois capteurs piézoélectriques (CP) de type stylo (Piezotronics) ont été placés sur un support léger constitué de poutres en aluminium extrudées. Ces capteurs ont été placés à la même hauteur que l'accumulateur avec un léger décalage les uns par rapport aux autres afin d'éviter les perturbations d'un capteur à l'autre et à différentes distances de l'accumulateur entre 90 et 220 cm (Figure 74 – a). Un des trois capteurs piézoélectriques était équipé de deux éléments sensibles placés à 10 cm l'un de l'autre ce qui a permis d'avoir quatre mesures au total. L'accumulateur a été placé sur son support de manière à ce que son axe soit parallèle au sol (Figure 72). Un thermocouple (TC) de type K a été placé sur la cellule afin de mesurer sa température lors de l'emballement thermique. Ces mesures ont été réalisées avec le support de l'équipe « essais de sécurité des batteries lithium » du CEA, DAM, Le Ripault.

Un exemple de profil d'onde de surpression mesurée par le capteur piézoélectrique n°1 est montré sur la figure (Figure 74 – b). Il comporte un front d'onde à 0 ms Ce front d'onde correspond à l'impulsion positive  $I^+$ . La vitesse de l'onde, a été déterminée à partir de l'équation (16) avec  $t_1$ (s) et  $t_2$ (s) les temps correspondent aux impulsions positives  $I^+$  et  $d_1$ (m) et  $d_2$ (m) les distances entre les capteurs piézoélectriques et la cellule.  $t_1$  et  $d_1$  sont les grandeurs caractéristiques données par le capteur piézoélectrique n°1 (CP1 – Figure 74 – a).  $t_2$  et  $d_2$  sont les grandeurs caractéristiques données par le capteur piézoélectrique n°2 (CP2 – Figure 74 – a).

$$v = \frac{d_2 - d_1}{t_2 - t_1} \quad (16)$$



### 1.3 Détermination de la masse équivalente TNT

La masse équivalente TNT d'une explosion dépend de plusieurs facteurs comme la nature de l'explosif, la distance entre l'explosion et l'endroit de la mesure ou de la forme de l'explosif.<sup>298</sup> La TNT est l'explosif de référence car il existe un grand nombre de données expérimentales sur cet explosif.<sup>245</sup> L'équivalent TNT correspond à la quantité de TNT qui lors de l'explosion conduit au même taux d'énergie qu'une quantité unitaire de l'explosif étudié.<sup>299</sup> *Whartom et al* ont montré qu'il existe une évolution linéaire entre l'équivalent TNT et la distance réduite  $Z$  ( $m \cdot kg^{-3}$ ).<sup>300,301</sup> Par conséquent, il semblerait qu'il n'existe pas une valeur unique de l'équivalent TNT. La distance réduite  $Z$  est calculée à partir de la masse équivalente TNT  $m_{TNT}$  (kg) et de la distance  $r$  (m) à partir du centre de l'explosion (Eq.(4)).

$$Z = \frac{r}{m_{TNT}^{1/3}} \quad (17)$$

Des abaques permettant de déterminer un équivalent TNT pour un explosif ont été construits pour des ondes de souffle idéales. Ces ondes de souffle idéales sont des sources ponctuelles et à l'air libre. Cependant, les ondes de souffles sont rarement idéales. Il peut avoir des éclatements ou des combustions vives lors de la détonation. La méthode d'équivalent TNT se base sur des hypothèses

comme des ondes de souffle idéales ou des iso-pressions considérées à symétrie sphérique par rapport au point supposé à l'origine de l'onde de choc.<sup>245</sup>

Un explosif commercial, Hexomax a été placé à l'intérieur d'un godet de cellule 18650. Trois masses équivalentes de trinitrotoluène (TNT),  $m_{TNT}$  (g) ont été testées : 0,84 g, 5 g et 10 g. Pour déclencher leur explosion, un détonateur commercial a été utilisé. Ces essais ont été réalisées avec l'aide de l'équipe « essais de sécurité des batteries lithium » du CEA, DAM, Le Ripault et ont permis de mesurer la surpression aérienne générée par l'explosion d'Hexomax dans un godet d'accumulateur 18650. Ces essais de calibration ont été effectués au préalable afin d'être dans les mêmes conditions que celles des essais sur des cellules 18650. Cela a permis de prendre en considération l'impact de l'orientation du godet sur l'onde de surpression générée. À partir des valeurs de surpressions aériennes mesurées et d'un abaque, l'équivalent TNT des cellules ayant un comportement explosif a ainsi pu être déterminé.

## 1.4 Déclenchement de l'emballement thermique

Un fil chauffant de *NiCr* ayant un diamètre de 0,35  $\mu\text{m}$  a été enroulé autour de l'accumulateur. Ce fil chauffant a été connecté à une alimentation libérant un courant constant de 1,5 A. L'emballement thermique a été déclenché par surchauffe. La Figure 75 présente la cellule entourée d'un fil chauffant permettant de déclencher l'emballement thermique.



Figure 75 : Cellule entourée d'un fil chauffant permettant le déclenchement de l'emballement thermique.

## 2. Résultats

Trois cellules ont été étudiées un accumulateur graphite à électrolyte liquide, un accumulateur lithium-métal à électrolyte liquide et un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide afin de déterminer si l'un de ces accumulateurs pouvait générer une onde de surpression aérienne. Les deux méthodes précédemment décrites ont été utilisées : la première méthode consiste à observer le phénomène par imagerie rapide et la seconde consiste à mesurer la surpression aérienne à l'aide de capteurs piézoélectriques.

### 2.1 Cellules étudiées

Le chapitre 2 a montré que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  avait un comportement singulier lors de l'emballement thermique (Figure 76 – c). La durée du phénomène est extrêmement rapide, moins de 10 ms et après l'emballement thermique seuls quelques morceaux du godet ont été retrouvés. Cette cellule a été soumise à un abus par surchauffe afin de déterminer si elle générerait une onde de surpression aérienne. Cette cellule a été préparée selon le protocole défini Chapitre 2, paragraphe 1.1. La deuxième cellule étudiée est la cellule LG-HG2 car il s'agit de la cellule de référence de cette étude (Figure 76 – a). Enfin, la troisième cellule étudiée est une cellule lithium-métal à électrolyte liquide fabriquée par le laboratoire prototypage et procédé composants (L2PC) et nommée  $Li|LE|NMC$  (Figure 76 – b). L'électrode de NMC811 a été fabriquée par le L2PC. Par conséquent, il ne s'agit pas de la même électrode positive que pour les deux autres cellules. L'électrode négative de lithium-métal est identique à celle de la cellule  $Li|LLZO|NMC$ . Un séparateur tri-couche PP-PE-PP (Celgard C2320) de 20  $\mu m$  a été utilisé pour cet accumulateur. Enfin, pour finir la constitution de cette cellule, un électrolyte liquide (LE) a été ajouté. Cet électrolyte liquide est composé d'un sel de  $LiPF_6$  et de trois composés organiques : d'éthylène carbonate (EC), de diméthyle carbonate (DMC) et de carbonate d'éthyle méthyle (EMC).

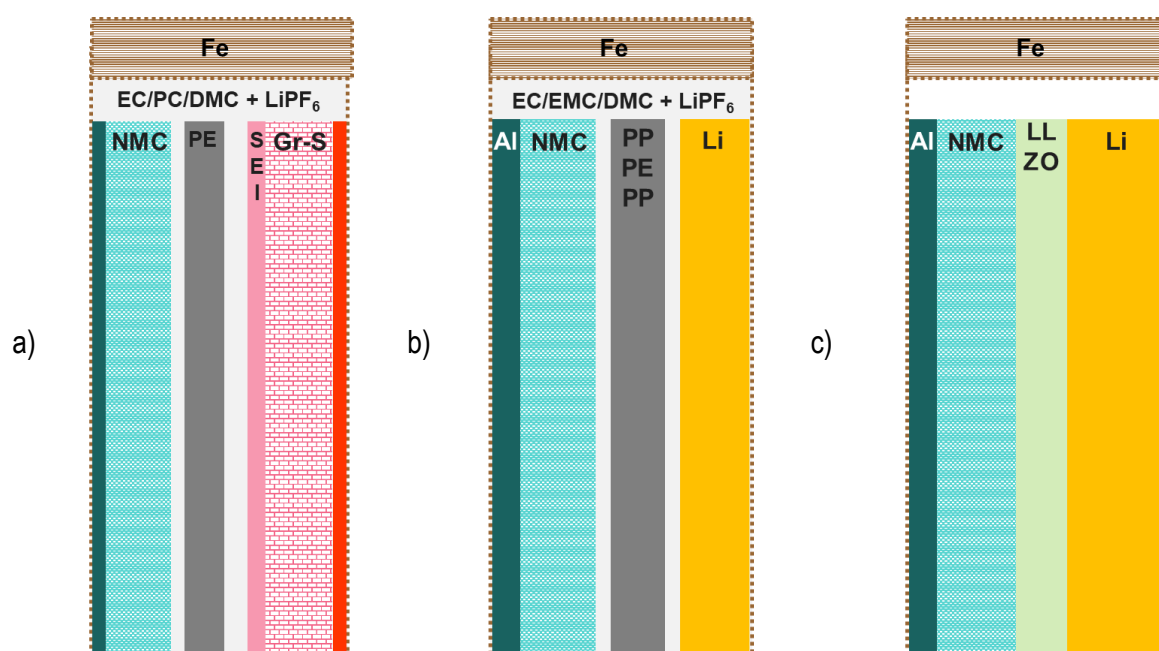


Figure 76 : Cellules abusées thermiquement afin de déterminer si elles génèrent une onde de surpression aérienne a) LG-HG2, b)  $Li|LE|NMC$  et c)  $Li|LLZO|NMC$ .<sup>17</sup>



Ces cellules ont été abusées thermiquement par surchauffe. Par la suite, les images obtenues ont permis de visualiser les phénomènes extérieurs ayant lieu comme la fumée ou les flammes. Elles permettront également de déterminer une durée d'emballement thermique ( $d_{TR} - ms$ ). Enfin, elles pourront peut-être permettre de visualiser une onde de surpression aérienne.

Deux essais ont été effectués sur la cellule LG-HG2 et lithium-métal à électrolyte liquide. En revanche, un seul essai a été effectué sur la cellule lithium-métal à électrolyte solide pour des raisons de sécurité.

## 2.2 Imagerie rapide

L'imagerie rapide a été utilisée pour observer si une onde de surpression aérienne était générée lors de l'emballement thermique des cellules LG-HG2,  $Li|LE|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$ . Dans le cadre de cette étude la stioscopie a été couplée à l'imagerie rapide.

L'emballement thermique de la cellule LG-HG2 débute au temps d'initiation,  $t_{ini}$  en libérant de la fumée (Figure 77 – a). Puis, des flammes ont été observées (Figure 77 – b) suivie de l'éjection de particules (Figure 77 – c). Cette première partie dure 30 ms et correspond à l'initiation de l'emballement thermique. À partir de  $t_{ini+36ms}$ , le bobineau est éjecté du godet (Figure 77 – d). Ensuite, le bobineau est consommé progressivement jusqu'à la fin de l'emballement thermique  $t_{ini+322ms}$  (Figure 77 – e à i).<sup>17</sup> La seconde partie de l'emballement thermique dure 290 ms et correspond à la combustion progressive du lithium présent dans l'électrode négative avec l'oxygène libéré par l'électrode positive. Aucune variation d'indice de réfraction n'a été observée lors de l'emballement thermique. Par conséquent, aucune onde de surpression aérienne n'a été observée pour cet accumulateur par imagerie rapide. L'emballement thermique de cette cellule peut être observée en suivant ce lien : [Emballement thermique de la cellule LG-HG2](#).

L'emballement thermique de la cellule  $Li|LE|NMC$  commence à  $-786,7$  ms avec l'apparition des premières fumées et étincelles (Figure 78 – a). Entre  $-785,3$  et  $-775,1$  ms une boule de feu a été créée puis s'est éteinte (Figure 78 – b et c). Lors de cette partie de l'emballement thermique le pôle positif a été désolidarisé du godet qui lui est resté intact. Le lithium-métal était probablement déjà fondu et sa réaction avec l'oxygène libéré par l'électrode positive a éjecté de manière brutale les gaz et particules incandescentes sous forme d'une boule de feu. Ce premier événement de combustion a eu lieu en 10 ms. Entre  $-741,3$  et  $1662,2$  ms, un jet continu de flamme a lieu lors de l'emballement thermique (Figure 78 – d à h). Lors de cette partie de l'emballement thermique, le lithium-métal fondu et l'oxygène ne sont plus confinés dans le godet de la cellule. Au contraire, le pôle positif ayant été arraché, la combustion du lithium-métal fondu avec l'oxygène a lieu dans un espace ouvert. Aucune variation d'indice de réfraction n'a été observée lors de l'emballement thermique. Par conséquent, aucune onde de surpression aérienne n'a été observée pour cet accumulateur par imagerie rapide.

Aucune onde de surpression aérienne n'a été observée pour les cellules LG-HG2 ou lithium-métal à électrolyte liquide. Cependant, leurs comportements lors de l'emballement thermique sont très différents. L'initiation de l'emballement thermique est trois fois plus longue pour la cellule LG-HG2 (Figure 77 – a à c). En outre, cette première partie semble moins violente que pour la cellule lithium-métal à électrolyte liquide où le pôle positif est éjecté et une boule de feu est observée (Figure 78 – b et c). Lors

de la seconde partie de l'emballage thermique, les électrodes de la cellule LG-HG2 sont éjectées en dehors de la cellule. La combustion de ses électrodes mène à leurs désintégrations en petites particules (Figure 77 – d à i). Au contraire, pour la cellule lithium-métal à électrolyte liquide, la combustion entre le lithium-métal fondu et l'oxygène a lieu au sein du godet. Puis, les gaz issus de la combustion ont été éjectés par jet de flamme au fur et à mesure de la réaction et dure 2,4 s (Figure 78 – d à i). Cette partie de l'emballage thermique de la cellule lithium-métal à électrolyte liquide s'apparente à un feu de lithium-métal. Par conséquent, l'emballage thermique de la cellule lithium-métal à électrolyte liquide bien qu'étant huit fois plus lent que celui de la cellule LG-HG2 semblerait être plus dangereux au vu de la possibilité de se transformer en feu de lithium-métal.

L'emballage thermique de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  débute au temps d'initiation,  $t_{ini}$  avec une étincelle qui se transforme en flamme à  $t_{ini+2ms}$  (Figure 79 – a). Puis, cette flamme s'expand (Figure 79 – b). Le godet est coupé en deux morceaux et des flammes entourent ce dernier (Figure 79 – c) à  $t_{ini+4,6ms}$ . Une variation d'indice de réfraction a été observée. Par conséquent, une onde de surpression aérienne a été observée pour cet accumulateur. L'expansion de l'onde de surpression aérienne est observable Figure 79 – d et e. Ensuite, une boule de feu a été générée avec l'éjection de quelques particules à  $t_{ini+11ms}$  (Figure 79 – f). Enfin, les particules incandescentes éjectées ont été refroidies (Figure 79 – g à i).<sup>17</sup> L'emballage thermique de cette cellule peut être observée en suivant ce lien : [Emballage thermique de la cellule  \$Li|LLZO|NMC\$](#) .

Il a seulement été observé pour la cellule  $Li|LLZO|NMC$  une variation de l'indice de réfraction correspondant à une compression de l'air assimilable à la génération d'une onde de surpression aérienne lors de son emballage thermique. Pour la cellule  $Li|LE|NMC$ , seul le pôle positif a été éjecté. Au contraire, tout le godet de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  a été réduit en particule. Il n'y avait probablement pas assez d'énergie ou une cinétique trop lente pour que la réaction entre le lithium-métal et l'oxygène génère une onde de surpression aérienne pour la cellule  $Li|LE|NMC$ . Il est envisageable que l'électrolyte liquide et le séparateur polymère aient freiné la réaction thermique et permis d'éviter la génération d'une onde de surpression aérienne. Par conséquent, il semblerait que pour générer une onde de surpression aérienne deux conditions soient nécessaires : l'utilisation de lithium-métal comme électrode négative et l'utilisation d'un électrolyte solide céramique.

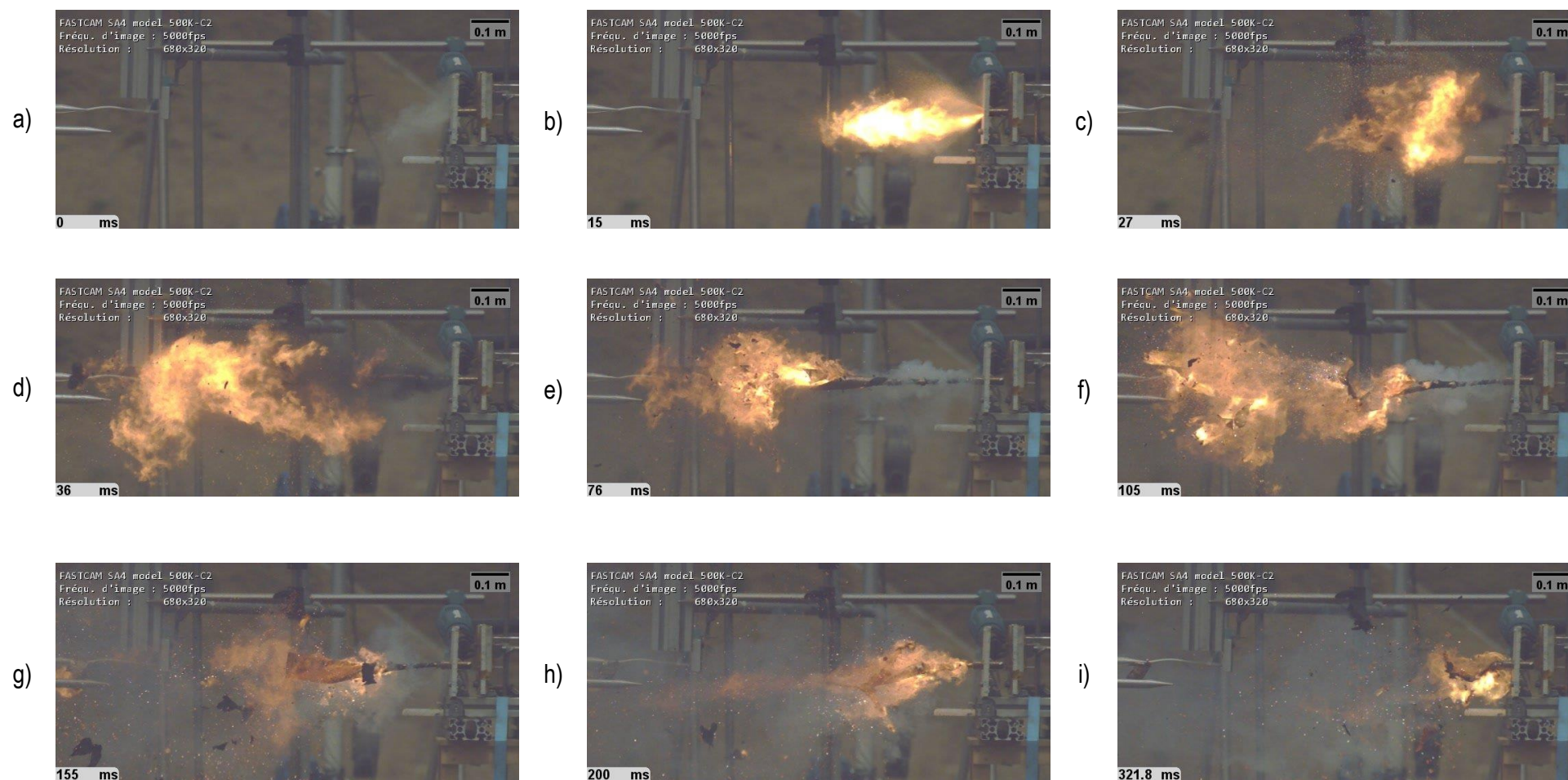


Figure 77 : Emballement thermique de la cellule LG-GH2 observé par caméra rapide a) 1<sup>ère</sup> fumées, b) 1<sup>ère</sup> flammes, c) 1<sup>ère</sup> éjection de particules, d) le bobineau est éjecté du godet, e à i) combustion progressive du bobineau Le trait noir représente une longueur de 0,1 m. (Vidéo complète disponible en suivant ce lien : [Emballement thermique de la cellule LG-HG2](#)).<sup>17</sup>

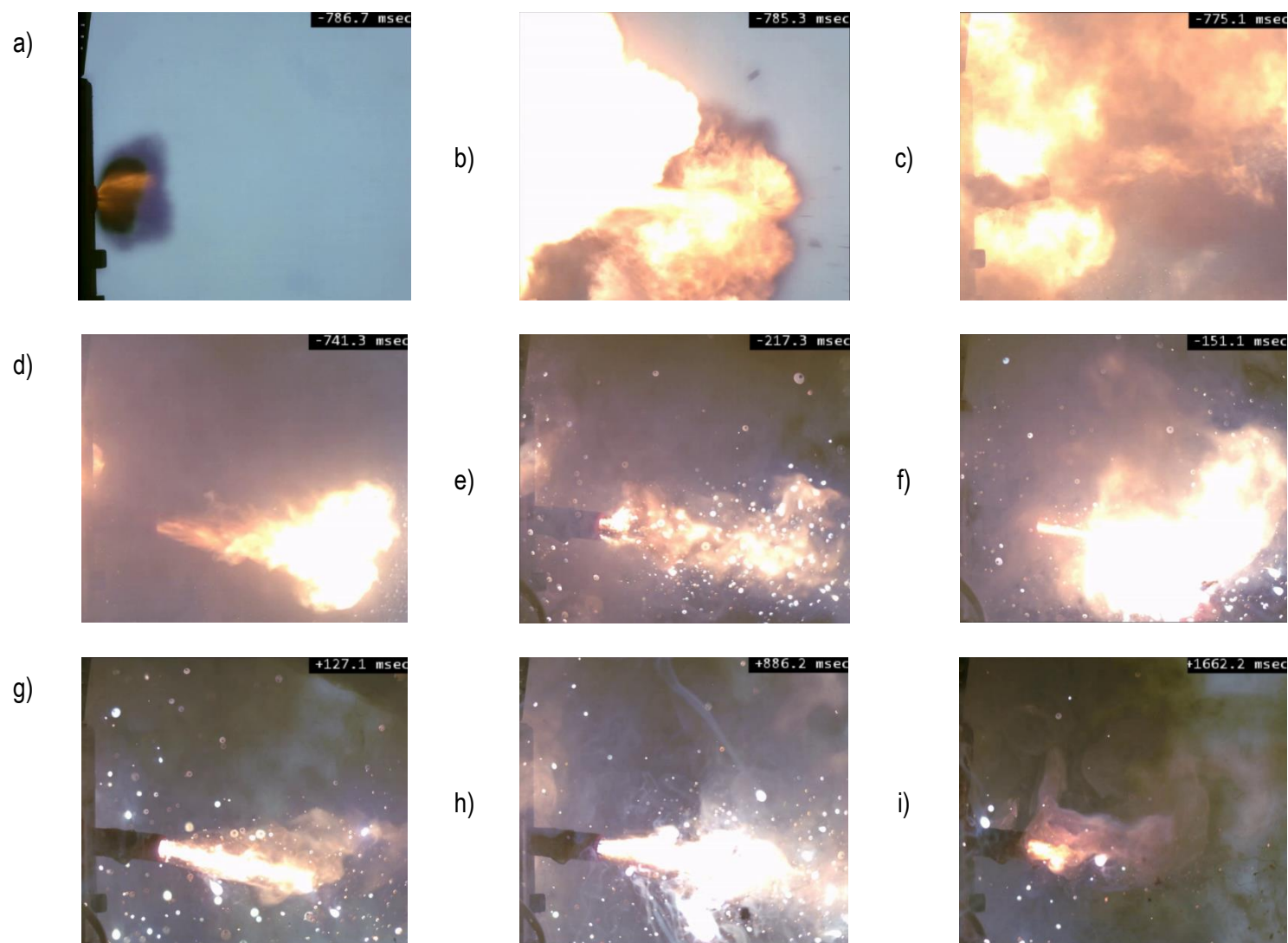


Figure 78 : Emballement thermique de la cellule  $Li|LE|NMC$  liquide observé par caméra rapide a) 1<sup>ère</sup> fumées flammes, b et c) boule de feu accompagnée de l'éjection du pôle positif, d à h) jet de flamme et i) fin de l'emballement thermique.

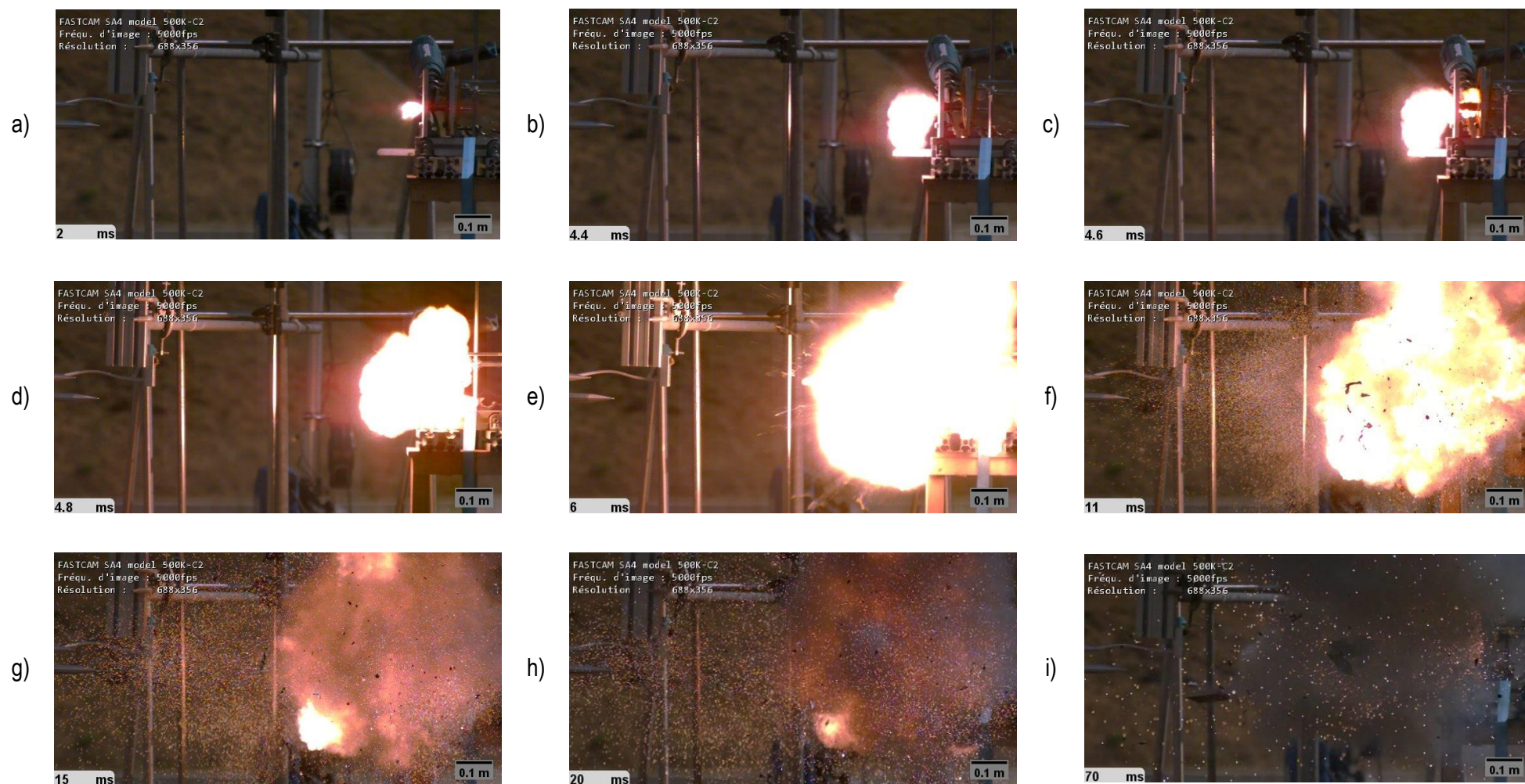


Figure 79 : Emballement thermique de la cellule  $\text{Li}|\text{LLZO}|\text{NMC}$  observé par caméra rapide a) 1<sup>ère</sup> flamme, b) expansion de la flamme, c) godet coupé en 2 parties, d et e) expansion de l'onde de supression aérienne, f) boule de feu avec éjection de particules, g à i) éjection de particules. Le trait noir représente une longueur de 0,1 m. (Vidéo complète disponible en suivant ce lien [Emballement thermique de la cellule Li|LLZO|NMC](#)).<sup>17</sup>

## 2.3 Mesure de température

Lors de l'emballlement thermique des cellules LG-HG2,  $Li|LE|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$  la température de peau de ces cellules ont été mesurées (Figure 81). Pour les trois cellules, la température est stable à la température ambiante avant de commencer la surchauffe thermique (Figure 80). Ensuite, la cellule a été chauffée par l'intermédiaire d'un fil chauffant jusqu'à déclencher son emballlement thermique. Pour les cellules LG-HG2 et  $Li|LLZO|NMC$ , leurs températures maximales respectives sont de 240 et 220 °C (Figure 80). À contrario, la température maximale de la cellule  $Li|LE|NMC$  est de 1 240 °C (Figure 80). Cet écart considérable de température pourrait être dû au fait que les matériaux actifs des cellules LG-HG2 et  $Li|LLZO|NMC$  ont été expulsés lors de l'emballlement thermique (Figure 81 – a et c). Contrairement à la cellule  $Li|LE|NMC$  où la combustion des matériaux actif à principalement eu lieu à l'intérieur de la cellule et ce sont les flammes et les gaz qui sont éjectés de la cellule au fur et à mesure de l'emballlement thermique (Figure 81 – b).

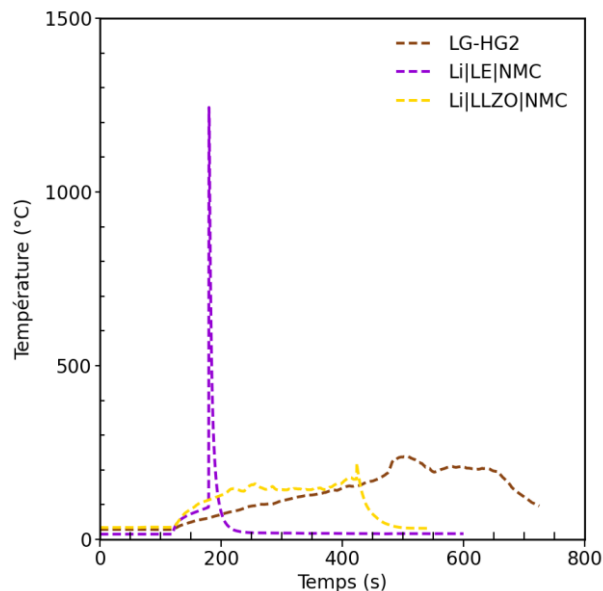


Figure 80 : Températures de surface mesurées lors de l'emballlement thermique des cellules LG-HG2,  $Li|LE|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$ .

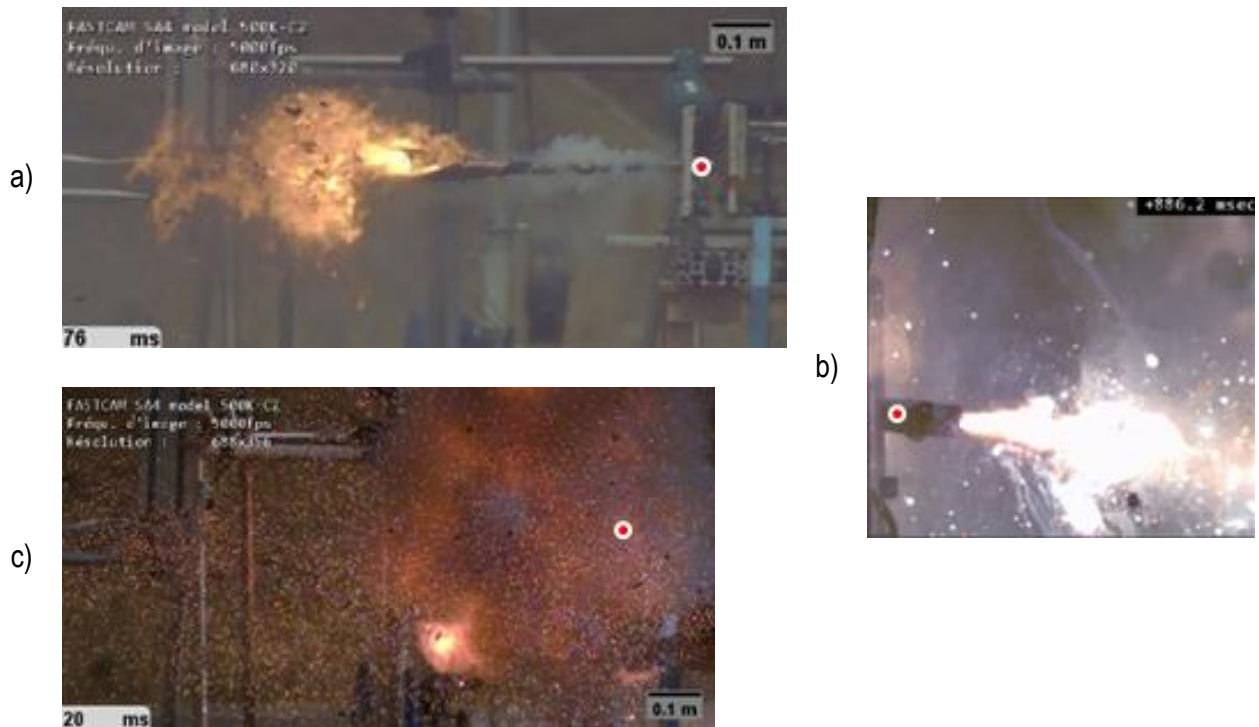


Figure 81 : Images des cellules pendant leur emballement thermique a) LG-HG2, b)  $Li|LE|NMC$  et c)  $Li|LLZO|NMC$ . Le rond rouge représente l'emplacement du thermocouple.<sup>17</sup>

Dans la partie suivante, des capteurs piézoélectriques ont été utilisés afin de mesurer les ondes de surpression aériennes des cellules LG-HG2,  $Li|LE|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$ . Si une onde de surpression aérienne est mesurée, alors l'équivalent TNT qui correspond à l'énergie libérée lors de la génération d'une onde de surpression aérienne sera déterminé.

## 2.4 Équivalent TNT

Le paragraphe 2.2 a montré que seule la cellule  $Li|LLZO|NMC$  génère une onde de surpression aérienne pendant son emballement thermique. Dans ce paragraphe, des capteurs piézoélectriques ont été utilisés afin de mesurer la pression libérée dans l'atmosphère lors de l'emballement thermique. Si une onde de surpression aérienne est générée, alors un front d'onde peut être observé. La Figure 82 montre la mesure de surpression aérienne mesurée pour l'explosif Hexomax ayant un équivalent TNT de 5 g. Pour la cellule  $Li|LLZO|NMC$ , une discontinuité nette de la pression peut être observée et correspond au front de choc (Figure 82). Cette forte variation de pression démontre une seconde fois qu'une réaction extrêmement rapide a lieu avec le potentiel pour générer une onde de surpression aérienne pour la cellule  $Li|LLZO|NMC$ . En revanche, pour les cellules LG-HG2 et  $Li|LE|NMC$  aucune surpression aérienne n'a été détectée. Cette absence de variation de pression démontre une seconde fois que ces cellules ne génèrent pas d'onde de surpression aérienne (Figure 82). Seule la cellule  $Li|LLZO|NMC$  génère une surpression aérienne  $p^0$ , son maximale atteint 188 mbar. L'onde de surpression aérienne est légèrement supersonique avec une vitesse de  $370 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Kinney et Graham ont établi une loi d'échelle permettant de corréliser certaines grandeurs caractéristiques comme la surpression maximale avec la distance réduite.<sup>302</sup> La distance réduite,  $Z(\text{m} \cdot \text{kg}^{-1/3})$  a été calculée à partir de la distance entre le centre de l'explosion et l'endroit où la mesure

est effectuée  $r$  (m) et de la masse équivalente TNT,  $m_{TNT}$  (g) (Eq.(4)).  $m_{TNT}$  correspond à l'énergie libérée lors de l'explosion sachant qu'un kilogramme de TNT libère une énergie de 4 184 kJ.<sup>253</sup>

Les équivalents TNT varient pour chaque explosif, avec la distance ou avec la surpression. Pour ces essais les charges explosives ont été placées dans un godet. Des essais ont été réalisés pour deux charges d'explosifs respectivement 5 et 10 g (Figure 83). Connaissant la masse équivalente TNT,  $m_{TNT}$  et la distance du centre de l'explosion  $r$ , il est possible de calculer la distance réduite,  $Z$ . Les surpressions aériennes en mbar sont mesurées expérimentalement. Par conséquent, il a été possible de déterminer une loi d'échelle, la loi de Kinney et Graham pour cette configuration (Figure 83). La pression est liée avec la distance réduite ( $Z - m. kg^{-1/3}$ ) par l'équation (3). Si  $Z$  est compris entre 1 et 10, alors les valeurs du triplet ( $a_1; a_2; a_3$ ) est (0,065 ; 0,397 ; 0,322).<sup>256</sup> Les surpressions maximales sont cohérentes avec les valeurs calculées. Les légères différences sont probablement liées à la spécificité de notre dispositif dont la charge explosive placée dans un godet d'accumulateur. Les valeurs calculées devraient être prédictives pour les ondes de choc se propageant librement à partir de charges sphériques.

$$\Delta P = \frac{a_1}{Z} + \frac{a_2}{Z^2} + \frac{a_3}{Z^3} \quad (18)$$

Pour déterminer la masse équivalente TNT, *i.e.*, l'énergie libérée lors de l'explosion de la cellule *Li|LLZO|NMC*, une masse aléatoire a été attribuée à la cellule. Cela a permis de calculer une première distance réduite,  $Z$  et ainsi déduire la surpression aérienne  $p^0$  correspondante. Cette surpression arienne calculée a été comparée avec celle obtenue expérimentalement. La masse a été optimisée afin de minimiser l'erreur entre la surpression aérienne mesurée et celle calculée. Cette méthode a permis de déterminer que pour la cellule *Li|LLZO|NMC*, la masse équivalente de TNT était de 2,7 g (Figure 83). Cela correspond à une énergie de 11 kJ.<sup>17</sup>

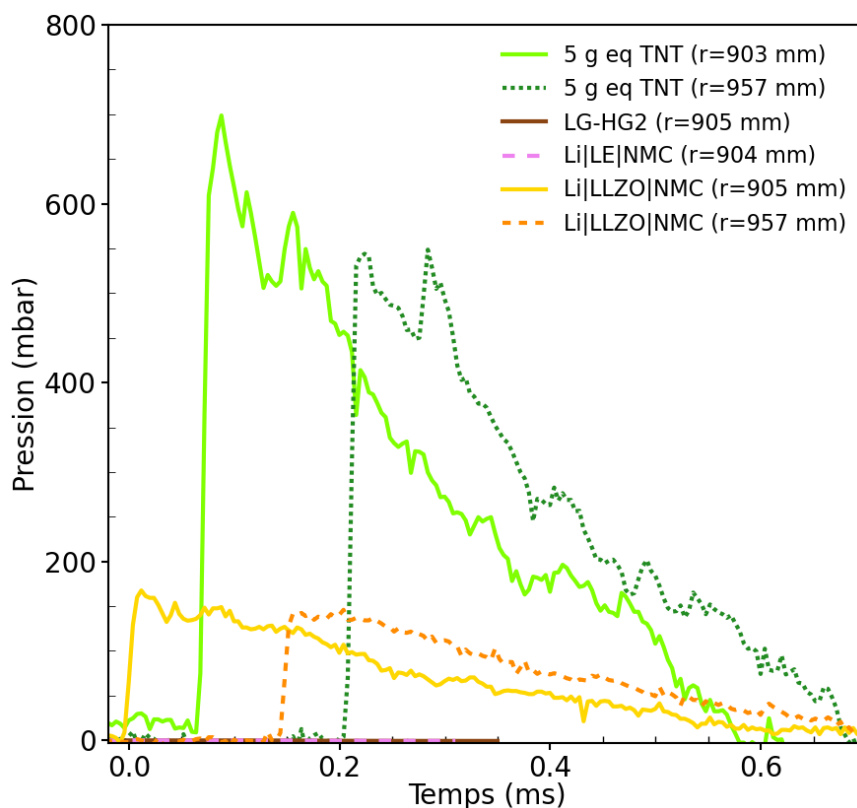




Figure 82 : Mesures de surpression aérienne d'un explosif commercial : Hexomax et des cellules LG-HG2,  $Li|LE|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$  avec la distance,  $r$  entre la cellule ou la charge explosive et l'élément sensible du capteur de pression.<sup>17</sup>

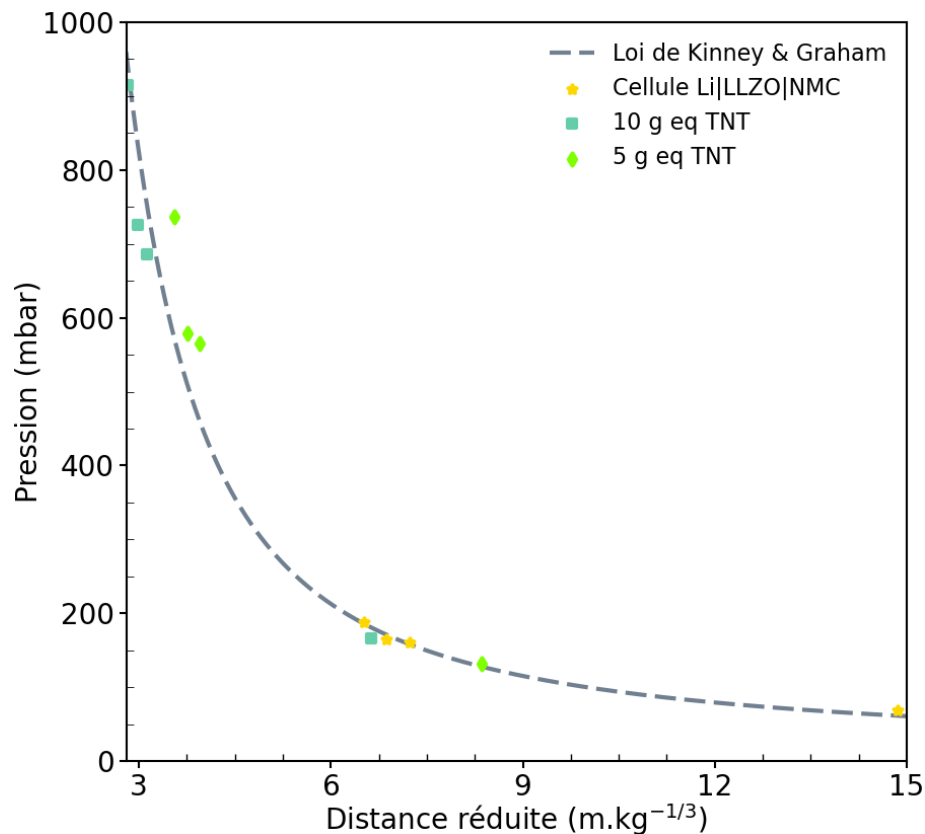


Figure 83 : Surpression maximale en fonction de la distance réduite d'un explosif commercial : Hexomax et d'une cellule  $Li|LLZO|NMC$  avec les étoiles jaunes, les carrés violets et les losanges verts représentant la cellule  $Li|LLZO|NMC$ , une charge équivalente à 10 g de TNT et une charge équivalente à 5 g de TNT.<sup>17</sup>

## 2.5 Effets de la surpression d'une explosion

Lors d'une explosion, les surpressions peuvent avoir des effets à la fois sur l'homme et sur les structures. Précédemment, il a été montré que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  génère une surpression maximale de 188 mbar. Selon la Figure 84, cela correspondrait à des premiers effets létaux pour les hommes et des dégâts graves sur la structure.<sup>303</sup> Cependant, ces valeurs de surpression aérienne ne prennent pas en considération la distance par rapport au centre de l'explosion. En s'éloignant du centre de l'explosion, la surpression aérienne diminue. Par conséquent, les conséquences sur l'homme et les structures sont moins dangereuses.

De la même manière, les mesures de surpression aériennes mesurées dans cette étude ont lieu à 1 m du centre de l'explosion. De manière conventionnelles, ces mesures sont effectuées à une centaine de mètres ou à des kilomètres. Par conséquent, les effets sur l'homme et les structures déterminés Figure 84 sont pour des distances à une centaine de mètres du centre de l'explosion. En s'éloignant du centre de l'explosion, la surface sur laquelle s'applique l'onde est plus grande. Par conséquent, une surpression aérienne de 200 mbar à 1 m est moins dangereuse que la même surpression aérienne à 1 km. Cela signifie que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  n'aura probablement pas d'effets létaux sur les hommes ou de dégâts graves sur les structures. Elle pourrait avoir des effets de destruction de vitres et blesser de manière indirectes les hommes.

Une explosion peut avoir des effets létaux sur l'homme de quatre manières différentes. L'onde de choc peut générer des lésions dues aux ondes de choc appelé « blast primaire ». Le souffle et les projectiles de l'onde de choc peuvent générer des lésions secondaires. Le souffle et les projections ont la capacité de générer des lésions tertiaires. Enfin, l'exothermie ou la chaleur libérée par l'explosion peut générer des lésions quaternaires (Figure 85).<sup>304</sup>

Seuil	Effets sur l'homme	Effets sur les structures
20 mbar	Effets irréversibles (effets indirects par bris de vitre sur l'homme).	Destruction significative de vitres.
50 mbar	Effets irréversibles (dangers significatifs pour la vie humaine).	Dégâts légers sur les structures.
140 mbar	Premiers effets létaux (dangers graves pour la vie humaine).	Dégâts graves sur les structures.
200 mbar	Effets létaux significatifs (dangers très graves pour la vie humaine).	Effets domino.
300 mbar	Mort	Dégâts très graves sur les structures.

Figure 84 : Effets de la surpression d'une explosion sur l'homme et sur les structures.<sup>303</sup>

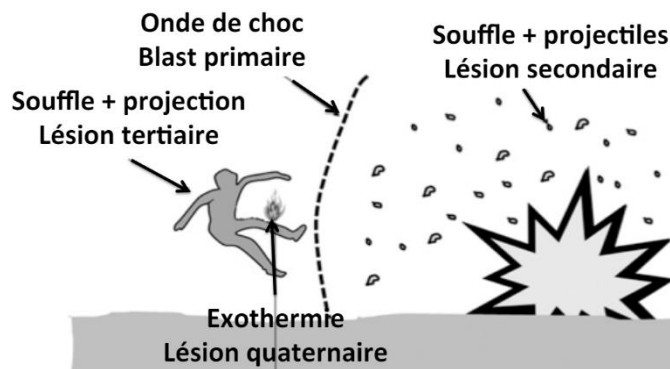


Figure 85 : Effets d'une explosion sur l'homme.<sup>304</sup>

### 3. Conclusion

Le but de ce chapitre a été de déterminer si les cellules LG-HG2,  $Li|LE|NMC$  et  $Li|LLZO|NMC$  pouvaient générer une onde de surpression aérienne lors de leur emballage thermique. Pour cela, la méthode de reconstitution de cellules à électrolyte solide à partir d'une cellule à électrolyte liquide présentée chapitre 2 – paragraphe 1.1 a été utilisée pour fabriquer la cellule  $Li|LLZO|NMC$ . L'emballage thermique a été observé par imagerie rapide afin de déterminer qualitativement si un accumulateur pouvait générer une onde de surpression aérienne. Une seconde technique a été utilisée pour déterminer quantitativement la surpression aérienne générée par l'onde de surpression aérienne et également la masse équivalente afin de déterminer l'énergie libérée par ce phénomène.

Par imagerie rapide, il a été montré que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  génère une onde de surpression aérienne lors de son emballage thermique. Contrairement, aux cellules LG-HG2 et  $Li|LE|NMC$  qui n'en génèrent pas. Il semblerait que pour générer une onde de surpression aérienne deux conditions soient nécessaires : l'utilisation de lithium-métal comme électrode négative et l'utilisation d'un électrolyte solide céramique. La génération d'une onde de surpression est spécifique à l'utilisation des matériaux de la cellule  $Li|LLZO|NMC$ . Si un électrolyte polymère ou sulfure était utilisé, l'oxygène et/ou le lithium pourrait réagir avec cet électrolyte solide et empêcher la génération d'une onde de surpression. Pour cela, il faudra réaliser des essais supplémentaires. Cela permettra d'évaluer le risque de génération d'une onde de surpression aérienne avec l'utilisation de ces électrolytes

Les ondes de surpression aérienne générées lors de l'emballage thermique de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  ont été rigoureusement mesurées à l'aide de capteurs piézoélectriques afin de déterminer la masse équivalente TNT correspondant à l'énergie libérée lors de l'explosion. Pour cette cellule, un front de choc a été observé avec une surpression aérienne maximale de 188 mbar. Cette mesure a permis de déterminer un équivalent TNT pour cette cellule. Il est de 2,7 g, *i.e.*, une énergie de 11 kJ.<sup>17</sup>

Des études précédentes ont corrélées l'énergie libérée par un accumulateur avec une masse équivalente TNT.<sup>252,255,305</sup> Dans ces études, les auteurs utilisent le fait que un kilogramme de TNT libère une énergie de 4 184 kJ et font alors un simple produit en croix pour évaluer la masse équivalente TNT. Il a été mesuré précédemment que les cellules LG-HG2 et  $Li|LLZO|NMC$  libèrent une énergie de 80 kJ cela conduirait donc à un équivalent TNT d'environ 19 g.<sup>16,17,253</sup> Pour la cellule LG-HG2, aucune surpression aérienne n'a été détectée. Par conséquent, l'énergie libérée par la réaction thermique n'a pas été convertie en énergie pour générer une onde de surpression aérienne. Pour la cellule  $Li|LLZO|NMC$ , l'équivalent TNT ainsi calculé est 7 fois supérieur à celui déterminé par surpression aérienne. Seule une partie de l'énergie chimique libérée lors de l'emballage thermique a été convertie pour générer une onde de surpression aérienne ici 11 kJ. La cellule  $Li|LLZO|NMC$  n'est donc pas un engin explosif. Cependant, il est important d'évaluer de manière précise l'impact de l'onde de surpression générée sur les structures mécaniques environnantes : godet ou pack. Par conséquent, il est préférable d'estimer un équivalent TNT à partir d'un front de choc plutôt qu'à partir de l'énergie libérée lors de l'emballage thermique.

# Chapitre 4 : Modélisation de l'abus thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide

« Le savoir scientifique n'est pas absolu, mais socialement, culturellement, technologiquement et historiquement marqué, donc provisoire » Steven Rose.



# Introduction

Le Chapitre 2 : Emballage thermique à l'échelle de la cellule a montré que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  avait un comportement très différent des cellules graphite à électrolyte liquide et à électrolyte solide. Cette cellule a notamment une vitesse de réaction extrêmement rapide, 4 ms et une température maximale d'au moins 1 500 °C soit deux fois supérieure à celles des autres cellules testées. En outre, il ne reste que quelques morceaux de son godet à la fin de son emballage thermique. Le Chapitre 3 : Caractérisation des ondes de surpression aérienne pendant l'embalage thermique a montré que la cellule  $Li|LLZO|NMC$  génère une onde de surpression aérienne lors de son emballage thermique. L'objectif de ce chapitre est de développer un modèle d'embalage thermique et un modèle d'onde de surpression afin de mieux comprendre les chemins de réaction menant à l'embalage thermique de la cellule  $Li|LLZO|NMC$  et à la génération d'une onde de surpression aérienne.

Ce chapitre présente le développement d'un modèle d'embalage thermique 0D d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide à partir d'analyses *ante-mortem*, d'analyses de calorimétrie à balayage différentielle (DSC) et d'analyses thermogravimétrique (ATG) (Figure 86). Des analyses DSC ont été effectuées afin de déterminer certains paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Une analyse *ante-mortem* a été effectuée pour déterminer les paramètres massiques du modèle. Enfin, une analyse ATG a été effectuée sur l'électrode positive afin de déterminer la quantité d'oxygène libérée par celle-ci lors de l'embalage thermique.

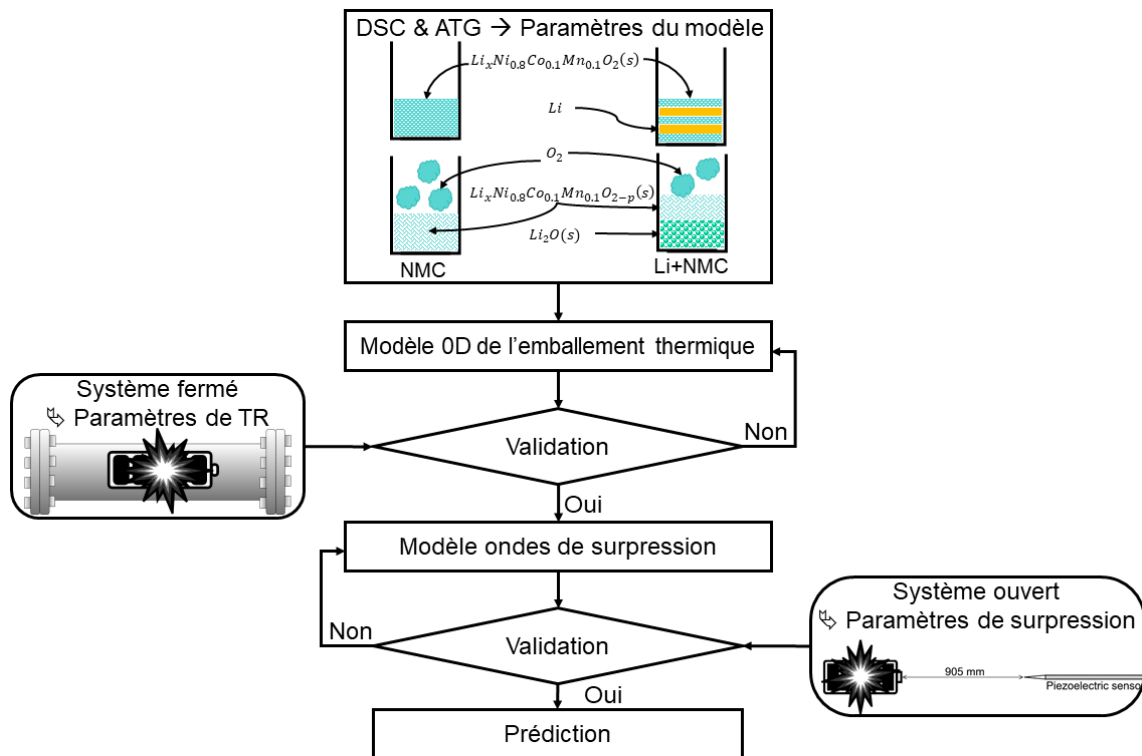


Figure 86 : Approche expérimentale pour un modèle d'embalage thermique 0D et modèle d'estimation des ondes de surpression d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide à partir d'analyses à l'échelle des matériaux (DSC et ATG), puis valider expérimentalement à l'échelle de la cellule et utiliser comme outil de prédiction.<sup>306</sup>

Un modèle 0D d'embalage thermique a été développé à partir de vitesses de réaction, de bilans de masse, d'un bilan thermique et de la loi des gaz parfaits. Ce modèle a pour but de déduire les grandeurs caractéristiques de l'embalage thermique tels que la température d'initiation, la température

maximale, la pression maximale, l'énergie libérée lors de l'emballement thermique et sa durée. Ces grandeurs caractéristiques ont été comparées à ceux obtenus expérimentalement à l'échelle de la cellule (chapitre 2) pour valider cette partie du modèle.

Ensuite, un modèle d'estimation des ondes de surpression aérienne été développé à partir d'un modèle d'équivalence de trinitrotoluène (TNT) (Figure 86). Ce modèle a pour objectif de déterminer les grandeurs caractéristiques de surpression liées à l'explosion d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide tels que la surpression aérienne et la masse équivalente TNT. Ces grandeurs caractéristiques ont été comparées à ceux obtenus expérimentalement à l'échelle de la cellule (chapitre 3) pour valider cette seconde partie du modèle.

Enfin, après validation de ces deux modèles, ils ont été utilisés pour prédire la sécurité d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide dans sa configuration « sans anode » (« anode-less » en anglais) (Figure 86). Cette technologie désigne un accumulateur dont la quantité de lithium est limitée à celle nécessaire pour effectuer un cyclage électrochimique.

# 1. Approche expérimentale

Pour modéliser l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide, il faut définir les hypothèses du modèle, ses paramètres et ses équations.

## 1.1 Hypothèses du modèle

Pour cette étude, l'électrode négative est composée d'un feuillet de lithium-métal de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, l'électrode positive est constituée de NMC811 et son collecteur de courant est en aluminium (Figure 87). Tous les liants présents dans les différents matériaux ont été négligés car leur ratio massique est faible. L'électrolyte solide considéré est le LLZO. Il a été montré que cet électrolyte solide est stable vis-à-vis du lithium-métal jusqu'à 350 °C.<sup>9</sup> En outre, dans le Chapitre 2, il a été montré que le LLZO était inerte thermiquement vis-à-vis de la réaction jusqu'à 800 °C. Il a donc été supposé que cet électrolyte était inerte vis-à-vis de la réaction lors de l'emballement thermique de la cellule. Enfin, le godet est constitué d'un acier au carbone laminé à froid (SPCE) avec un dépôt en nickel. Il est composé à plus de 99 % de fer. Il a donc été supposé que le godet n'était constitué que de fer (Figure 87).

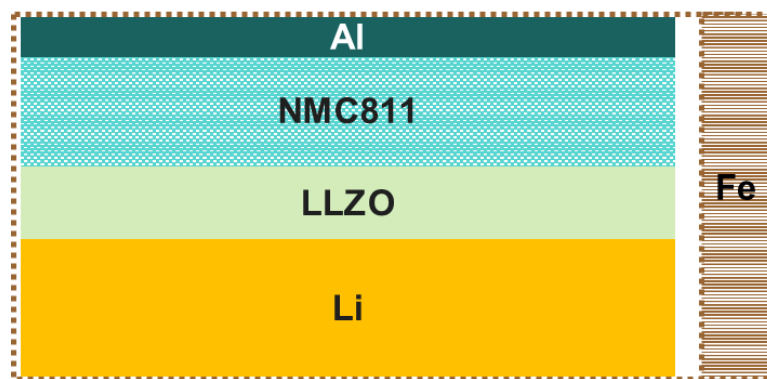


Figure 87 : Composition de la cellule lithium-métal à électrolyte solide.

Il a également été supposé que lors de la déstabilisation de la NMC811, sa perte de masse était due uniquement à la libération de l'oxygène. En outre, cette perte de masse a été considérée linéaire au cours du temps du fait des cinétiques très rapides (inférieures à 10 ms). Concernant les composés métalliques (*Al* et *Fe*), il a été supposé qu'ils ne réagissaient avec aucun autre des composés présents dans l'accumulateur. Les vitesses de réaction ont été supposées d'ordre égal à 1 afin d'utiliser l'équation de Kissinger pour déterminer les paramètres cinétiques. Enfin, pour le modèle d'ondes de surpression, il a été supposé que l'onde de surpression générée était uniquement due aux composés gazeux libérés.

## 1.2 Paramètres du modèle

Des analyses DSC ont été effectuées afin de déterminer certains paramètres cinétiques tels que l'énergie d'activation et le facteur de fréquence. Puis, une analyse *ante-mortem* de la cellule modélisée a été effectuée pour déterminer les paramètres massiques du modèle. Enfin, pour déterminer la quantité d'oxygène libérée par l'électrode positive lors de l'emballement thermique une analyse ATG a été effectuée.



## 1.2.1 Paramètres cinétiques

À partir d'analyses DSC, les paramètres cinétiques de la fusion du lithium-métal, de la déstabilisation de la poudre NMC811 et de la réaction chimique entre la poudre NMC811 et le lithium-métal ont été déterminés. Pour déterminer les paramètres cinétiques, il faut nettoyer la poudre de NMC811 afin d'enlever les liants comme le polyfluorure de vinylidène (PVDF). Les paramètres cinétiques : l'énergie d'activation et le facteur de fréquence ont été déterminés à partir de l'équation de Kissinger.<sup>261,262</sup>

Pour préparer la poudre de NMC811, la première étape consiste à récupérer l'électrode positive de l'accumulateur LG-HG2 en suivant le protocole présenté au chapitre 2 paragraphe 1.1. Toutes les étapes suivantes ont été réalisées dans une boîte à gant (BàG) avec des taux d'oxygène et d'eau inférieurs à  $0,1 \text{ mg. L}^{-1}$ . Cette électrode a été nettoyée avec le solvant carbonate de diméthyle (DMC – Sigma) afin d'enlever les solvants organiques et le sel présent à la surface de l'électrode comme expliqué au chapitre 2 paragraphe 1.1. La poudre NMC811 a été récupérée en grattant l'électrode positive à l'aide d'une spatule (Figure 88 – a). Cette poudre a été lavée avec le solvant n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP – Sigma) pour enlever les additifs présents tels que le PVDF. Des capsules (Eppendorf™) ont été remplies à un quart en volume de poudre NMC811 puis le volume restant a été complété avec le solvant NMP. Ces capsules ont été placées dans une centrifugeuse ayant une vitesse de rotation de 10 tours par minute (rpm) pendant 30 s. Puis, le solvant NMP a été vidé (Figure 88 – b). Cette opération a été renouvelée cinq fois. Ensuite, ce protocole de nettoyage a été répété deux fois supplémentaires en remplaçant le solvant NMP par celui de DMC (Figure 88 – c). Cette étape permet de retirer les traces de NMP restantes. La poudre est ensuite placée dans un SAS sous vide afin d'évaporer la DMC et de sécher la poudre.

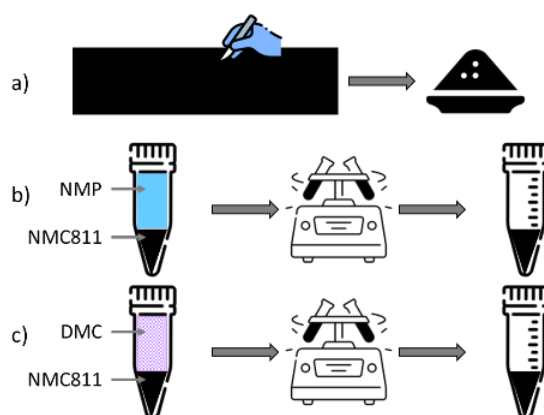


Figure 88 : Préparation de la poudre NMC811 a) grattage de l'électrode. Nettoyage de la poudre avec les solvants b) NMP et c) DMC.

Pour réaliser les analyses DSC, une masse de poudre de NMC811 entre 5 et 10 mg a été pesée puis placée dans un creuset en acier CrNi plaqué or (NETZSCH). Ensuite, ce creuset a été placé dans l'appareil DSC (NETZSCH – 404 F1 Pegassus). Un profil de température a été appliqué afin d'étudier ses changements de phase ou ses dégradations (Figure 89). Ce profil de température commence par un palier de 10 minutes à  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , puis une rampe de température a été appliquée pour atteindre  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  avec un palier de 10 minutes à cette température. Quatre rampes de température ont été utilisées : 5, 10, 15 et  $20 \text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ . Enfin, l'échantillon a été refroidi avec une rampe de température de  $20 \text{ }^{\circ}\text{C. min}^{-1}$  suivi d'un palier de 10 minutes à  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . En suivant le même protocole, des analyses DSC

ont été effectuées sur le couple de matériau lithium-métal et poudre NMC811. Le ratio massique utilisé est le même que celui entre l'électrode NMC811 et l'électrode lithium-métal dans la cellule  $Li|LLZO|NMC811$  (chapitre 2) soit  $\frac{m_{NMC811}}{m_{Li}} = 11,5$ .

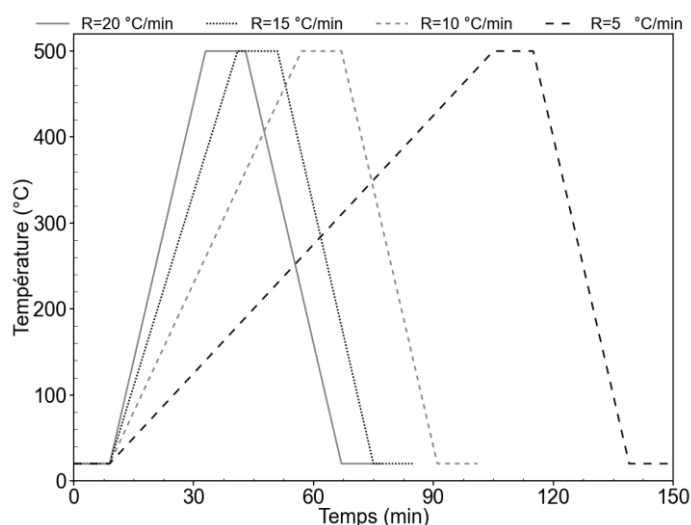


Figure 89 : Profils de températures appliqués pour les analyses DSC.

Ces analyses DSC ont été réalisées sur de la poudre NMC811 seule ou avec du lithium-métal. Les quatre rampes de température permettent d'appliquer l'équation de Kissinger afin de déterminer leurs paramètres cinétiques respectifs.<sup>261,262</sup> Une fois les paramètres cinétiques déterminés, il faut déterminer les paramètres massiques à l'aide d'analyses *ante-mortem* et ATG.

## 1.2.2 Paramètres massiques

Deux techniques ont été utilisées pour déterminer les paramètres massiques, l'analyse *ante-mortem* permet de déterminer les masses initiales de NMC811, *Li*-métal, LLZO, *Al* et *Fe*. Enfin, l'analyse ATG permet de déterminer la masse d'oxygène libérée lors de l'emballement thermique.

L'analyse *ante-mortem* préalablement réalisée par Sylvie Génies, a été utilisée pour déterminer les paramètres massiques initiaux du modèle *i.e.* les masses de tous les constituants de l'accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Chaque composant de la cellule a été pesé afin de déterminer leurs masses initiales.

Suite à la mise en œuvre de la poudre NMC811 délithiée, une analyses ATG a été effectuée sur cette poudre avec l'aide de Sorana Luca. Tout d'abord, cette poudre a été préparée avec le même protocole que celui présenté paragraphe 1.2.1. Cette fois-ci une quantité de poudre entre 30 et 60 mg a été prélevée. Cette poudre a été placée dans un creuset en alumine (NETZSCH) et l'ensemble a été mis dans un appareil ATG (NETZSCH – STA 449 F1). Le profil de température appliqué commence par un palier de température à 28 °C pendant 10 minutes suivi d'une rampe de température de 10 °C. min<sup>-1</sup> jusqu'à 1 400 °C. À cette température, un palier a été appliqué pendant 15 minutes. Enfin, l'échantillon a été refroidi avec une rampe de température de 20 °C. min<sup>-1</sup>. Le but de cette expérience a été de déterminer la quantité *p* de dioxygène libérée lors de la déstabilisation thermique de NMC811. Dans la littérature, les analyses ATG sont généralement effectuées entre 25 et 600 °C.<sup>133,142</sup> Certaines analyses sont effectuées jusqu'à 800 °C.<sup>136,149</sup> Dans la littérature, il n'y a pas à ma connaissance d'analyse ATG

entre 25 et 1 400 °C effectuées sur de la poudre délithiée d'électrode positive. Les valeurs maximales de température attendues sont de l'ordre de 2 500 °C.<sup>10</sup> Par conséquent, la température maximale atteinte lors des analyses ATG est faible comparée à la valeur maximale attendue lors de l'emballlement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide.

## 1.3 Équations du modèle 0D d'emballlement thermique

Un modèle thermique 0D a été développé pour simuler l'emballlement thermique d'une cellule  $Li|LLZO|NMC811$  de 3 Ah. Un modèle thermique 0D est un modèle où la température de la cellule est supposée homogène dans l'espace (Figure 90). Les variations de température dépendent uniquement de la variable de temps,  $t$ . Le système considéré est l'accumulateur. En outre, l'électrode positive NMC811 a été chargée à un état de charge (SOC) de 100 % cela signifie que son taux de lithiation est de 0,28. Par la suite, la NMC811 sera nommée  $MO_2$  avec  $M : Li_{0,28}Ni_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}$ .

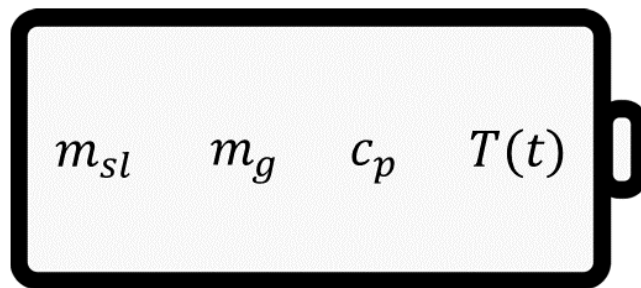
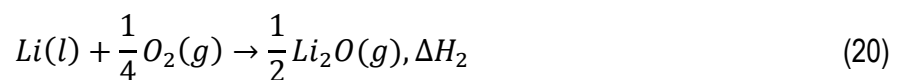
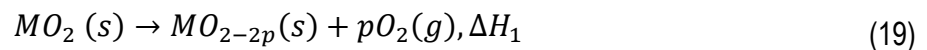


Figure 90 : Schéma de la cellule pour modèle 0D avec  $T(t)$  la température homogène de la cellule et  $m_{sl}$ ,  $m_g$  et  $c_p$  la masse des composés solides et liquides, la masse des composés gazeux et la capacité spécifique de la cellule.

### 1.3.1 Réactions chimiques et changements de phase

Ce modèle prend en considération deux réactions chimiques : la déstabilisation de  $MO_2$  avec la libération d'une quantité  $p$  de  $O_2(g)$  (Eq.(19)) et la réaction entre ce dernier et le lithium-métal fondu qui forme  $Li_2O(g)$  (Eq.(20)). Ce modèle prend également en compte cinq changements de phase : la fusion/solidification du lithium (Eq.(21)), l'évaporation/liquéfaction et la solidification/fusion de  $Li_2O$  (Eq.(22) et (23)) et la fusion/solidification de l'aluminium et du fer (Eq.(24) et (25)).



Une fois les réactions chimiques et les changements de phase identifiés, les vitesses de chaque réaction ont pu être déterminées.

### 1.3.2 Vitesses de réaction

Les vitesses des réactions chimiques de l'espèce  $i$  ( $r_i - \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ont été basées sur la loi d'Arrhenius (chapitre 1 paragraphe 4.2.1). Les paramètres de ces équations sont : la masse du composant  $i$  ( $m_i - \text{g}$ ), le facteur de fréquence ( $A - \text{s}^{-1}$ ), l'énergie d'activation ( $E_a - \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et la constante des gaz parfaits ( $R - \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Les vitesses de réaction de la déstabilisation de  $MO_2$  et de la formation de  $Li_2O$  sont respectivement les équations (26) et (27). Pour le changement de phase de la fusion/solidification du lithium, la vitesse de réaction basée sur la loi d'Arrhenius a également été choisie (Eq.(28)) car ce changement de phase a lieu à 180 °C et peut être observé contrairement aux autres changements de phase qui ont lieu à au moins 600 °C. Pour les autres changements de phase, il a été supposé que les vitesses de réaction étaient proportionnelles à la différence de température au cours du temps. Les équations (29) et (30) sont les vitesses de réaction pour les changements de phase de  $Li_2O$  : liquéfaction/évaporation et fusion/solidification avec  $\beta$  ( $\text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) le paramètre de diffusion et  $T_h$  (K) la température de changement de phase de l'espèce  $h$ . Les vitesses de changement de phase de fusion/solidification de l'aluminium et du fer sont également proportionnelles à la différence de température (Eq.(31) et (32)).  $\alpha_{Al}$  et  $\alpha_{Fe}$  représentent les fractions massiques d'aluminium liquide et de fer liquide par rapport à leur masse totale respective d'aluminium ( $m_{Al}$ ) et de fer ( $m_{Fe}$ ).

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) m_{MO_2} \quad (26)$$

$$r_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) m_{Li(l)} \quad (27)$$

$$r_3 = A_3 \exp\left(-\frac{E_{a3}}{RT}\right) m_{Li(s)} \quad (28)$$

$$r_4 = \beta_4 (T_{Li_2O(l \leftrightarrow g)} - T) m_{Li_2O(g)} \quad (29)$$

$$r_5 = \beta_5 (T_{Li_2O(s \leftrightarrow l)} - T) m_{Li_2O(l)} \quad (30)$$

$$r_6 = \beta_6 (T_{Al(s \leftrightarrow l)} - T) m_{Al} \alpha_{Al} \quad (31)$$

$$r_7 = \beta_7 (T_{Fe(s \leftrightarrow l)} - T) m_{Fe} \alpha_{Fe} \quad (32)$$

À partir des vitesses de réaction et de changements de phase, les bilans massiques ont été déduits.

### 1.3.3 Bilans de masse

Les bilans de masses sont basés sur la loi de conservation de la masse (chapitre 1 paragraphe 4.2.2). Dans cette étude, le système considéré est l'accumulateur. Les bilans de masses sont écrits pour chaque espèce  $i$ . L'accumulateur en tant que système fermé, a ses débits d'entrée et de sortie de l'espèce  $i$  nulles. Par conséquent, le débit d'accumulation de l'espèce  $i$ ,  $\frac{dm_i}{dt}$  dépend uniquement de  $r_i$ ,

le taux de génération ou de consommation de l'espèce  $i$ . Les bilans de masse des espèces  $MO_2$ ,  $MO_{2-2p}$ ,  $Li(s)$ ,  $Li(l)$ ,  $Li_2O(g)$ ,  $Li_2O(l)$ ,  $Li_2O(s)$ ,  $\alpha_{Al}$  et  $\alpha_{Fe}$  ont pour équations respectives Eq.(33), Eq.(34), Eq.(35), Eq.(36), Eq.(37), Eq.(38), Eq.(39), Eq.(40), Eq.(41) et Eq.(42).

$$\frac{dm_{MO_2}}{dt} + r_1 = 0 \quad (33)$$

$$\frac{dm_{MO_{2-2p}}}{dt} - r_1 = 0 \quad (34)$$

$$\frac{dm_{Li(s)}}{dt} + r_3 = 0 \quad (35)$$

$$\frac{dm_{Li(l)}}{dt} + r_2 - r_3 = 0 \quad (36)$$

$$\frac{dm_{O_2}}{dt} - \frac{p}{2} r_1 + \frac{1}{4} r_2 = 0 \quad (37)$$

$$\frac{dm_{Li_2O(g)}}{dt} - r_2 + r_4 = 0 \quad (38)$$

$$\frac{dm_{Li_2O(l)}}{dt} - r_4 + r_5 = 0 \quad (39)$$

$$\frac{dm_{Li_2O(s)}}{dt} - r_5 = 0 \quad (40)$$

$$\frac{d\alpha_{Al}}{dt} + r_6 = 0 \quad (41)$$

$$\frac{d\alpha_{Fe}}{dt} + r_7 = 0 \quad (42)$$

Les bilans de masse de toutes les espèces prises en compte dans l'emballlement thermique ont été déterminés. Dans la suite, ils ont été utilisés pour effectuer le bilan thermique de l'accumulateur lors de l'emballlement thermique.

### 1.3.4 Bilan thermique

Expérimentalement, l'accumulateur est chauffé à l'aide d'un fil chauffant entourant la cellule qui permet d'asservir une rampe de température  $R_T$  ( $^{\circ}C. \min^{-1}$ ), ici de  $6 \text{ }^{\circ}C. \min^{-1}$  selon la norme DO311<sup>288</sup> (Eq.(43)). La chaleur ( $\dot{Q}_i - J. s^{-1}$ ) de chaque réaction chimique et de chaque changement de phase a été déterminée à partir de l'enthalpie de la réaction  $i$  ( $\Delta H_i - kJ. g^{-1}$ ) et de  $r_i$  (Eq.(44)). Le bilan thermique est composé de cinq termes. Le premier est la somme des chaleurs de réaction. Le deuxième terme correspond au stockage de la chaleur dans l'accumulateur provenant de la variation de la masse des composant solides et liquides ( $m_{sl} - g$ ), de  $T$  et de la capacité spécifique à pression constante de l'accumulateur ( $c_p - J. K^{-1}. kg^{-1}$ ). Le troisième terme correspond à l'accumulation de chaleur dans la masse des gaz ( $m_{gaz} - g$ ) et de la capacité spécifique des gaz à volume constant ( $c_v - J. K^{-1}. kg^{-1}$ ). Le quatrième terme représente les échanges thermiques entre l'accumulateur et l'extérieur par conduction thermique avec  $S$  ( $m^2$ ) la surface de la cellule,  $T_{ext}$  (K) la température extérieure et  $h$  ( $W. m^{-2}. K^{-1}$ ) le coefficient de transfert thermique entre l'accumulateur et l'extérieur. Enfin, le dernier

terme représente les échanges thermiques entre l'accumulateur et l'extérieur par rayonnement thermique avec  $\varepsilon$  l'émissivité de l'accumulateur et  $\sigma$  ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$ ) la constante de Stefan-Boltzmann.

$$\frac{dT_{ext}}{dt} - R_T = 0 \quad (43)$$

$$\dot{Q}_i = r_i \Delta H_i \quad (44)$$

$$\sum_{i=1}^7 \dot{Q}_i + c_p \frac{dm_{sl}T}{dt} + \frac{dm_{gaz}c_vT}{dt} + hS(T - T_{ext}) + \varepsilon \sigma S (T^4 - T_{ext}^4) = 0 \quad (45)$$

Les vitesses de réaction, les bilans de masse et le bilan thermique ont pour référentiel l'accumulateur. Pour déterminer la pression libérée dans le calorimètre, la loi des gaz parfaits à été utilisée en considérant le calorimètre comme référentiel.

### 1.3.5 Estimation de la pression

Pour déterminer la pression à l'intérieur du calorimètre, le système considéré est le calorimètre. La pression  $P$  (Pa) dans le calorimètre a été déterminée à partir des masses des espèces gazeuses :  $O_2(g)$  et  $Li_2O(g)$ , de leurs masses molaires respectives  $M$  ( $g \cdot mol^{-1}$ ),  $R$ ,  $T$  et du volume du calorimètre  $V_{calo}$  ( $m^3$ ) (Eq.(46)).

$$P = \left( \frac{m_{O_2}}{2M_O} + \frac{m_{Li_2O(g)}}{M_O + 2M_{Li}} \right) T \frac{R}{V_{calo}} \quad (46)$$

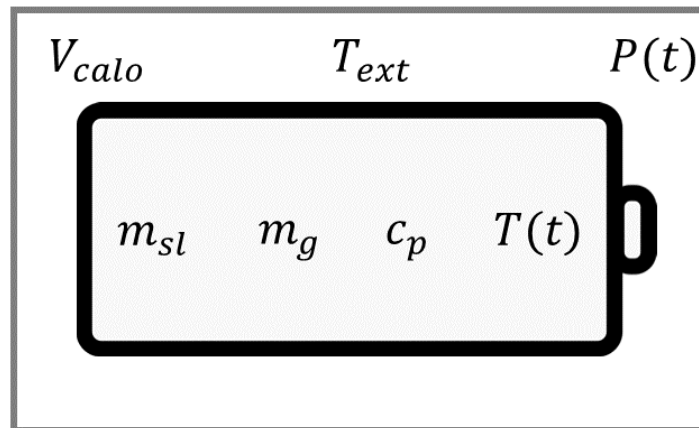


Figure 91 : Schéma de la cellule dans le calorimètre (rectangle gris) avec ses paramètres  $V_{calo}$  et  $T_{ext}$  et sa grandeur caractéristique  $P(t)$ .

Toutes les équations présentées dans cette partie ont permis de construire le modèle 0D de l'emballage thermique de l'accumulateur  $Li|LLZO|MO_2$  dans le calorimètre. Ce modèle donne accès aux grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique comme la température d'initiation ( $T_{ini}$ ), la température maximale ( $T_{max}$ ), la pression maximale ( $P_{max}$ ), l'énergie libérée lors de l'emballage thermique ( $E$ ) et sa durée ( $d_{TR}$ ). La masse de gaz libérée lors de l'emballage thermique est la variable sur laquelle se base le modèle d'estimation des ondes de surpression.

## 1.4 Équations du modèle d'estimation des ondes de surpression

Pour caractériser les ondes de surpression aériennes émises en champs libre un modèle a été développé (Figure 92). Il a pour but de déterminer ses deux grandeurs caractéristiques : la masse d'équivalent TNT ( $m_{TNT}$ ) et la surpression aérienne ( $p^0$ ). La masse d'équivalent TNT est une grandeur utilisée conventionnellement pour décrire l'énergie libérée lors d'une explosion. La masse d'un kilogramme de TNT ( $m_{1kg}$ ) correspond à une énergie de 4 184 kJ ( $E_{TNT} - J$ ). La seconde grandeur est la surpression aérienne, elle permet de prédire les effets de l'explosion sur les structures et sur les hommes.

Ce modèle considère comme donnée d'entrée la quantité massique de gaz généré par l'emballage thermique ( $m_{gaz}$ ). À partir de cette valeur, l'énergie libérée par les gaz peut être calculée avec un bilan thermique (Eq. (47)). L'énergie libérée par les gaz lors de l'emballage thermique ( $E_{gaz} - J$ ) a été déterminée à partir de  $m_{gaz}$ ,  $c_v$ ,  $T_{c,max}$  (K) la température maximale de combustion et  $T_i$  (K) la température ambiante initiale. Comme cette énergie est libérée de manière extrêmement rapide (inférieure à 10 ms), alors il a été supposé qu'une onde de surpression aérienne était générée. Cette énergie peut également être exprimée par la masse équivalente de TNT,  $m_{TNT}$  (g).  $E_{gaz}$  a été divisée par  $E_{TNT}$  pour déterminer  $m_{TNT}$  (Eq.(48)). Pour déterminer, la seconde grandeur caractéristique, la distance réduite  $Z$  (m.  $kg^{-1/3}$ ) a été calculée à partir de  $m_{TNT}$  et de  $d$  (m) la distance considérée à partir du centre de l'explosion (Eq.(49)). Enfin, la surpression générée par l'onde de choc ( $p^0 - Pa$ ) a été déterminée à partir de  $Z$  et de la pression ambiante ( $P_a - Pa$ ) (Eq.(50)).<sup>302</sup>

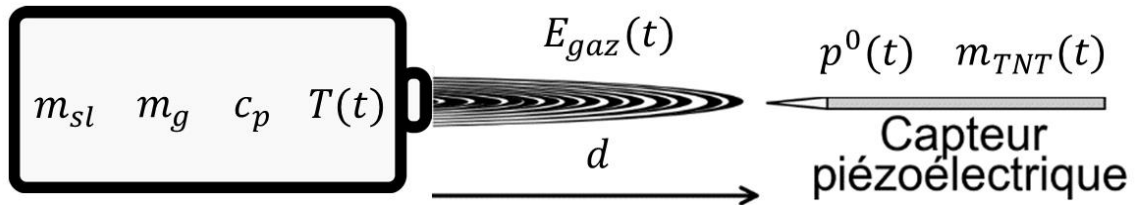


Figure 92 : Schéma de l'emballage thermique d'une cellule en champs libre pour estimer les ondes de surpression à partir de  $E_{gaz}(t)$  avec ses grandeurs caractéristiques  $m_{TNT}(t)$  et  $p^0(t)$ .

$$E_{gaz} = m_{gaz} c_v (T_{c,max} - T_i) \quad (47)$$

$$m_{TNT} = \frac{E_{gaz}}{E_{TNT}} m_{1kg} \quad (48)$$

$$Z = \frac{d}{m_{TNT}^{1/3}} \quad (49)$$

$$\frac{p^0}{P_a} = \frac{808 \left[ 1 + \left( \frac{Z}{4.5} \right)^2 \right]}{\sqrt{1 + \left( \frac{Z}{0.048} \right)^2} \sqrt{1 + \left( \frac{Z}{0.32} \right)^2} \sqrt{1 + \left( \frac{Z}{1.35} \right)^2}} \quad (50)$$

Toutes les équations présentées dans cette partie ont permis de construire le modèle d'estimation des ondes de surpression lors de l'emballage thermique de l'accumulateur  $Li|LLZO|MO_2$ . Ce modèle donne accès aux grandeurs caractéristiques de surpression aérienne comme  $m_{TNT}$  et  $p^0$ .

## 2. Résultats

Dans cette partie, le but est de comprendre le rôle des matériaux dans les chemins de réaction menant à l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Pour cela, les paramètres massiques et cinétiques du modèle ont été déterminés. Puis, chaque réaction chimique et changement de phase ont été étudiés individuellement et collectivement afin de déterminer comment chaque réaction influence l'emballement thermique. Les résultats du modèle prenant en considération toutes les réactions ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement aux chapitres 2 et 3 pour validation. Enfin, ce modèle a été utilisé pour évaluer la sécurité d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide en technologie « sans anode » (ou anode-less en anglais), *i.e.* à SOC 0 %, il n'y a pas de lithium-métal à l'électrode négative.

### 2.1 Paramètres du modèle

Des analyses DSC ont été effectuées sur la poudre  $MO_2$  seule ou avec du lithium-métal comme expliqué au paragraphe 1.2.1. Ces analyses permettent d'appliquer la méthode de Kissinger pour déterminer les paramètres cinétiques :  $E_a$  et  $A$  (Eq.(51)).<sup>261,262</sup> Pour pouvoir l'utiliser, il faut appliquer différentes rampes de température ( $\alpha_j - K. \text{min}^{-1}$ ) et déterminer la température maximale de chaque pic  $k$  à chaque rampe de température  $j$  ( $T_{k,j} - K$ ).

$$\ln\left(\frac{\alpha_j}{T_{k,j}^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_{k,j}} \quad (51)$$

Les analyses DSC effectuées sur la poudre  $MO_2$  montrent deux pics exothermiques, à 230 et 390 °C (Figure 93 – a). Les paramètres cinétiques de cette poudre ont été déterminés à partir du pic à 390 °C (Figure 93 – c). Deux pics exothermiques à 230 et 390 °C ont également été observés sur les analyses DSC effectuées sur la poudre  $MO_2$  en présence de lithium-métal (Figure 93 – b). Les paramètres cinétiques de ce couple de matériaux ont également été déterminés à partir du pic à 390 °C (Figure 93 – d). Les analyses DSC sur le couple de matériau  $Li + MO_2$  a un pic endothermique à 185 °C qui n'apparaît pas sur les analyses DSC de  $MO_2$ . Par conséquent, ce pic est lié exclusivement à la fusion du lithium-métal et a été utilisé pour déterminer les paramètres cinétiques de la fusion du lithium-métal. Les paramètres cinétiques sont donnés Tableau 10.

Tableau 10 : Paramètres cinétiques pour la déstabilisation de  $MO_2$  (Eq.(19)), la formation de  $Li_2O$  (Eq.(20)) et la fusion/solidification du lithium-métal (Eq.(21)).<sup>306</sup>

	$E_a$ (J. mol <sup>-1</sup> )	$A$ (s <sup>-1</sup> )
Déstabilisation $MO_2$ Eq.(19)	9,79 10 <sup>4</sup>	1,47 10 <sup>7</sup>
Formation de $Li_2O$ Eq.(20)	9,66 10 <sup>4</sup>	1,26 10 <sup>7</sup>
Fusion du lithium Eq.(21)	3,45 10 <sup>5</sup>	2,29 10 <sup>39</sup>



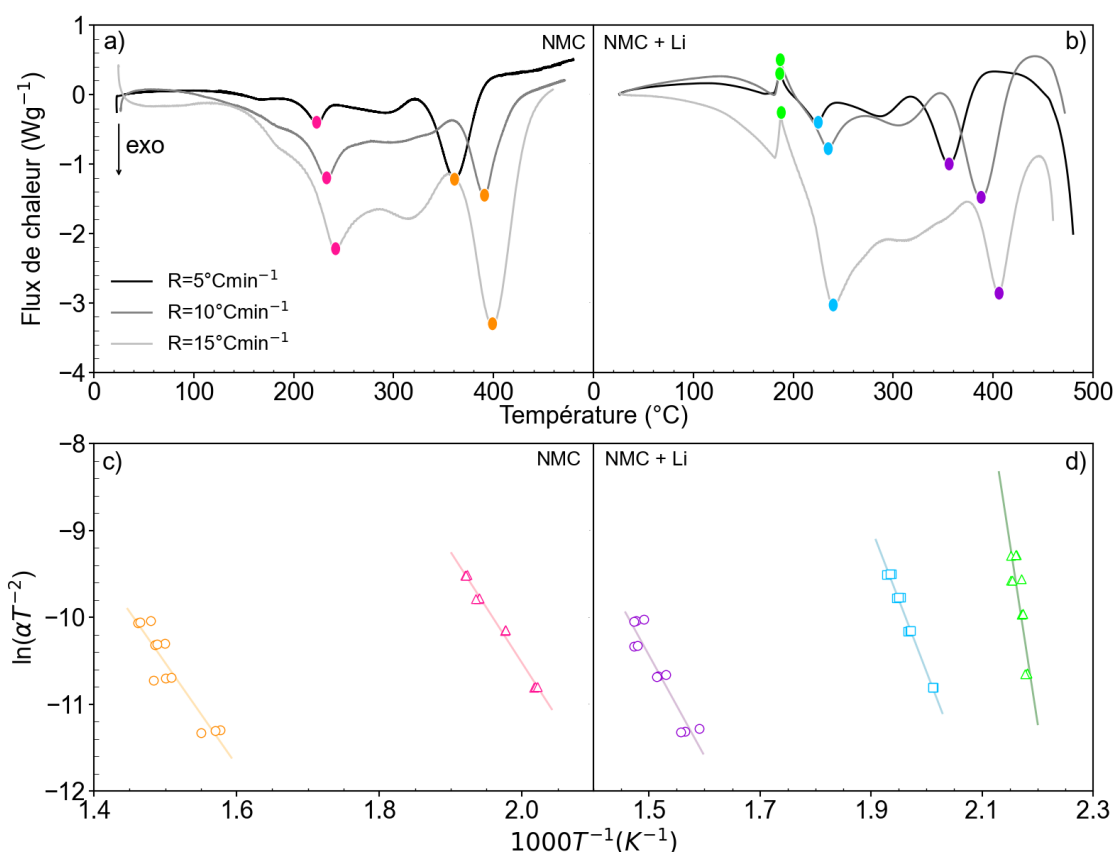


Figure 93 : Analyses DSC à différentes rampes de température 5, 10 et 15 °Cmin<sup>-1</sup> pour de la poudre de MO<sub>2</sub> a) seule et b) avec du lithium-métal. Équation de Kissinger pour de la poudre de MO<sub>2</sub> c) seule et d) avec du lithium-métal.<sup>306</sup>

En suivant le protocole du paragraphe 1.2.2, les masses initiales de MO<sub>2</sub>, Li(s), LLZO, Al(s) et Fe(s) ont été déterminées et données Tableau 11.

Tableau 11 : Masses initiales de MO<sub>2</sub>(s), Li(s), LLZO, Al(s) et Fe(s).

	MO <sub>2</sub> (s)	Li(s)	LLZO	Al(s)	Fe(s)
m <sub>0</sub> (g)	15,25	1,33	3,00	0,83	8,50

Le dernier paramètre déterminé est la quantité de O<sub>2</sub> libérée lors de la déstabilisation de l'électrode positive MO<sub>2</sub>. Pour cela, le protocole d'analyse ATG (paragraphe 1.2.2) a été appliqué. La Figure 94 montre que la perte de masse de MO<sub>2</sub> est de 27 %. En prenant comme hypothèse que la perte de masse est uniquement due à la libération de l'oxygène, il en a été déduit que la perte de masse de O<sub>2</sub> est 74 %. Donc, p = 0,74. Cette valeur a été calculée à partir du ratio de la masse molaire de MO<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub>.

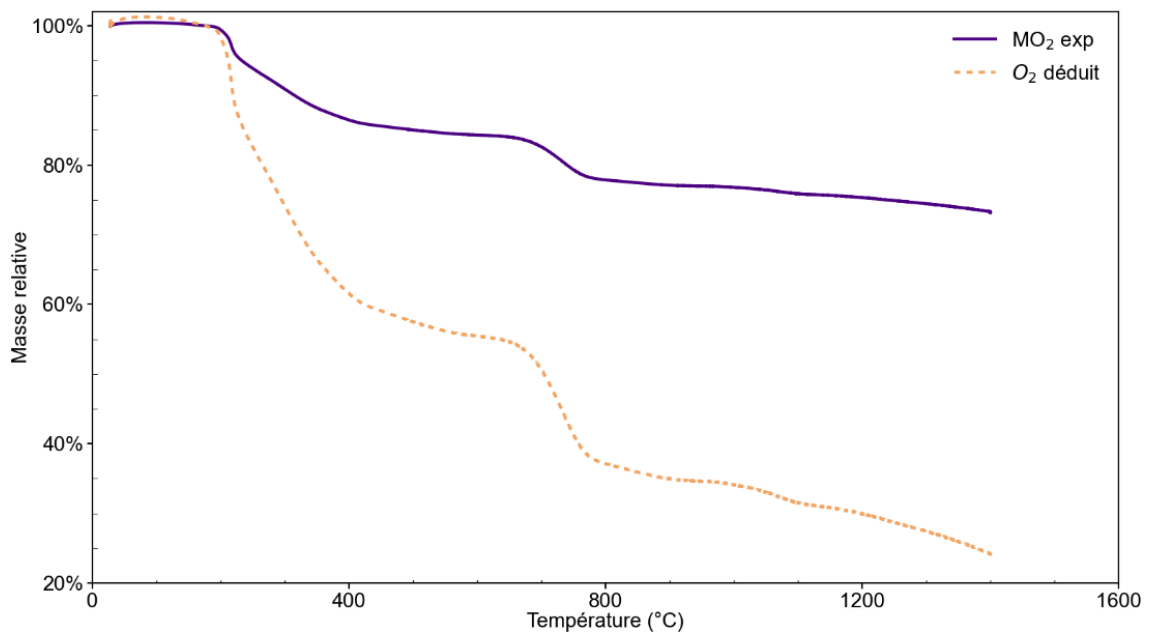


Figure 94 : Masses relatives de  $MO_2$  en fonction de la température entre 28 et 1 400 °C obtenues par ATG et celles de  $O_2$  déduit à partir de la perte de masse de  $MO_2$ .<sup>16</sup>

Les paramètres cinétiques et massiques ont été déterminés expérimentalement. Les autres paramètres nécessaires à la construction du modèle en système fermé ont été extraits de la littérature et d'hypothèses et sont donnés Annexe 1 : Tableau 19, Tableau 20 et Tableau 21. Les paramètres pour le modèle en système ouvert proviennent également de la littérature et sont donnés Annexe , Tableau 22.

## 2.2 Modèle 0D d'emballage thermique

Les paramètres du modèle ont été définis. Par la suite, les réactions chimiques et les changements de phase ont été étudiés séparément afin de déterminer le rôle de chaque matériau dans l'emballage thermique. Puis, un modèle complet a été étudié pour déterminer les paramètres de l'emballage thermique pour un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Enfin, ces paramètres ont été comparés à ceux obtenus expérimentalement au chapitre 2 afin de vérifier la validité du modèle.

### 2.2.1 Bilan de masse

Dans notre cellule, on considère une couche de lithium-métal d'épaisseur de 50  $\mu\text{m}$  pour deux couches de  $MO_2$ . Chaque couche de  $MO_2$  a une épaisseur de 53  $\mu\text{m}$ .

La masse de l'électrode négative de lithium-métal est de 1,33 g ce qui correspond à 192 mmol. Pour être dans les conditions stœchiométriques de l'équation (20), il faut 48 mmol d'oxygène soit 1,53 g. La masse de  $MO_2$  est de 15,25 g, dont 5,46 g d'oxygène. Par conséquent, pour être dans les conditions stœchiométriques, il faudrait avoir consommé 28 % de l'oxygène, soit une perte de masse de 10 % si l'on considère uniquement la libération de l'oxygène lors de la déstabilisation de l'électrode positive de  $MO_2$ .

## 2.2.2 Réactions chimiques

Les deux réactions chimiques de ce modèle ont été étudiées séparément puis ensemble afin de comprendre leur influence respective sur l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide.

La première réaction chimique étudiée est la déstabilisation de l'électrode positive libérant de l'oxygène lors de l'augmentation de la température (Eq.(19)). Pour cela, toutes les vitesses de réaction sont supposées nulles hormis  $r_1$  (Eq.(26)). Par conséquent, seules les masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$  et  $O_2$  (Eq.(33), (34) et (37)) évoluent. Pour la comparaison avec l'analyses ATG, seule les masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$  et  $O_2$  ont été prises en compte. En revanche, pour le modèle étudiant la contribution de la déstabilisation de  $MO_2$  lors de l'emballement thermique, les autres matériaux sont supposés inertes vis-à-vis de la réaction.

La Figure 95 montre que la perte de masse finale de  $MO_2$  est la même expérimentalement ou numériquement. Cependant, cette perte de masse maximale est obtenue à 1 580 °C numériquement au lieu de 1 400 °C expérimentalement. Lors de la simulation numérique la température maximale atteinte a été calculée à partir de l'équation (45). En outre, la vitesse de réaction de déstabilisation de la  $MO_2$  a été déterminée à partir d'une loi d'Arrhenius d'ordre 1. Il se pourrait que l'ordre de réaction expérimental soit différent de 1, ce qui expliquerait cette différence de température maximale. La seconde différence réside dans le fait qu'expérimentalement la perte de masse se fait par palier alors, que numériquement elle a été considérée comme linéaire. Il en est de même pour la perte de masse déduite de  $O_2$ . Cette hypothèse de linéarité a été faite car la cinétique de réaction est extrêmement rapide, inférieure à 10 ms.

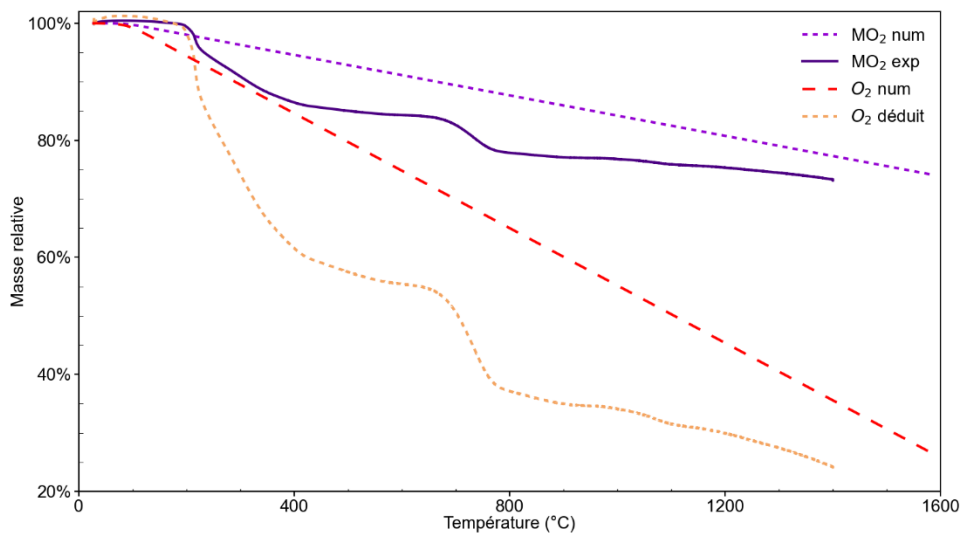


Figure 95 : Masse relative de  $MO_2$  en fonction de la température entre 28 et 1 600 °C obtenues expérimentalement par ATG et numériquement ainsi que la masse relative de  $O_2$  déduite et obtenue numériquement.<sup>306</sup>

La Figure 96 montre l'évolution des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$  et  $O_2$  et de la température au cours de la déstabilisation de  $MO_2$ . Lorsque la température atteint 180 °C, l'électrode positive commence à libérer son oxygène. La température augmente de 180 à 900 °C en libérant l'oxygène de l'électrode positive pendant 100 ms.

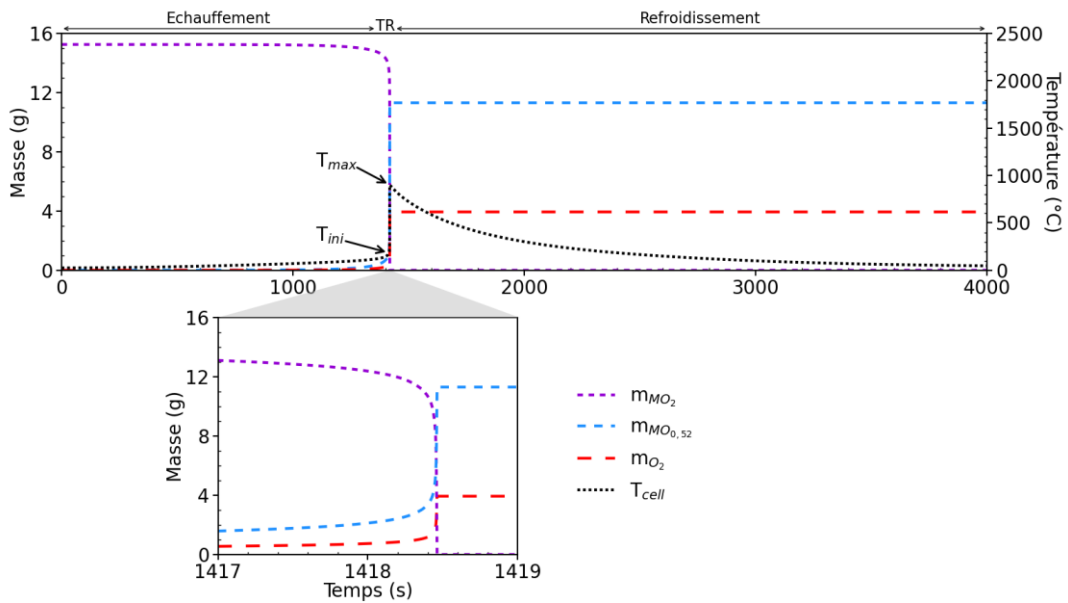


Figure 96 : Évolution des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$  et  $O_2$  et de la température lors de la déstabilisation de l'électrode positive.

La seconde réaction chimique étudiée est la formation de  $Li_2O(g)$  à partir de  $O_2(g)$  et  $Li(l)$  (Eq.(20)). Pour cela, toutes les vitesses de réaction sont supposées nulles hormis  $r_2$  (Eq.(27)). Par conséquent, seules les masses de  $O_2$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O(g)$  (Eq.(36) à (38)) évoluent. Les autres matériaux sont supposés inertes vis-à-vis de la réaction.

La Figure 97 montre l'évolution des masses de  $O_2(g)$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O(g)$  et de la température lors de la formation de  $Li_2O(g)$ . Lorsque la température atteint 260 °C,  $Li(l)$  réagit avec  $O_2$  pour former  $Li_2O(g)$ . La température augmente de 260 à 710 °C en 500 ms.

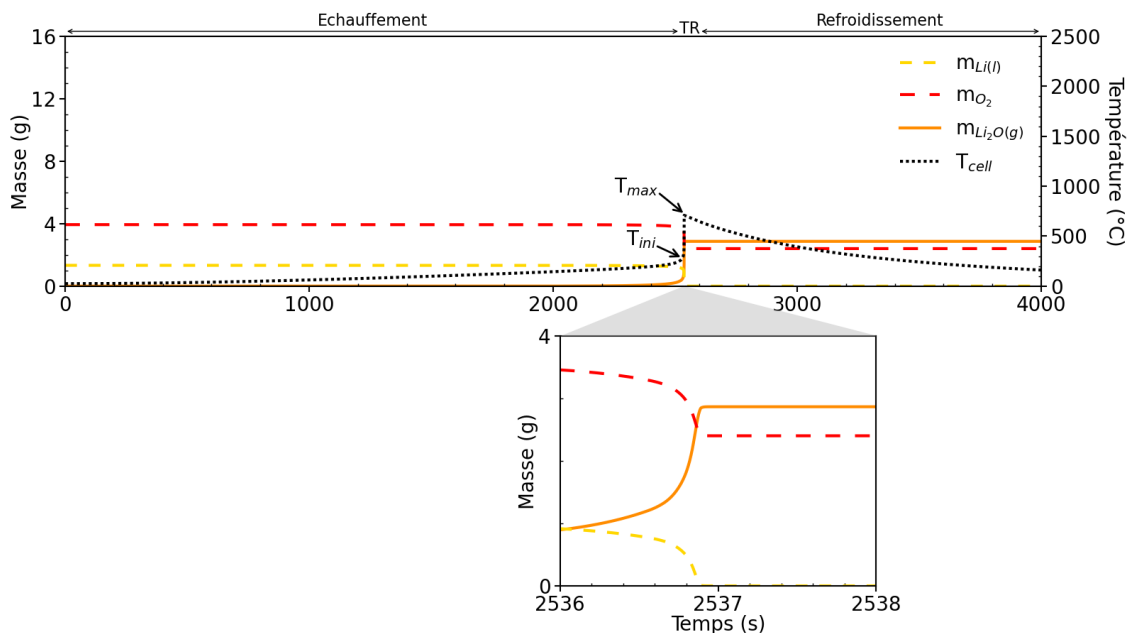


Figure 97 : Évolution des masses de  $O_2$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O(g)$  et de la température lors de la formation de  $Li_2O(g)$ .

Pour comprendre la dépendance des réactions chimiques lors de l'emballage thermique, un modèle prenant en compte ces deux réactions chimiques a été étudié. Les vitesses de réaction sont nulles hormis  $r_1$  (Eq.(26)) et  $r_2$  (Eq.(27)). Les bilans de masses sont ceux pour  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li(l)$

et  $Li_2O(g)$  (Eq.(33), (34), (36) à (38)). Les autres masses sont considérées inertes vis-à-vis de la réaction.

La Figure 98 montre l'évolutions des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O(g)$  et de la température lors des réactions chimiques de déstabilisation de l'électrode positive et la formation de  $Li_2O(g)$ . Lorsque la température atteint 180 °C, l'électrode positive libère une quantité suffisante d'oxygène pour déclencher l'emballement thermique. La température d'initiation est similaire à celle de la déstabilisation de  $MO_2$ . C'est par conséquent cette réaction qui déclenche l'emballement thermique. Ensuite, la température augmente brutalement de 180 à 1 450 °C en 6 ms. La température maximale est supérieure à celle des deux réactions chimiques. Ainsi, la combinaison des deux réactions chimiques permet d'atteindre des températures plus élevées.

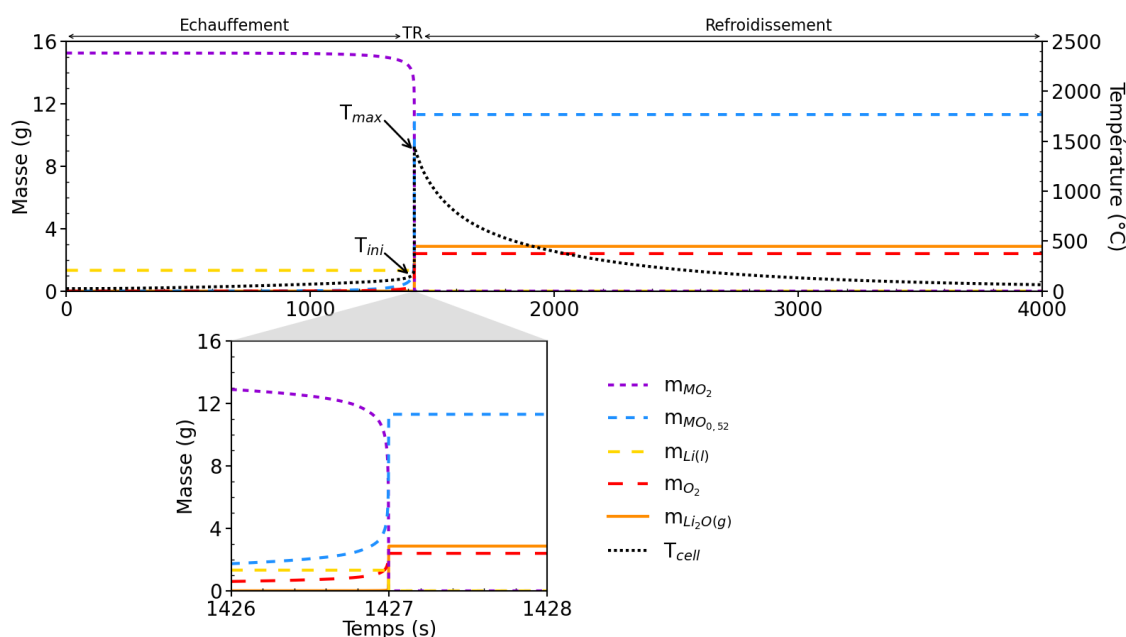


Figure 98 : Évolution des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O(g)$  et de la température lors de la prise en compte des réactions chimiques (19) et (20).

Le Tableau 12 permet de déterminer l'influence de chaque réaction chimique vis-à-vis de la combinaison des deux réactions. La pression maximale est supérieure à celle des deux réactions chimiques. Ainsi, la combinaison des deux réactions chimiques permet d'atteindre des pressions plus élevées. L'énergie libérée par les deux réactions chimiques est la somme de l'énergie libérée par chacune des réactions. Enfin, la durée de l'emballement thermique est de 6 ms. La formation de  $Li_2O$  seule est longue (0,5 s). En combinant les deux réactions chimiques, la température de l'accumulateur augmente une première fois significativement avec la libération de l'oxygène (Eq. (19)). Par conséquent, lors de la formation de  $Li_2O$  la température de l'accumulateur est plus élevée et sa cinétique plus rapide.

Tableau 12 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour les réactions chimiques : déstabilisation de l'électrode positive (Eq.(19)) et formation de  $Li_2O$  (Eq.(20)) seules ou combinées.

Équations	$T_{ini}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$P_{max}(bar)$	$E(kJ)$	$d_{TR}(ms)$
Déstabilisation $MO_2$ (19)	180	900	22	19	100
Formation de $Li_2O$ (20)	260	710	26	19	500

Combinaison (19) et (20)	180	1 450	45	38	6
--------------------------	-----	-------	----	----	---

Les deux réactions chimiques : la déstabilisation de l'électrode positive (Eq.(19)) et la formation de  $Li_2O(g)$  (Eq.(20)) ont été étudiées séparément et ensemble afin de mieux comprendre leur influence sur l'emballlement thermique.

En plus des réactions chimiques, les changements de phase pourraient également avoir une influence sur l'emballlement thermique de l'accumulateur lithium-métal à électrolyte solide.

### 2.2.3 Changements de phase

Cinq changements de phase ont été considérés. Le premier est la fusion de  $Li$  (Eq.(21)). Il a lieu pendant l'échauffement de l'accumulateur et emmagasine une énergie de  $-1$  kJ (Tableau 13). Par conséquent, ce changement de phase a un impact négligeable sur l'emballlement thermique. Les deuxième et troisième changements de phase sont la fusion/solidification de  $Al$  (Eq.(24)) et  $Fe$  (Eq.(25)). Leurs fusions ont lieu pendant la phase de l'emballlement thermique et leurs solidifications ont lieu lors de la phase de refroidissement. Ces réactions libèrent une énergie de  $\pm 0,3$  kJ ou de  $\pm 2$  kJ en fonction du sens de réaction (Tableau 13). En outre, ces énergies sont faibles et leurs impacts sont négligeables. Les quatrième et cinquième changements de phase sont la liquéfaction et la solidification de  $Li_2O$ . Ils ont lieu lors de l'emballlement thermique ou du refroidissement. La liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)) puis sa solidification (Eq.(23)) libèrent respectivement 34 et de 6 kJ (Tableau 13). L'énergie libérée par la liquéfaction de  $Li_2O$  est du même ordre de grandeur que l'énergie libérée cumulée par les deux réactions chimiques (paragraphe 2.2.1). Cette énergie pourrait avoir une influence non négligeable sur l'emballlement thermique. En revanche, la solidification de  $Li_2O$  libère une énergie suffisamment faible pour que cette réaction ait une influence négligeable sur l'emballlement thermique de l'accumulateur lithium-métal à électrolyte solide.

Tableau 13 : Énergies libérées lors des changements de phase de fusion de  $Li$  (Eq.(21)), de la liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)), de la solidification de  $Li_2O$  (Eq.(23)), de la fusion/solidification de  $Al$  (Eq.(24)) et de la fusion/solidification de  $Fe$  (Eq.(25)).

Équations	Fusion $Li$ (21)	Liquéfaction $Li_2O$ (22)	Solidification $Li_2O$ (23)	Fusion/ Solidification	
				$Al$ (24)	$Fe$ (25)
$E$ (kJ)	$-1$	34	6	$\pm 0,3$	$\pm 2$

Pour vérifier si la liquéfaction de  $Li_2O$  a un impact sur les grandeurs caractéristiques de l'emballlement thermique, un modèle prenant en compte uniquement la déstabilisation de l'électrode positive (Eq.(19)), la formation de  $Li_2O(g)$  (Eq.(20)) et sa liquéfaction (Eq.(22)) a été étudiée. Les vitesses de réaction sont nulles hormis  $r_1$  (Eq.(26)),  $r_2$  (Eq.(27)) et  $r_4$  (Eq.(29)). Les bilans de masses sont ceux pour  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li(l)$ ,  $Li_2O(g)$  et  $Li_2O(l)$  (Eq.(33), (34), (36) à (39)). Les autres masses sont considérées inertes vis-à-vis de la réaction.

L'évolution massique des composés  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$  et  $Li(l)$  évoluent de la même manière avec ou sans la prise en compte de la liquéfaction de  $Li_2O$  (Figure 98 et Figure 99). Cependant, la température maximale est de  $2\ 470$  °C lorsque la liquéfaction de  $Li_2O$  est prise en compte alors qu'elle

est de 1 450 °C lorsque celle-ci n'est pas considérée. La liquéfaction du  $Li_2O$  est une réaction exothermique qui libère 47 % de l'énergie totale et qui intervient quelques millisecondes après la formation de  $Li_2O(g)$ . Par conséquent, la liquéfaction de  $Li_2O$  est la réaction permettant d'atteindre 2 470 °C (Figure 99). La température d'initiation reste inchangée car elle est liée à la température de déstabilisation de l'électrode positive  $MO_2$ . L'énergie libérée par les deux réactions chimiques et la liquéfaction de  $Li_2O$  est comme attendue la somme de l'énergie libérée par chacune des réactions. La durée de l'événement de l'emballement thermique est extrêmement rapide 6 ms (Tableau 14). La pression maximale atteinte dans le calorimètre est de 46 bar. En ajoutant la prise en compte de la liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)),  $T_{max}$  augmente de 15 % alors que  $P_{max}$  et la quantité de gaz libérée restent les mêmes.

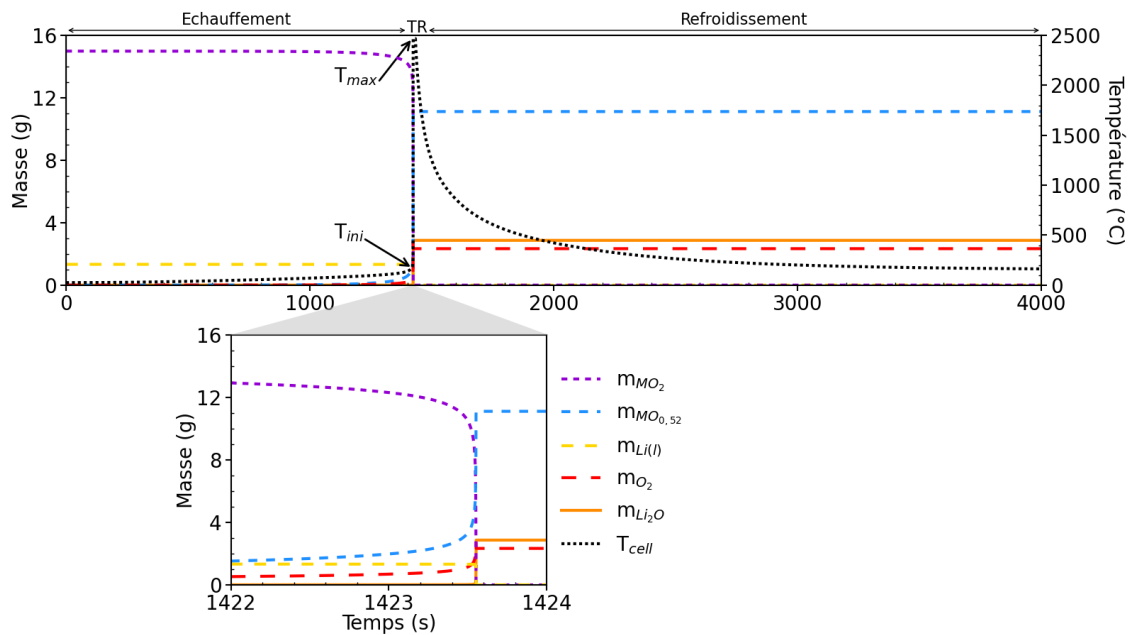


Figure 99 : Évolutions des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O$  et de la température lors de l'étude des réactions chimiques équations (19) et (20) combinées avec la liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)).

Tableau 14 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  lors de l'étude des réactions chimiques équations (19) et (20) combinées avec la liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)).

Équations	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
Déstabilisation $MO_2$ , formation + liquéfaction $Li_2O(g)$ (19), (20) et (22)	180	2 470	46	72	6

Il a été supposé que la réaction entre  $Li(l)$  et  $O_2(g)$  formait  $Li_2O(g)$  sous forme gazeux car s'il est supposé que la réaction entre  $O_2$  et  $Li(l)$  forme  $Li_2O(l)$ , alors la température maximale serait de 2 560 °C (Figure 100). Dans ce cas, la température maximale est supérieure à celle de l'ébullition de  $Li_2O(l \rightarrow g)$ , 2 470 °C.<sup>307</sup> Comme la température maximale est généralement limitée par des effets de décomposition, de fusion ou d'ébullition<sup>308</sup>, alors, il a été supposé que la réaction entre  $O_2$  et  $Li(l)$  formait  $Li_2O(g)$  suivi immédiatement après par sa liquéfaction.

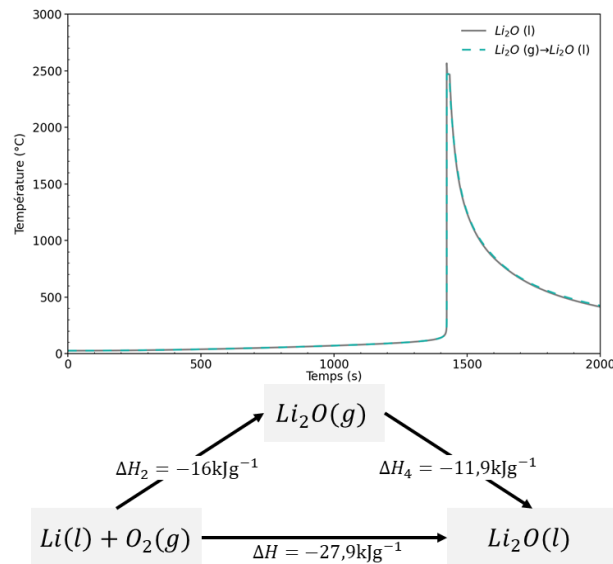


Figure 100 : Évolution de la température lors de la déstabilisation de l'électrode positive et la formation de,  $Li_2O(l)$  ou  $Li_2O(g)$  suivi de sa liquéfaction.

Comme évoqué précédemment, prendre en compte la liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)) augmente  $T_{max}$  de 15 % alors que  $P_{max}$  et la quantité de gaz libérée ( $n_{gaz}$ ) restent inchangées. La Figure 101 montre qu'avant la liquéfaction de  $Li_2O$  la température interne de la cellule est de 1 450 °C. Il s'agit également de la température maximale atteinte en prenant en compte uniquement les réactions chimiques (19) et (20). Lorsque  $Li_2O$  commence à se liquéfier la température atteint 2 470 °C et un plateau est observable à cette température jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de  $Li_2O$  sous forme gazeuse. Par conséquent, les valeurs maximales de  $n$  et  $T$  sont atteintes de manière successive. La pression maximale est donc un compromis entre  $n_{gaz}$  et  $T$ .

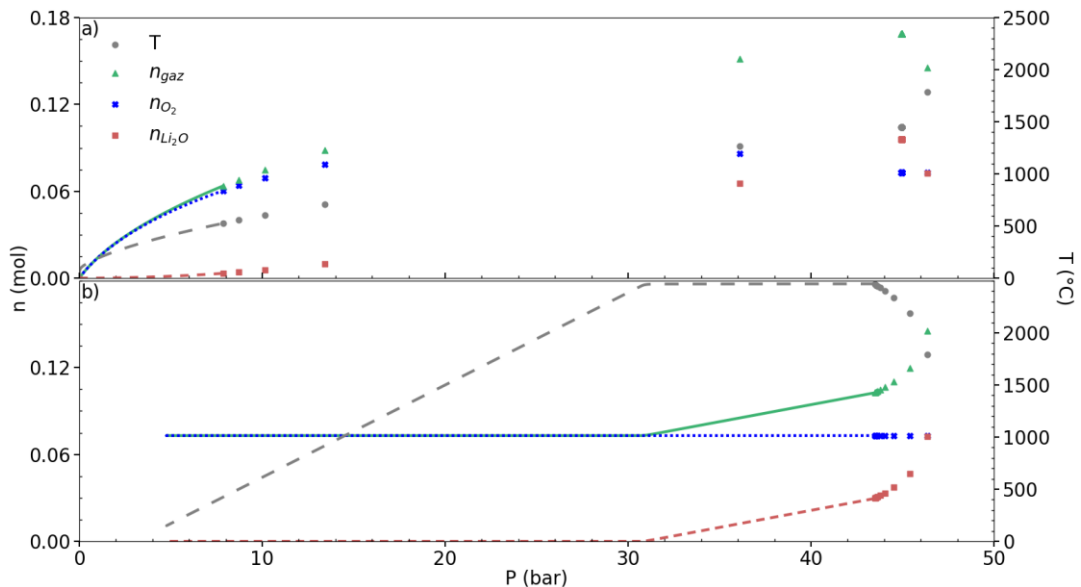


Figure 101 : Évolution de la quantité de gaz totale ( $n_{gaz}$ ), de  $O_2$  ( $n_{O_2}$ ) et de  $Li_2O(g)$  ( $n_{Li_2O}$ ) et évolution de la température en fonction de la pression a) avant  $P_{max}$  et b) après  $P_{max}$ .

La liquéfaction de  $Li_2O$  a un impact non négligeable sur les grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique. Par la suite, toutes les réactions chimiques et les changements de phases ont été pris en considération pour simuler numériquement l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide et déterminer ses grandeurs caractéristiques.



## 2.2.4 Modèle complet

Un modèle d'emballage thermique a été développé en prenant en compte à la fois les deux réactions chimiques : la déstabilisation de l'électrode positive et la formation de  $Li_2O$  ainsi que tous les changements de phase. Toutes les vitesses de réaction (paragraphe 1.3.2), les bilans de masse (paragraphe 1.3.3), le bilan thermique (paragraphe 1.3.4) et la loi des gaz parfait (paragraphe 1.3.5) ont été pris en compte.

Lors de l'étape de chauffe, une rampe de  $6\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  a été appliquée (Figure 102 – phase d'échauffement). L'électrode positive commence à être déstabilisée et l'oxygène est libéré doucement jusqu'à  $180\text{ °C}$  ( $T_{ini}$ ). À partir de cette température la réaction s'emballage et l'emballage thermique a lieu (Figure 102 – phase TR et Tableau 15). La température maximale atteinte est de  $2\,470\text{ °C}$ , l'emballage thermique dure  $6\text{ ms}$  et l'énergie libérée est de  $77\text{ kJ}$ . La température d'initiation est similaire à celle obtenue lors de la déstabilisation de l'électrode positive. Par conséquent, cette réaction est celle qui déclenche l'emballage thermique. La température maximale est tamponnée par le changement de phase de liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)). En outre, lors de la phase de refroidissement, un double plateau à  $1\,570$  et  $1\,536\text{ °C}$  a été observé. Il correspond à la solidification de  $Li_2O$  puis à celle de  $Fe$ . Enfin, la pression engendrée dans le calorimètre est de  $45\text{ bar}$  (Eq.(46)).

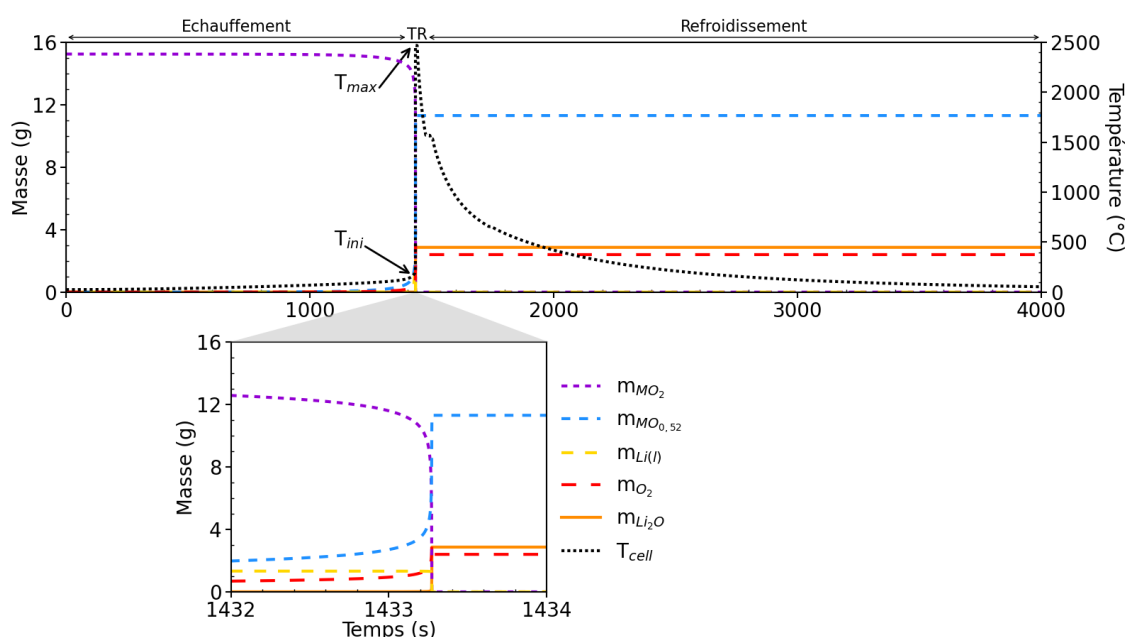


Figure 102 : Évolution des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li$  et  $Li_2O$  et de la température interne pour l'accumulateur  $Li|LLZO|MO_2$  lors de l'emballage thermique.<sup>306</sup>

Tableau 15 : Grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide obtenus numériquement.

	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
Modèle	180	2 470	45	77	6

La prise en compte de toutes les réactions chimiques et de tous les changements de phase a permis de simuler numériquement l'emballage thermique d'une cellule  $Li|LLZO|MO_2$  de 3 Ah. Dans les autres modèles analysant l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide seule la fusion du lithium-métal est prise en considération<sup>14</sup>, les autres changements de phase ne

le sont pas. Il semblerait que ces changements de phases sont pris en compte pour la première fois à ma connaissance. Pour valider cette simulation, il faudra comparer les valeurs des grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique obtenues numériquement et expérimentalement.

## 2.2.5 Validation

Les valeurs des grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique obtenues numériquement au paragraphe précédent ont été comparées à celles obtenues expérimentalement au chapitre 2 (Tableau 16).

La pression maximale ( $P_{max}$ ) et la durée d'emballement thermique ( $d_{TR}$ ) obtenues numériquement sont dans les intervalles de confiance déterminées expérimentalement. La température d'initiation ( $T_{ini}$ ) obtenues numériquement est légèrement supérieure à celle obtenue expérimentalement. Numériquement, il s'agit de la température interne de la cellule alors qu'expérimentalement, il s'agit de la température de peau de la cellule. Or, il existe un gradient de température entre l'extérieur et l'intérieur de l'accumulateur. Par conséquent, l'écart de  $T_{ini}$  obtenues numériquement et expérimentalement est cohérent. En outre, les énergies libérées lors de l'emballement thermique obtenues numériquement et expérimentalement sont similaires. Enfin, la température maximale ( $T_{max}$ ) n'a pas pu être mesurée expérimentalement. Cependant, comme le godet à base de fer a fondu, il en a été déduit que  $T_{max}$  est au moins de 1 536 °C. Cette valeur est cohérente avec la température maximale de 2 470 °C obtenue numériquement. La température maximale atteinte peut être limitée par des effets de décomposition, de fusion ou d'ébullition.<sup>308</sup> Ici, la température maximale a été limitée par l'ébullition de  $Li_2O$ .

Tableau 16 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide obtenus expérimentalement (chapitre 2 – paragraphe 2.2) et numériquement.

	$T_{ini}$ (°C)	$T_{max}$ (°C)	$P_{max}$ (bar)	$E$ (kJ)	$d_{TR}$ (ms)
Expérience	152 ± 15	> 1 536	56 ± 13	82	4 ± 2
Modèle	180	2 470	45	77	6

Le modèle d'emballement thermique est validé et servira à déterminer le rôle de chaque matériau dans l'emballement thermique afin de proposer un chemin réactionnel menant à l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Enfin, il pourra être utilisé pour prédire le comportement thermique d'autres accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide.

## 2.2.6 Chemin réactionnel pour un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide

Trois étapes mènent à l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. À partir de 180 °C, l'électrode positive  $MO_2$  libère de l'oxygène (Figure 103 – étape I). Parallèlement, l'électrode négative de lithium-métal fond à partir de 180 °C (Figure 103 – étape I). Cette étape a lieu lors de la phase de l'échauffement. Lorsque  $O_2(g)$  et  $Li(l)$  entrent en contact, la totalité de  $Li(l)$  est consommé pour former  $Li_2O(g)$  et une température de 1 450 °C est atteinte (Figure 103 –

étape II). Ensuite,  $Li_2O$  est liquéfié immédiatement après la formation de  $Li_2O(g)$  et une température de 2 470 °C est atteinte (Figure 103 – étape III). L’emballement thermique est extrêmement rapide et dure 6 ms. Les températures atteintes lors des étapes II et III sont responsables de la fusion de  $Al$  et de  $Fe$ . À la fin de l’emballement thermique, l’accumulateur est refroidi et les solidifications de  $Li_2O$ , de  $Fe$  et de  $Al$  ont lieu.

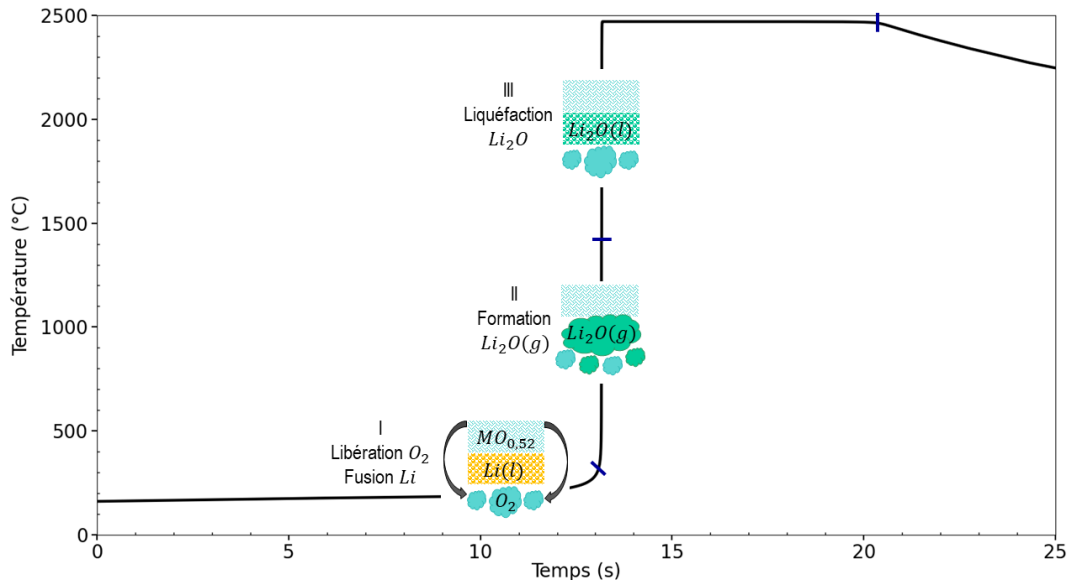


Figure 103 : Mécanisme de l'emballement thermique d'un accumulateur  $Li|LLZO|MO_2$ .<sup>306</sup>

Le mécanisme de l’emballement thermique d’un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide semblerait comporter trois étapes. Comme cette réaction est extrêmement rapide (inférieure à 10 ms), il a été déduit qu’une onde de surpression aérienne était produite. Le paragraphe 2.3 présentera le modèle d’estimation des ondes de surpression pour déterminer la masse équivalente TNT ( $m_{TNT}$ ) et la surpression aérienne ( $p^0$ ).

## 2.3 Modèle d’estimation des ondes de surpression

Lors de l’emballement thermique, deux gaz sont générés :  $O_2(g)$  avec une quantité de 73 mmol et  $Li_2O(g)$  avec une quantité de 96 mmol. Ces quantités ont été estimées à partir du modèle précédent. Ces gaz libèrent respectivement une énergie de 9 et 4 kJ (Eq.(47)). Or, 1 kg de TNT libère 4 184 kJ. Donc, la masse équivalente TNT pour cet accumulateur est de 3 g (Eq.(48)). La distance considérée entre le centre de l’explosion et le capteur piézoélectrique est de 0,9 m. La distance réduite est par conséquent de  $6 \text{ m kg}^{-1/3}$  (Eq.(49)). La surpression aérienne déterminée à partir de l’équation (50) est de 199 mbar.

$m_{TNT}$  et  $p^0$  ont été comparés aux grandeurs caractéristiques obtenues expérimentalement au chapitre 3 (Tableau 17). Les grandeurs caractéristiques obtenues expérimentalement et numériquement sont en bon accord. Ce modèle d’estimation des ondes de surpression permettant de déterminer les grandeurs caractéristiques des ondes de surpression aérienne  $m_{TNT}$  et  $p^0$  a été validé.

Tableau 17 : Grandeurs caractéristiques des ondes de suppression générées lors de l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide :  $m_{TNT}$  et  $p^0$  obtenues expérimentalement (chapitre 3) et numériquement.

	$m_{TNT}$ (g)	$p^0$ (mbar)
Expérience	2,7	188
Modèle	3,0	199

Les modèles d'emballement thermique 0D et d'estimation des ondes de surpression aérienne ont été validés. Par conséquent, ils peuvent être utilisés pour prédire le comportement d'autres cellules lithium-métal à électrolyte solide notamment dans la configuration « anode-less ».

## 2.4 Prédiction

Un moyen pour améliorer la sécurité des accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide serait de minimiser la quantité de lithium dans l'accumulateur pour ne conserver que celle nécessaire pour effectuer un cyclage. Cette technologie se nomme « sans anode » (« anode-less » en anglais) *i.e.* la quantité de lithium dans l'accumulateur est limitée à celle nécessaire pour effectuer un cyclage.

Dans cette étude, la masse de  $MO_2$  est de 15,25 g et son taux de délithiation est de 0,28. Par conséquent, la quantité de lithium-métal nécessaire à l'électrode négative pour faire cycliser cette cellule est de 0,77 g pour un SOC 100 %. Toutes les équations présentées précédemment (paragraphe 1.4) ont été utilisées pour prédire le comportement lors de l'emballement thermique d'une cellule lithium-métal à électrolyte solide en technologie « sans anode ».

La température d'initiation d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide dans sa configuration « sans anode » est de 180 °C (Figure 104). Comme l'événement déclencheur est la déstabilisation de l'électrode positive, la quantité initiale de lithium-métal à l'électrode négative n'influence pas  $T_{ini}$ . La température maximale est de 2 040 °C (Figure 104). Ici, la température globale de la cellule est inférieure à la température de liquéfaction/vaporisation de  $Li_2O(g)$ . Cependant, il est possible que localement la température soit de 2 470 °C, que  $Li_2O$  existe sous forme gaz et qu'il se liquéfie immédiatement. La cellule en technologie « sans anode » a 40 % de lithium-métal en moins. Par conséquent, il y a 40 % moins de  $Li_2O(l)$  formé ce qui réduit également de 40 % la puissance thermique lors de la formation de  $Li_2O(l)$  (Eq.(20) et (22)) lors de sa solidification (Eq.(23)). Cette différence de puissance thermique est responsable de la diminution de  $T_{max}$ .

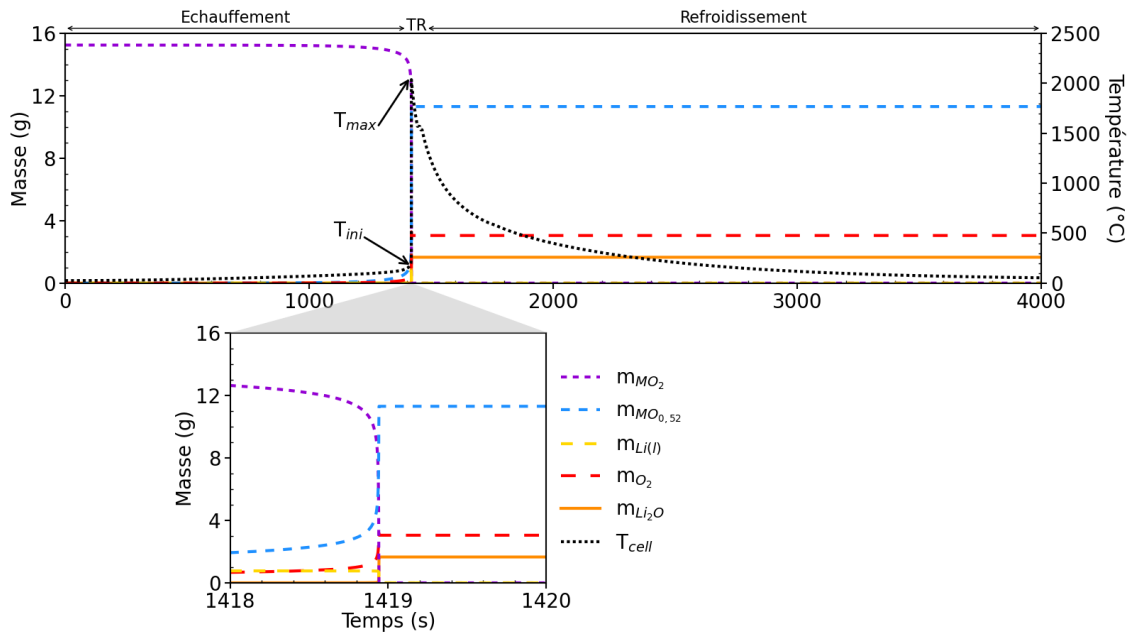


Figure 104 : Évolution des masses de  $MO_2$ ,  $MO_{0,52}$ ,  $O_2$ ,  $Li$  et  $Li_2O$  et de la température interne pour l'accumulateur  $Li|LLZO|MO_2$  en configuration « sans anode ».

Comme la quantité de gaz généré et la température diminuent, la pression maximale a également diminué et est de 36 bar en configuration « sans anode » (Tableau 18). L'énergie totale libérée a diminué de 33 % car l'énergie libérée par les réactions (20), (22) et (23) a été diminuée de 40 % (Tableau 18). La durée de l'emballement thermique est très rapide, moins de 10 ms quelle que soit la quantité de lithium-métal à l'électrode négative. Comme la quantité de  $Li_2O(g)$  a diminué de 40 %, la masse équivalente de TNT et la surpression aérienne ont également été diminuées. Elles sont respectivement de 2 g et 161 mbar (Tableau 18).

Tableau 18 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique :  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$  pour l'accumulateur  $Li|LLZO|MO_2$  dans sa configuration « anode-less ».

	$T_{ini}(^{\circ}C)$	$T_{max}(^{\circ}C)$	$P_{max}(bar)$	$E(kJ)$	$d_{TR}(ms)$	$m_{TNT}(g)$	$p^0(mbar)$
« Sans anode »	180	2 040	36	52	6	2	161

Entre les configuration en excès de lithium-métal ou « sans anode », deux grandeurs caractéristiques sont identiques :  $T_{ini}$  car elle dépend uniquement de la température de déstabilisation de l'électrode positive et  $d_{TR}$  car la réaction est extrêmement rapide. Les autres grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique ont été diminués entre 15 et 35 %. Par conséquent, la gravité de l'emballement thermique est plus faible en configuration « sans anode » qu'en excès de lithium-métal. Cependant, même en configuration « sans anode », un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide ne peut pas être considéré comme sûr.

## 2.5 Température de flamme

$Li_2O(g)$  est formé à partir de la réaction chimique entre  $O_2$  et  $Li(l)$  (Eq.(20)). En prenant uniquement en considération, la vitesse de réaction  $r_2$  (Eq.(27)) et en considérant nulles toutes les

masses hormis  $O_2$ ,  $Li(l)$  et  $Li_2O(g)$  (Eq.(36) à (38)) alors, il a été possible de calculer la température de flamme entre  $O_2$  et  $Li(l)$ .

La Figure 105 montre l'évolution de la température lors de la formation de  $Li_2O(g)$  à partir de  $O_2(g)$  et de  $Li(l)$ . En prenant en considération uniquement les masses des matériaux  $Li_2O(g)$ ,  $Li(l)$  et  $O_2$ , la température maximale est de 2 270 °C. Dans la littérature, la température de flamme entre  $Li$  et  $O_2$  est de 2 300 °C.<sup>308,309</sup> Par conséquent, notre modèle permet de déterminer des température de flamme concordantes avec la littérature.

La prise en compte de toutes les masses (paragraphe 2.2.1) a montré que la température maximale était de 710 °C. Cela montre que les autres matériaux de la cellule absorbent une quantité significative de la chaleur émise. Ce modèle d'emballage thermique pourrait également être utilisé pour prédire la température de flamme de  $Li_2O(g)$ .

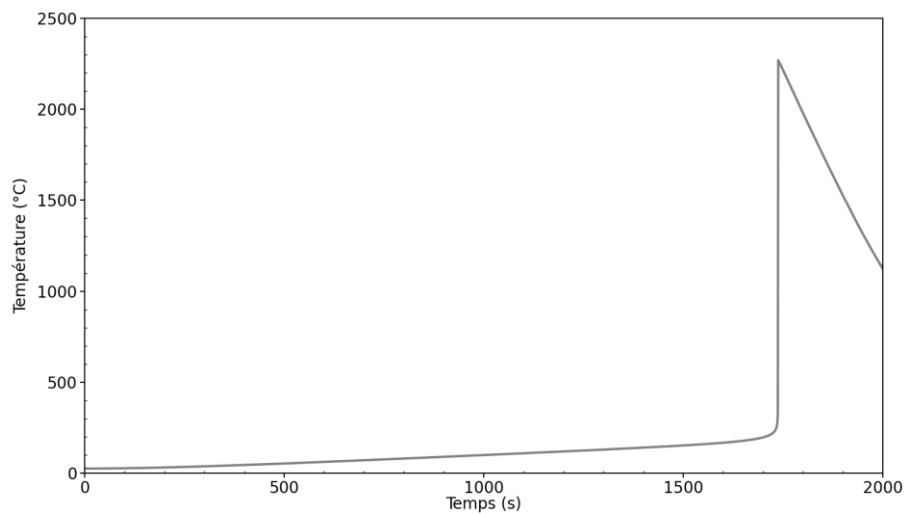


Figure 105 : Température de flamme de  $Li_2O(g)$  formé à partir de  $Li(l)$  et  $O_2(g)$ .

### 3. Conclusion

Les paramètres du modèle 0D d'emballage thermique utilisés ont été déterminés à partir d'analyses DSC, *ante-mortem* et ATG. Les analyses DSC ont permis de déterminer les paramètres cinétiques : énergie d'activation et facteur de fréquence pour la  $MO_2$  seule ou en présence de lithium-métal. Les masses initiales de chaque composant de la cellule ont été déterminées à partir d'analyses *ante-mortem*. La quantité de  $O_2$  libérée par l'électrode positive a été déterminée à partir d'une analyse ATG. Les autres paramètres du modèle sont des paramètres fondamentaux tels que la chaleur spécifique ou les températures de fusion. Ces paramètres ont été définis à partir de la littérature.

La deuxième étape a été de développer un modèle d'emballage thermique prenant en compte les réactions chimiques de déstabilisation de l'électrode positive (Eq.(19)) et la formation de  $Li_2O(g)$  (Eq.(20)) ainsi que des changements de phase tels que la fusion du lithium-métal (Eq.(21))<sup>14</sup> ou la liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)). Dans les autres modèles analysant l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-métal seule la fusion du lithium-métal est prise en considération.<sup>14</sup> Les autres changements de phase ne le sont pas. Il semblerait que ce soit la première fois que ces changements de phases sont pris en compte. Le modèle 0D d'emballage thermique repose sur les équations de vitesse de réaction, les bilans de masse, le bilan thermique et la loi des gaz parfaits. Cette première partie du modèle donne accès aux grandeurs caractéristiques de l'emballage thermique telles que  $T_{ini}$ ,  $T_{max}$ ,  $P_{max}$ ,  $E$  et  $d_{TR}$ . Les valeurs obtenues numériquement et expérimentalement (chapitre 2) sont en bon accord. Par conséquent, cette partie du modèle a été validée. À ma connaissance, il s'agit du premier modèle basé sur la caractérisation intrinsèque des matériaux (DSC et ATG) permettant de prédire une cinétique très rapide (moins de 10 ms). Le temps très court, de l'emballage thermique est en adéquation avec la formation d'une onde de surpression aérienne. La seconde partie du modèle repose sur un modèle d'estimation des ondes de surpression et a pour but de caractériser cette onde. Cette partie du modèle donne accès aux grandeurs caractéristiques de surpression aérienne telles que  $m_{TNT}$  et  $p^0$ . Les valeurs obtenues numériquement et expérimentalement (chapitre 3) sont en bon accord. Par conséquent, cette partie du modèle a été validée.

La cellule testée expérimentalement et numériquement avait une quantité de lithium-métal représentative des contraintes technologiques actuelles, bien qu'en excès. Il est possible d'optimiser cet accumulateur en minimisant la quantité de lithium-métal à celle nécessaire pour effectuer un cyclage. Il s'agit de la configuration « sans anode » (« anode-less » en anglais). Lors de l'étape de prédiction, la sécurité de cet accumulateur a été évaluée. En réduisant la quantité de lithium-métal à l'électrode négative, la sécurité a été améliorée.  $T_{ini}$  et  $d_{TR}$  sont similaires. Ces grandeurs caractéristiques sont par conséquent indépendantes de la quantité de lithium-métal.  $T_{max}$  et  $E$  diminuent ce qui pourrait réduire le risque de propagation dans l'accumulateur « sans anode ».  $P_{max}$ ,  $m_{TNT}$  et  $p^0$  diminuent ce qui pourrait limiter les dommages structurels sur le godet et sur le pack. Par conséquent, développer la technologie « sans anode » permettrait d'améliorer la sécurité des accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide. En revanche, ce serait insuffisant pour les considérer comme sûrs.

L'objectif principal de ce chapitre a été de développer un modèle d'abus thermique à partir de caractérisations intrinsèques des matériaux jusqu'à une étape de prédiction en passant par une validation du modèle à l'échelle de la cellule. Ce modèle permet de discrétiser le rôle de chaque matériau dans l'emballage thermique. La liquéfaction de  $Li_2O$  (Eq.(22)) est la réaction augmentant la température de

l'accumulateur de 1 450 à 2 470 °C. Par conséquent, la température maximale a été limitée par les changements de phase de  $Li_2O$ . En outre, la température de flamme entre le lithium-métal et l'oxygène est d'au moins 2 300 °C.<sup>308,309</sup> Dans ce modèle, la réaction exothermique principale est la formation de  $Li_2O$  à partir du lithium-métal et de l'oxygène libéré par  $MO_2$ . Il est donc cohérent que ces deux valeurs soient similaires. Cette température élevée accélère la cinétique de réaction et augmente l'énergie interne des gaz. Ces deux phénomènes jouent un rôle crucial dans la formation d'une onde de surpression aérienne. Ce chapitre a également permis de montrer qu'à partir du modèle d'emballement thermique 0D, il était possible de déterminer la température de flamme de  $Li_2O(g)$ .

Pour améliorer la sécurité, il faudrait limiter la température maximale des accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide. Pour cela, il est envisageable de réduire la quantité de lithium-métal. Cependant même avec la quantité minimale de lithium-métal pour effectuer un cyclage, les accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide ne peuvent pas être considérés comme sûrs. Une seconde étape pourrait être de réduire la quantité d'oxygène libérée par l'électrode positive ou de développer des dispositifs pour capturer l'oxygène avant qu'il ne réagisse avec le lithium-métal.



# Annexes

## Annexe 1 – Paramètres du modèle 0D d'emballage thermique

Tableau 19 : Paramètres du modèles pour les équations de vitesses (paragraphe 1.3.2).

Paramètres	Valeur	Obtention
Ordre de réaction Eq.(19)	$e_1 = 1$	Hypothèse
Ordre de réaction Eq.(20)	$e_2 = 1$	Hypothèse
Ordre de réaction Eq.(21)	$e_3 = 1$	Hypothèse
Paramètre de diffusion Eq.(22)	$\beta_4 = 1 \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Hypothèse
Paramètre de diffusion Eq.(23)	$\beta_5 = 1 \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Hypothèse
Paramètre de diffusion Eq.(24)	$\beta_6 = 1 \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Hypothèse
Paramètre de diffusion Eq.(25)	$\beta_7 = 1 \text{ K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	Hypothèse
Point de fusion de Al	$T_{Al(s \leftrightarrow l)} = 657 \text{ °C}$	Littérature <sup>310</sup>
Point de fusion de Fe	$T_{Fe(s \leftrightarrow l)} = 1536 \text{ °C}$	Littérature <sup>311</sup>
Point d'ébullition de $Li_2O$	$T_{Li_2O(g \leftrightarrow l)} = 2470 \text{ °C}$	Littérature <sup>307</sup>
Point de fusion de $Li_2O$	$T_{Li_2O(s \leftrightarrow l)} = 1570 \text{ °C}$	Littérature <sup>312</sup>

Tableau 20 : Paramètres du modèles pour les bilans thermiques (paragraphe 1.3.4).

Paramètres	Valeur	Obtention
Enthalpie Eq.(19)	$\Delta H_1 = -1\,257 \text{ kJ.g}^{-1}$	Analyses DSC
Enthalpie Eq.(20)	$\Delta H_2 = -16 \text{ kJ.g}^{-1}$	Littérature <sup>291</sup>
Enthalpie Eq.(21)	$\Delta H_3 = -0,432 \text{ kJ.g}^{-1}$	Littérature <sup>313</sup>
Enthalpie Eq.(22)	$\Delta H_4 = -11,9 \text{ kJ.g}^{-1}$	Littérature <sup>314,315</sup>
Enthalpie Eq.(23)	$\Delta H_5 = -1,97 \text{ kJ.g}^{-1}$	Littérature <sup>314</sup>
Enthalpie Eq.(24)	$\Delta H_6 = -0,397 \text{ kJ.g}^{-1}$	Littérature <sup>316</sup>
Enthalpie Eq.(25)	$\Delta H_7 = -0,247 \text{ kJ.g}^{-1}$	Littérature <sup>317</sup>
Rampe de température	$R_T = 6^\circ \text{ C. min}^{-1}$	Norme DO311 <sup>288</sup>
Capacité spécifique	$c_p = 0,84 \text{ J.g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Littérature <sup>14</sup>
Transfert thermique	$h = 7,17 \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	Littérature <sup>14</sup>
Emissivité de la cellule	$\epsilon = 0,12$	Littérature <sup>318</sup>
Capacité spécifique à volume constant pour $O_2$ de 200 à 1 000 K	$c_{vO_2} = -2.85 \cdot 10^5 T^{-2} + 4.03 \cdot 10^3 T^{-1} + 0.99 + 3.57 \cdot 10^{-2} T - 5.6810^{-6} T^2 - 1.68 \cdot 10^{-8} T^3 + 8.64 \cdot 10^{-12} T^4$	Littérature <sup>319</sup>
Capacité spécifique à volume constant pour $O_2$ de 1 000 à 6 000 K	$c_{vO_2} = -8.63 \cdot 10^6 T^{-2} + 1.95 \cdot 10^4 T^{-1} + 6.82 + 1.05 \cdot 10^{-2} T - 1.82 \cdot 10^{-6} T^2 + 1.71 \cdot 10^{-10} T^3 - 6.81 \cdot 10^{-15} T^4$	Littérature <sup>319</sup>
Capacité spécifique à volume constant pour $Li_2O$ de 200 à 1 000 K	$c_{vLi_2O} = 2.19 \cdot 10^5 T^{-2} - 1.50 \cdot 10^2 T^{-1} + 25.37 + 9.89 \cdot 10^{-2} T - 1.44 \cdot 10^{-4} T^2 + 1.00 \cdot 10^{-7} T^3 - 2.74 \cdot 10^{-12} T^4$	Littérature <sup>319</sup>
Capacité spécifique à volume constant pour $Li_2O$ de 1000 à 6000 K	$c_{vLi_2O} = 6.0410^6 T^{-2} - 7.9310^4 T^{-1} + 231.75 - 0.17T + 6.72 \cdot 10^{-5} T^2 - 1.14 \cdot 10^{-8} T^3 + 6.74 \cdot 10^{-13} T^4$	Littérature <sup>319</sup>

Tableau 21 : Paramètres du modèles pour l'estimation de la pression dans le calorimètre (paragraphe 1.3.5).

Paramètres	Valeur	Obtention
Masse molaire oxygène	$M_O = 15,999 \text{ g.mol}^{-1}$	Littérature <sup>320</sup>
Masse molaire lithium	$M_{Li} = 6,941 \text{ g.mol}^{-1}$	Littérature <sup>321</sup>

Volume calorimètre	$V_{calo} = 5,38 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$	Mesure
--------------------	---	--------

## Annexe 2 – Paramètres modèle estimation de surpression

Tableau 22 : Paramètres du modèle estimation d'onde de surpression (1.4).

Paramètres	Valeur	Obtention
Énergie libérée par 1 kg de TNT	$E_{TNT} = 4\,184 \text{ kJ}$	Littérature <sup>253</sup>
Masse de 1 kg	$m_{1kg} = 1 \text{ kg}$	

# Conclusion générale

Les travaux de cette thèse portent sur la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide et notamment le rôle des différents matériaux lors de l'emballage thermique. Il s'agit d'une problématique importante car il est nécessaire de respecter les normes en vigueur en terme de sécurité des accumulateurs avant de pouvoir les commercialiser. Il est par conséquent indispensable d'évaluer leur sécurité lors de l'amélioration de leurs performances électrochimiques afin d'optimiser le temps et l'argent dépensés. Cela permettrait de développer des accumulateurs avec de plus hautes densités énergétiques et une meilleure sécurité. Or aujourd'hui, il n'existe pas de méthodologie permettant d'évaluer la sécurité d'un accumulateur en cours de développement.

Dans le Chapitre 2 : Emballage thermique à l'échelle de la cellule, une méthodologie a été mise au point afin d'évaluer la sécurité d'un accumulateur en cours de développement. Des analyses calorimétriques ont été effectuées sur des accumulateurs à électrolyte liquide et à électrolyte solide. Les températures d'initiation sont de 150 °C. Cela signifierait que le mécanisme d'emballage thermique est le même indépendamment du type d'électrolyte et d'électrode négative utilisés. Dans ce cas, le mécanisme déclenchant l'emballage thermique pourrait être la déstabilisation de l'électrode positive, libérant de l'oxygène. Les accumulateurs ayant comme électrode négative du graphite lithié ont une température maximale au moins deux fois inférieure à celle des accumulateurs ayant un feuillet de lithium-métal comme électrode négative. La réaction permettant d'atteindre la température maximale pourrait être celle entre l'oxygène libéré par l'électrode positive et l'électrode négative. Comme attendu, en remplaçant l'électrolyte liquide et le séparateur en polymère par un électrolyte en céramique la quantité de gaz diminue, ici 22 %. En outre, remplacer le graphite lithié par un feuillet de lithium-métal diminue de 82 % la quantité de gaz produite. Les gaz libérés sont toxiques et pourraient entraîner une atmosphère explosive. La technologie des accumulateurs à électrolyte solide permettrait d'augmenter la sécurité selon ce critère. Cependant, la nature des gaz issus de l'emballage thermique des accumulateurs à électrolyte solide ne sont pas connus. Par conséquent, il est primordial de les connaître afin de pouvoir conclure sur la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide vis-à-vis de ce critère. En revanche, comparé à la durée de l'emballage thermique de l'accumulateur à électrolyte liquide, celui de l'accumulateur graphite à électrolyte solide est deux fois plus rapide et il est cent fois plus rapide pour celui de l'accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Il est préférable que l'emballage thermique soit le plus long possible afin de libérer les gaz, les particules et l'énergie de manière graduelle. Cela pourrait permettre de diminuer le risque de propagation de l'emballage thermique. Selon ce critère, l'accumulateur à électrolyte liquide serait plus sûr. La suppression de l'électrolyte liquide et du séparateur polymère permet de réduire de 12 % l'énergie libérée lors de l'emballage thermique. En revanche, même en supprimant l'électrolyte liquide et le séparateur polymère, si l'électrode négative en graphite lithié a été remplacé par un feuillet en lithium-métal alors l'énergie libérée lors de l'emballage thermique est la même que celle de l'accumulateur à électrolyte liquide. Cela est certainement due au fait que l'enthalpie de réaction entre le lithium-métal et l'oxygène est seize fois plus grande que celle entre l'oxygène et le graphite lithié.

Le chapitre 2 a permis de conclure que les accumulateurs à électrolyte solide ne sont pas totalement sûrs. Par conséquent, leur sécurité doit continuer à être remis en question. Dans ce chapitre, il a été montré que l'accumulateur lithium-métal à électrolyte solide avait un comportement singulier. Ce

comportement singulier pourrait être occasionné par la génération d'une onde de surpression aérienne. Le Chapitre 3 : Caractérisation des ondes de surpression aérienne pendant l'emballement thermique a eu pour objectif d'investiguer cette hypothèse et de mieux comprendre le comportement singulier de cet accumulateur. L'emballement thermique de cet accumulateur a été observé à l'aide d'une caméra rapide. Cette technique a permis de montrer de manière qualitative que cet accumulateur lithium-métal à électrolyte solide génère une onde de surpression aérienne lors de son emballement thermique. Pour étudier quantitativement cette surpression aérienne, cette onde a été enregistrée à l'aide de capteurs piézoélectriques. Elle a permis de déterminer sa surpression aérienne, sa masse équivalente de trinitrotoluène et l'énergie libérée par la surpression aérienne. Un front de choc a été observé pour l'accumulateur lithium-métal confirmant d'une autre manière la génération d'une onde de surpression lors de l'emballement thermique. Une surpression aérienne maximale de 188 mbar a été mesurée ce qui correspond à une masse équivalente de trinitrotoluène de 2,7 g soit une énergie de 11 kJ. Il semblerait que pour générer une onde de surpression aérienne deux conditions soient nécessaires : l'utilisation de lithium-métal comme électrode négative et l'utilisation d'un électrolyte solide céramique. Pour déterminer si l'utilisation d'un électrolyte polymère ou sulfure avec une électrode négative en lithium-métal générerait une onde de surpression aérienne, il faudrait réaliser des essais supplémentaires. Cela permettrait d'évaluer le risque de génération d'une onde de surpression aérienne avec l'utilisation de ces électrolytes.

Pour conclure la partie expérimentale, cette thèse a permis de développer une méthodologie permettant de guider le développement de nouvelles technologies d'accumulateurs, en évaluant dès le début de la conception la sécurité de ces accumulateurs par des essais calorimétriques et radiographiques. L'accumulateur lithium-métal étudié dans cette thèse génère une onde de surpression aérienne. Il faudrait réaliser des essais supplémentaires notamment en modifiant l'électrolyte solide et/ou l'électrode positive utilisé afin de concevoir des accumulateurs où l'emballement thermique ne génère pas d'onde de surpression aérienne. Cependant, si l'accumulateur conçu génère une onde de surpression aérienne alors, il est important d'évaluer de manière précise l'impact de l'onde de surpression sur les structures mécaniques comme le godet ou le pack.

L'objectif du Chapitre 4 : Modélisation de l'abus thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide a été de concevoir un modèle d'emballement thermique OD pour un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide. Les paramètres massiques et cinétiques de ce modèle ont été déterminés à partir d'analyse ante-mortem, d'analyses de calorimétrie par balayage différentielles et d'analyses thermogravimétriques. Le modèle d'emballement thermique a pris en considération la déstabilisation de l'électrode positive, la formation de l'oxyde de lithium et des changements de phase tels que la fusion du lithium ou la liquéfaction de l'oxyde de lithium. Ce modèle permet de déterminer les grandeurs caractéristiques telles que la température d'initiation, la température maximale, la pression maximale, l'énergie libérée lors de l'emballement thermique et sa durée. Les grandeurs caractéristiques expérimentales et numériques sont en accord ce qui a permis de valider ce modèle. Une cinétique extrêmement rapide a été prédite ce qui est en adéquation avec la génération d'une onde de surpression aérienne lors de l'emballement thermique. Un modèle d'estimation des ondes de surpression a été développé afin de caractériser cette onde avec des grandeurs caractéristiques telles que sa surpression maximale, sa masse équivalente de trinitrotoluène ou l'énergie libérée lors de la formation de l'onde de surpression aérienne. Les grandeurs caractéristiques expérimentales et numériques sont en accord ce qui a permis de valider ce modèle. L'accumulateur testé expérimentalement et numériquement avait une quantité de lithium-métal représentative des contraintes technologiques actuelles, bien qu'en excès. Un moyen pour augmenter la densité énergétique de cet accumulateur et améliorer sa sécurité serait de

réduire la quantité de lithium présente à celle nécessaire pour effectuer un cyclage. Il s'agit de la configuration « sans-anode » (« anode-less » en anglais). La sécurité de cet accumulateur « sans-anode » a été comparée à celui avec un excès de lithium.  $T_{ini}$  et  $d_{TR}$  sont similaires. Ces grandeurs caractéristiques pourraient être par conséquent indépendantes de la quantité de lithium-métal.  $T_{max}$  et  $E$  diminuent ce qui pourrait réduire le risque de propagation dans l'accumulateur « sans anode ».  $P_{max}$ ,  $m_{TNT}$  et  $p^0$  diminuent ce qui pourrait limiter les dommages structurels sur le godet et sur le pack. Par conséquent, développer la technologie « sans anode » permettrait d'améliorer la sécurité des accumulateurs à électrolyte solide. En revanche, ce serait insuffisant pour les considérer comme sûrs. Pour continuer à améliorer la sécurité des accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide serait de réduire la quantité d'oxygène libérée par l'électrode positive ou de développer des dispositifs pour capturer l'oxygène avant qu'il ne réagisse avec le lithium-métal.

Ces travaux de thèse ont montré que les accumulateurs à électrolyte solide n'étaient pas totalement sûrs et qu'il est important de continuer à évaluer leur sécurité afin de concevoir des accumulateurs plus sûrs. Une piste pour le développement de matériaux serait la conception de matériaux d'électrode positive présentant une meilleure stabilité thermique, permettant la libération d'oxygène à des températures élevées, de ralentir la cinétique de libération de l'oxygène et de diminuer la quantité d'oxygène libéré. Une limitation de cette thèse réside dans le fait que les accumulateurs étudiés bien qu'étant chargés ne sont pas fonctionnels. À l'heure actuelle seule des accumulateurs à électrolyte solide au format de pile bouton sont fonctionnels. Une voie de développement à l'échelle des cellules serait de développer un calorimètre permettant de tester la sécurité de ces accumulateurs. Enfin, les matériaux étudiés dans cette thèse pourraient également être étudiés à l'échelle d'électrode de 14 mm, diamètre de référence des électrodes en pile bouton. Le but serait de comparer les grandeurs caractéristiques telles que température d'initiation, la température maximale, la pression maximale, la quantité de gaz et l'énergie libérées lors de l'emballement thermique ainsi que sa durée afin de déterminer s'il existe un lien entre le comportement en pile bouton et celui à l'échelle d'une cellule de 3 Ah. Enfin, le calorimètre pourrait être conçu pour effectuer des essais en imagerie synchrotron, neutron et dans le visible afin de lier les mécanismes de réaction à l'échelle des électrodes tels que la délamination des électrodes ou l'éjection de particules avec les conséquences de l'emballement thermique telles que la fumée ou le feu.

Ce travail de thèse a mené à la rédaction de quatre articles dont trois comme auteur principal (Annexe 1 – Liste des publications) et de deux brevets (Annexe 2 – Liste des brevets) ainsi que de six communications : trois oraux et trois posters (Annexe 3 – Liste des communications).

# Annexes

Les travaux de cette thèse ont permis la rédaction de quatre publications et de deux brevets ainsi que cinq communications dont trois oraux et trois posters.

## Annexe 1 – Liste des publications

**J. Charbonnel**, N. Darnet, C. Deilhes, L. Broche, M. Reytier, P-X. Thivel, and R. Vincent. *Safety Evaluation of All-Solid-State Batteries: An Innovative Methodology Using In Situ Synchrotron X-ray Radiography*, **ACS Applied Energy Materials** 2022 5 (9), 10862-10871, DOI: 10.1021/acsaem.2c01514

**J. Charbonnel**, S. Dubourg, E. Testard, L. Broche, C. Magnier, T. Rochard, D. Marteau, P-X. Thivel, R. Vincent. *Preliminary study of all-solid-state batteries: Evaluation of blast formation during the thermal runaway*, **iScience**, 2023, Volume 26, Issue 11, 108078, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.108078>

**J. Charbonnel**, A. Bengaouer, P-X. Thivel, R. Vincent. *Can the shock wave generated by the thermal runaway of a lithium-metal all-solid-state cell be predicted by material scale analysis*, **Chemical Engineering Journal**, 2024, 494, 153234.

N. Darnet, **J. Charbonnel**, M. Reytier, L. Broche, R. Vincent. *First Experimental assessment of all-solid-state battery thermal runaway propagation in a battery pack*, **ACS Applied Energy Materials**, 2024, doi:10.1021/acsaem.4c00248.

## Annexe 2 – Liste des brevets

R. Vincent, **J. Charbonnel**, C. Deilhes, C. Vincens, 2021  
*Method for producing an all-solid-state battery from a liquid electrolyte metal-ion electrochemical battery for thermal abuse testing*

## Annexe 3 – Liste des communications

**J. Charbonnel**, P-X. Thivel, R. Vincent. *Comprehensive Safety Assessment of All-Solid-State Batteries: Using Calorimetry, X-Ray Radiography and Blast Testing Techniques*, 2024, **MRS Spring**, Seattle, WA (Oral)

**J. Charbonnel**, P-X. Thivel, R. Vincent. *Comparison of the Safety Between Liquid and All-Solid-State Batteries*, 2023, **Battery Safety Summit**, Tysons, VA (Poster)

**J. Charbonnel**, N. Darmet, C. Deilhes, L. Broche, M. Reytier, P-X. Thivel, R. Vincent. *All-Solid-State Battery Safety Investigation in Calorimeter Coupled with Fast X-ray Radiography*, 2023, **244<sup>th</sup> ECS Meeting**, Sweden (Oral)

**J. Charbonnel**, L. Broche, P-X. Thivel, R. Vincent. *Comprehensive Safety Assessment of All-Solid-State Batteries: using X-ray Radiography and Calorimetry*, 2024, **Operando Battery Days**, Grenoble, France (Poster)

**J. Charbonnel**, S. Dubourg, E. Testard, L. Broche, P-X. Thivel, R. Vincent. *Comprehensive Safety Assessment of All-Solid-State Lithium-Metal Batteries*, 2024, **BATTERY 2030+**, Grenoble, France (Oral & Poster)



# Tables

## Table des figures

Figure 1 : Schéma de fonctionnement d'une cellule lithium-ion à électrolyte liquide. <sup>31</sup>	22
Figure 2 : Diffusion massive du lithium dans un séparateur céramique LLZO. <sup>32</sup>	22
Figure 3 : Structures cristalline des matériaux d'électrodes positive a) oxyde de métaux de transition lamellaire, b) oxyde de structure spinelle, c) composé polyanionique de structure olivine et d) composés de type « rock-salt ». <sup>35</sup>	24
Figure 4 : Structures cristallines de a) LiC <sub>6</sub> <sup>43</sup> b) Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>44</sup> et c) LTO. <sup>40</sup>	25
Figure 5 : Structures chimiques a) du polyéthylène et b) du polypropylène. <sup>49</sup>	26
Figure 6 : Structures chimiques de a) EC <sup>54</sup> , b) PC <sup>54</sup> , c) DMC <sup>54</sup> , d) DEC <sup>54</sup> et e) LiPF <sub>6</sub> . <sup>53</sup>	27
Figure 7 : Structures chimiques de a) PEO <sup>69</sup> , b) LiTFSI <sup>70</sup> et les structures cristallines de c) LATP <sup>58</sup> , d) LAGP <sup>59</sup> , e) LLZO <sup>71</sup> , f) Li <sub>3</sub> OC <sub>1</sub> <sup>72</sup> et g) Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub> . <sup>73</sup>	28
Figure 8 : Défaillances des accumulateurs lithium-ion et ses conséquences. <sup>7</sup>	30
Figure 9 : Mécanismes de l'emballement thermique des accumulateurs à électrolyte liquide <sup>76,77</sup>	31
Figure 10 : Mécanismes de décomposition et de régénération du film de SEI. <sup>7</sup>	31
Figure 11 : Mécanismes de l'emballement thermique des accumulateurs lithium-métal à électrolyte liquide. <sup>78,79</sup>	32
Figure 12 : Mécanismes de l'emballement thermique des accumulateurs lithium-métal à électrolyte solide. <sup>11</sup>	32
Figure 13 : Schéma de l'instrument a) DSC à flux thermique <sup>85</sup> et b) ATG. <sup>86</sup>	34
Figure 14 : Enthalpies de réaction de décomposition ( $\Delta rH$ ) des matériaux d'électrode positive délithiée LCO <sup>88-98</sup> , LFP <sup>99-105</sup> , LMO <sup>100,106,107</sup> , LNO <sup>108-111</sup> , NCA <sup>85</sup> <sup>100,112-116</sup> , NCA <sup>89</sup> <sup>110,117-120</sup> , NMC <sup>111</sup> <sup>99,106,121,122</sup> , NMC <sup>532</sup> <sup>121,123,124</sup> , NMC <sup>622</sup> <sup>125,126</sup> , NMC <sup>811</sup> <sup>88,109,121,127,128</sup> et NMC <sup>955</sup> <sup>110,117,129,130</sup> en fonction de la température à laquelle ils commencent à se décomposer ( $T_1$ ).	35
Figure 15 : Matériaux d'électrode positive délithiée LCO <sup>88-98</sup> , LFP <sup>99-105</sup> , LMO <sup>100,106,107</sup> , LNO <sup>108-111</sup> , NCA <sup>85</sup> <sup>100,112-116</sup> , NCA <sup>89</sup> <sup>110,117-120</sup> , NMC <sup>111</sup> <sup>99,106,121,122</sup> , NMC <sup>532</sup> <sup>121,123,124</sup> , NMC <sup>622</sup> <sup>125,126</sup> , NMC <sup>811</sup> <sup>88,109,121,127,128</sup> et NMC <sup>955</sup> <sup>110,117,129,130</sup> . La barre bleue et la rond orange représentent respectivement la médiane et la moyenne pour a) la température de décomposition ( $T_1$ ) et b) l'enthalpie de réaction de décomposition ( $\Delta rH$ ).	35
Figure 16 : Masses après traitement thermique ( $m_{end}$ ) pour les électrodes positives délithiées, NMC <sup>111</sup> <sup>131-134</sup> , NMC <sup>532</sup> <sup>131,135</sup> , NMC <sup>622</sup> <sup>131,136-138</sup> , NMC <sup>811</sup> <sup>131,136,139-141</sup> , NCA <sup>131,142,143</sup> , LFP <sup>135,144</sup> , LMO <sup>135,145</sup> et LCO <sup>146-148</sup> en fonction des températures finales ( $T_{end}$ ) après analyses ATG.	36
Figure 17 : Analyses DSC et ATG pour une électrode positive de NMC a) à différentes tensions maximales de charge <sup>149</sup> , b) avec une structure monocristalline <sup>150</sup> et c) avec une structure poly-cristalline. <sup>150</sup>	36
Figure 18 : Enthalpie de réaction ( $\Delta rH$ ) en fonction de la tension de fonctionnement des microcellules obtenues par DSC. <sup>8</sup>	37
Figure 19 : Essais ARC sur différents empilements Li SE Li. <sup>9</sup>	38
Figure 20 : Essais ARC a) schéma de l'instrumentation et b) les étapes chaleur-attente-recherche. <sup>154</sup>	39
Figure 21 : Analyses ARC effectuées sur des accumulateurs chargées à SOC 100 de Gr LCO <sup>155-157</sup> , Gr LFP <sup>157-162</sup> , Gr NCA <sup>160,165</sup> , Li NCA <sup>164</sup> , Gr LMO <sup>156,158,159,163</sup> , Gr NMC <sup>111</sup> <sup>158,166-171</sup> , Gr NMC <sup>532</sup> <sup>159,168,172-177</sup> , Gr NMC <sup>622</sup> <sup>80,157,168,171,178</sup> , Gr NMC <sup>811</sup> <sup>174,179-181</sup> et Gr-S NMC <sup>811</sup> <sup>182-184</sup> a) $T_{onset}$ (°C), b) $T_{ini}$ (°C) et c) $T_{max}$ (°C). La barre bleue et le rond orange représentent la médiane et la moyenne.	40
Figure 22 : Analyses calorimétrique par rampe thermique effectuées sur des accumulateurs chargées à SOC 100 de LFP <sup>185-197</sup> , LMO <sup>198-200</sup> , LCO <sup>185,189,195,199,201-203</sup> , NCA <sup>188,199,204,205</sup> , NMC <sup>111</sup> <sup>206</sup> , NMC <sup>532</sup> <sup>194,207-209</sup> , NMC <sup>622</sup> <sup>185,193-195,210</sup> et NMC <sup>811</sup> <sup>193,194,211,212</sup> avec une électrode graphite a) $T_{ini}$ (°C) et b) $T_{max}$ (°C). La barre bleue et le rond orange représentent la médiane et la moyenne.	41

Figure 23 : Diagramme du processus de l'emballage thermique d'une cellule lithium-métal sulfure à électrolyte solide à SOC 100 %. <sup>15</sup>	42
Figure 24 : Radiographies aux rayons X d'un accumulateur lithium-ion lors d'un essai abusif par pénétration clou. La zone rouge correspond à l'extension de la zone de réaction et la flèche jaune correspond au déplacement de la matière active vers l'évent. <sup>213</sup>	43
Figure 25 : Radiographies aux rayons X d'un accumulateur lithium-ion (NMC) lors d'un essai abusif par surchauffe avec la barre blanche égale à 1 mm. a) moment de l'initiation, b) rupture structurelle indiquée par la flèche rouge, c) éjection de la matière et d) fin de l'éjection. <sup>215</sup>	43
Figure 26 : Emballage thermique d'un accumulateur lithium-ion NMC. a) fumée blanche et gaz, b) étincelles, c) « feu d'artifice », d) boule de feu, e) flamme et f) extinction. <sup>216</sup>	44
Figure 27 : Thermographies infrarouges utilisées pour observer l'emballage thermique d'un accumulateur lithium-ion. <sup>217</sup>	44
Figure 28 : Strioscopes utilisées pour observer l'ouverture de l'évent lors de l'emballage thermique d'un accumulateur LCO a) en présence d'air et b) en présence d'azote. <sup>218</sup>	45
Figure 29 : Techniques pour analyser les gaz issus de l'emballage thermique a) FTIR <sup>222</sup> et b) GC-MS. <sup>221</sup>	46
Figure 30 : Quantités de gaz libérées lors de l'emballage thermique pour les cellules ayant comme électrodes positives LFP <sup>186-188,193,223-227</sup> , LCO <sup>228-230</sup> , NCA <sup>188,225,231,232</sup> , NMC111 <sup>210,226,233,234</sup> , NMC532 <sup>226,235</sup> , NMC622 <sup>193,226,236</sup> et NMC811 <sup>193,211,226,237</sup> a) CO <sub>2</sub> , b) CO et c) H <sub>2</sub> .	46
Figure 31 : Vue d'ensemble des blocs-batteries montrant la construction des modules et packs avec des cellules a) prismatique et b) cylindrique. <sup>239</sup>	48
Figure 32 : Propagation de l'emballage thermique dans un module avec différentes connexion électriques : Exp1 sans connexion électrique, Exp2 avec connexion électrique en série et Exp3 connexion électrique en parallèle a) schéma du module et b) transfert thermique (ET) et durée de propagation (tp). <sup>81</sup>	49
Figure 33 : Observation de la propagation de l'emballage thermique de cellules à électrolyte solide par radiographie aux rayons X 1) la cellule gâchette commence son emballage thermique à <i>tini</i> , 2) <i>tini</i> + 53ms éjection des particules et de gaz de la cellule gâchette, 3) <i>tini</i> + 63ms arrachement du pôle positif de la cellule cible, 4) <i>tini</i> + 91ms consommation des couches d'assemblage électrochimiques de la cellule cible, 5) <i>tini</i> + 153ms éjection des dernières couches d'assemblage électrochimiques de la cellule gâchette et 6) <i>tini</i> + 300ms fin de la propagation de l'emballage thermique. <sup>82,83</sup>	50
Figure 34 : a-i) Phénomène de l'emballage thermique déclenché au niveau d'une cellule du module M4 et qui se propage au niveau du pack et j) schéma du pack batterie. <sup>241</sup>	51
Figure 35 : Organigramme des principales étapes de la propagation du feu dans l'incendie d'un véhicule électrique (BEV) et d'un véhicule électrique hybride (PHEV). <sup>242</sup>	51
Figure 36 : Profils de pression consécutif a) à une détonation et b) à une déflagration. <sup>244</sup>	52
Figure 37 : Hexagone de l'explosion. <sup>245</sup>	53
Figure 38 : a) Schéma d'un écoulement généré par une détonation sphérique <sup>247</sup> et b) surpression maximale en fonction de la distance réduite pour l'explosion du TNT. <sup>248</sup>	54
Figure 39 : Emballage thermique déclenché par surcharge à 2C a) montage expérimental et b) profils de pression. <sup>253</sup>	55
Figure 40 : Poudre de NMC11 a) analyser par DSC à différentes de température et b) détermination de <i>Ea</i> et <i>A</i> par la méthode de Kissinger ( <i>b</i> <sub>1</sub> ) et par la méthode de Ozawa ( <i>b</i> <sub>2</sub> ) du pic b. <sup>262</sup>	57
Figure 41 : Cellule Gr PE NMC622 abusée thermiquement par a) essai ARC. Détermination de <i>Ea</i> et <i>A</i> b) pour l'étape II et c) pour l'étape III. <sup>80</sup>	58
Figure 42 : Paramètres cinétiques obtenus par DSC pour les électrodes positives LFP <sup>264-267</sup> , LCO <sup>268-270</sup> , LMO <sup>145,271</sup> , NCA <sup>272-275</sup> , NMC111 <sup>260,262,276,277</sup> , NMC532 <sup>176,277</sup> , NMC622 <sup>276,277</sup> et NMC811 <sup>276-278</sup> a) log <sub>10</sub> ( <i>A</i> ) et b) <i>Ea</i> . La barre bleue et le rond orange représentent la médiane et la moyenne.	59
Figure 43 : Évolution de la température d'une cellule A123 (Gr LFP) obtenue expérimentalement et numériquement lors d'un essai par rampe thermique. <sup>283</sup>	61

Figure 44 : Validation du modèle de l'emballage thermique d'une cellule à des SOC différents. a) évolution de la température au cours du temps et b) dérivée de la température en fonction de la température. <sup>80</sup>	62
Figure 45 : a) Cellules étudiées et b) énergie libérée en fonction de la fraction volumique d'électrolyte liquide. <sup>13</sup>	63
Figure 46 : Schéma de réaction lors de l'emballage thermique de la cellule $Li LLZO LCO$ . <sup>14</sup>	63
Figure 47 : Étapes de fabrication des cellules à électrolyte solide.	68
Figure 48 : Étapes pour ouvrir une cellule 18650 a) cellule 18650 b) pôle négatif découpé, c) pôle positif découpé, d) bobineau et e) électrode positive avec le séparateur.	69
Figure 49 : Électrode positive de la cellule LG-HG2 a) avant l'enduction et b) après l'enduction de LLZO.	70
Figure 50 : Cellule instrumentée avec les fils de tension en rouge et noir et les fils résistifs en jaune.	71
Figure 51 : Calorimètre instrumenté avec la cellule en vert, les thermocouples (TC), le capteur de pression (PR) et la tension cellule (V). <sup>16</sup>	72
Figure 52 : Schéma de fonctionnement d'une ligne de lumière.	73
Figure 53 : Observation d'une cellule par radiographie lors de l'emballage thermique. Le rectangle noir représente la partie de la cellule observée.	74
Figure 54 : Images du calorimètre utilisé lors des essais abusifs a) partie du calorimètre où a lieu l'emballage thermique et b) dispositifs pour évacuer les gaz émis lors de l'emballage thermique.	75
Figure 55 : Les différentes étapes du traitement d'une radiographie de la cellule LG-HG2 avant emballage thermique avec imageJ. a) image brute, b) « image de référence », c) image après les différents traitements d'image : enlever les imperfections du détecteur, augmenter le contraste et supprimer les zones ne présentant pas d'intérêt et d) radiographie après avoir ajouté la barre d'échelle et le repère chronologique.	76
Figure 56 : Cellules étudiées a) LG-HG2, b) Gr NMC, c) Gr LLZO NMC et d) $Li LLZO NMC$ .	78
Figure 57 : Températures de surface et pressions mesurées lors de l'emballage thermique (TR) des cellules LG-HG2 (C1), Gr NMC (C7), Gr LLZO NMC (R5) et $Li LLZO NMC$ (R7). <sup>16,17</sup>	79
Figure 58 : Cellules après l'emballage thermique a) LG-HG2 (C1), b) Gr NMC (C7), c) Gr LLZO NMC (R5) et d) $Li LLZO NMC$ (R7). <sup>17</sup>	80
Figure 59 : Pour les cellules LG-HG2, Gr NMC, Gr LLZO NMC et $Li LLZO NMC$ a) $T_{max}$ en fonction de $T_{ini}$ et b) $n$ en fonction de $dTR$ . <sup>16,17</sup>	83
Figure 60 : Analyse statistique pour les cellules LG-HG2, Gr NMC, Gr LLZO NMC et $Li LLZO NMC$ et pour les grandeurs caractéristiques a) $T_{ini}$ , b) $T_{max}$ , c) $P_{max}$ , d) $n$ , e) $E$ et f) $dTR$ .	84
Figure 61 : Radiographies des cellules au moment de l'initiation de l'emballage thermique a) LG-HG2 (R1), b) Gr NMC (R4), c) Gr LLZO NMC (R5) et d) $Li LLZO NMC$ (R7). Radiographies après l'emballage thermique e) LG-HG2 (R1), f) Gr NMC (R4), g) Gr LLZO NMC (R5) et h) $Li LLZO NMC$ (R7). <sup>16,17</sup>	87
Figure 62 : Évolution de la structure interne de la cellule LG-HG2 (R1) au cours de l'emballage thermique. a) 1 <sup>ère</sup> particules éjectées de la cellule, b) 1 <sup>ère</sup> éjection de particules, c) 2 <sup>ème</sup> éjection de particules, d) 3 <sup>ème</sup> éjection de particules, e) brasure en étain fond et le fil de mesure de tension se décolle du pôle positif et f) 4 <sup>ème</sup> éjection de particules. <sup>16</sup> Le trait noir représente une longueur de 1 mm. Vidéo complète disponible en suivant ce lien : Emballage thermique de la cellule LG-HG2 (R1). <sup>16</sup>	88
Figure 63 : Évolution de la structure interne de la cellule Gr NMC (R4) au cours de l'emballage thermique. a et b) les couches d'assemblage électrochimique se déplacent vers le pôle positif, c) ouverture de l'évent, d) les couches d'assemblages électrochimiques poussent contre le pôle positif avant de l'arracher, e et f) expulsion des couches électrochimiques de la cellule. Le trait noir représente une longueur de 1 mm.	89
Figure 64 : Évolution de la structure interne de la cellule Gr LLZO NMC (R5) au cours de l'emballage thermique. a) délamination des électrodes au centre de la cellule, b) 1 <sup>ère</sup> particules éjectées de la cellule, c) bobineau se déplace vers le pôle positif, d et e) éjection continue de particules et f) une partie du pôle positif est déchirée. <sup>16</sup> Le trait noir représente une longueur de 1 mm. Vidéo complète disponible en suivant ce lien : Emballage thermique de la cellule Gr LLZO NMC (R5). <sup>16</sup>	90

Figure 65 : Évolution de la structure interne de la cellule $Li LLZO NMC$ (R7) au cours de l'emballage thermique. a) l'électrode de lithium-métal se dilate et l'électrode de NMC bougent vers le centre de la cellule, b) le bobineau se déplace vers le pôle positif et les premières particules sont éjectées, c et d) le pôle positif de la cellule est arraché du godet, e) éjection des couches d'assemblage électrochimique et f) formation de gouttelettes. <sup>17</sup> Le trait noir représente une longueur de 1 mm. Vidéo complète disponible en suivant ce lien : <a href="#">Emballage thermique de la cellule <math>Li LLZO NMC</math> (R7)</a> . <sup>17</sup> _____	91
Figure 66 : Dessins de l'évolution de la structure interne lors de l'emballage thermique des cellules a) LG-HG2 (R1), b) Gr NMC (R4), c) Gr LLZO NMC (R5) et d) $Li LLZO NMC$ (R7). <sup>16,17</sup> _____	92
Figure 67 : Cellule observée par radiographie lors de l'emballage thermique, le rectangle vert représente la partie de la cellule observée. _____	93
Figure 68 : Volume de gaz (L), débit volumique ( $L \cdot s^{-1}$ ) et quantité de matière ayant réagi pour les cellules a) LG-HG2, b) Gr NMC, c) Gr LLZO NMC et $Li LLZO NMC$ . <sup>16,17</sup> _____	95
Figure 69 : Volume de gaz libéré tracé avec et sans lissage pendant l'emballage thermique des cellules a) LG-HG2, b) Gr NMC, c) Gr LLZO NMC et d) $Li LLZO NMC$ . <sup>16,17</sup> _____	100
Figure 70 : Débit volumique ( $L \cdot s^{-1}$ ) sans lissage, avec lissage de $V$ et avec lissage de $V$ pendant l'emballage thermique des cellules a) LG-HG2, b) Gr NMC, c) Gr LLZO NMC et d) $Li LLZO NMC$ . <sup>16,17</sup> _____	100
Figure 71 : Démarche expérimentale pour caractériser les ondes de surpression aérienne par imagerie rapide et par mesure avec des capteurs piézoélectriques. <sup>17</sup> _____	103
Figure 72 : Approche expérimentale pour déterminer si un accumulateur génère une onde de surpression aérienne par imagerie rapide et par mesure des ondes de surpression aérienne à l'aide de capteurs piézoélectriques. <sup>17</sup> _____	105
Figure 73 : Ondes de choc a) droite et b) oblique avec un trait bleu qui représente le front de l'onde de choc et la flèche verte représente l'axe de propagation de l'onde de choc. _____	106
Figure 74 : a) Profil de l'onde de surpression mesurée par le capteur piézoélectrique (CP) 1 et b) montage expérimental permettant de déterminer si une cellule génère une onde de surpression aérienne à partir de mesures effectuées avec des capteurs piézoélectriques (CP). Une mesure de la température a également été effectuée à l'aide d'un thermocouple (TC). Le TC a été placé au niveau du rond rouge. _____	107
Figure 75 : Cellule entourée d'un fil chauffant permettant le déclenchement de l'emballage thermique. _____	108
Figure 76 : Cellules abusées thermiquement afin de déterminer si elles génèrent une onde de surpression aérienne a) LG-HG2, b) $Li LE NMC$ et c) $Li LLZO NMC$ . <sup>17</sup> _____	109
Figure 77 : Emballage thermique de la cellule LG-HG2 observé par caméra rapide a) 1 <sup>ère</sup> fumées, b) 1 <sup>ère</sup> flammes, c) 1 <sup>ère</sup> éjection de particules, d) le bobineau est éjecté du godet, e à i) combustion progressive du bobineau Le trait noir représente une longueur de 0,1 m. (Vidéo complète disponible en suivant ce lien : <a href="#">Emballage thermique de la cellule LG-HG2</a> ). <sup>17</sup> _____	112
Figure 78 : Emballage thermique de la cellule $Li LE NMC$ liquide observé par caméra rapide a) 1 <sup>ère</sup> fumées flammes, b et c) boule de feu accompagnée de l'éjection du pôle positif, d à h) jet de flamme et i) fin de l'emballage thermique. _____	113
Figure 79 : Emballage thermique de la cellule $Li LLZO NMC$ observé par caméra rapide a) 1 <sup>ère</sup> flamme, b) expansion de la flamme, c) godet coupé en 2 parties, d et e) expansion de l'onde de surpression aérienne, f) boule de feu avec éjection de particules, g à i) éjection de particules. Le trait noir représente une longueur de 0,1 m. (Vidéo complète disponible en suivant ce lien <a href="#">Emballage thermique de la cellule <math>Li LLZO NMC</math></a> ). <sup>17</sup> _____	114
Figure 80 : Températures de surface mesurées lors de l'emballage thermique des cellules LG-HG2, $Li LE NMC$ et $Li LLZO NMC$ . _____	115
Figure 81 : Images des cellules pendant leur emballage thermique a) LG-HG2, b) $Li LE NMC$ et c) $Li LLZO NMC$ . Le rond rouge représente l'emplacement du thermocouple. <sup>17</sup> _____	116
Figure 82 : Mesures de surpression aérienne d'un explosif commercial : Hexomax et des cellules LG-HG2, $Li LE NMC$ et $Li LLZO NMC$ avec la distance, $r$ entre la cellule ou la charge explosive et l'élément sensible du capteur de pression. <sup>17</sup> _____	118

Figure 83 : Suppression maximale en fonction de la distance réduite d'un explosif commercial : Hexomax et d'une cellule $Li LLZO NMC$ avec les étoiles jaunes, les carrés violets et les losanges verts représentant la cellule $Li LLZO NMC$ , une charge équivalente à 10 g de TNT et une charge équivalente à 5 g de TNT. <sup>17</sup>	118
Figure 84 : Effets de la suppression d'une explosion sur l'homme et sur les structures. <sup>302</sup>	119
Figure 85 : Effets d'une explosion sur l'homme. <sup>303</sup>	119
Figure 86 : Approche expérimentale pour un modèle d'emballage thermique 0D et modèle d'estimation des ondes de suppression d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide à partir d'analyses à l'échelle des matériaux (DSC et ATG), puis valider expérimentalement à l'échelle de la cellule et utiliser comme outil de prédiction.	123
Figure 87 : Composition de la cellule lithium-métal à électrolyte solide.	125
Figure 88 : Préparation de la poudre NMC811 a) grattage de l'électrode. Nettoyage de la poudre avec les solvants b) NMP et c) DMC.	126
Figure 89 : Profils de températures appliqués pour les analyses DSC.	127
Figure 90 : Schéma de la cellule pour modèle 0D avec $T(t)$ la température homogène de la cellule et $m_{sl}$ , $m_g$ et $c_p$ la masse des composés solides et liquides, la masse des composés gazeux et la capacité spécifique de la cellule.	128
Figure 91 : Schéma de la cellule dans le calorimètre (rectangle gris) avec ses paramètres $V_{calo}$ et $T_{ext}$ et sa grandeur caractéristique $P(t)$ .	131
Figure 92 : Schéma de l'emballage thermique d'une cellule en champs libre pour estimer les ondes de suppression à partir de $E_{gaz}(t)$ avec ses grandeurs caractéristiques $mTNT(t)$ et $p_0(t)$ .	132
Figure 93 : Analyses DSC à différentes rampes de température 5, 10 et 15 °Cmin <sup>-1</sup> pour de la poudre de $MO_2$ a) seule et b) avec du lithium-métal. Équation de Kissinger pour de la poudre de $MO_2$ c) seule et d) avec du lithium-métal.	134
Figure 94 : Masses relatives de $MO_2$ en fonction de la température entre 28 et 1 400 °C obtenues par ATG et celles de $O_2$ déduit à partir de la perte de masse de $MO_2$ .	135
Figure 95 : Masse relative de $MO_2$ en fonction de la température entre 28 et 1 600 °C obtenues expérimentalement par ATG et numériquement ainsi que la masse relative de $O_2$ déduite et obtenue numériquement.	136
Figure 96 : Évolution des masses de $MO_2$ , $MO_{0,52}$ et $O_2$ et de la température lors de la déstabilisation de l'électrode positive.	137
Figure 97 : Évolution des masses de $O_2$ , $Li(l)$ et $Li_2O(g)$ et de la température lors de la formation de $Li_2O(g)$ .	137
Figure 98 : Évolution des masses de $MO_2$ , $MO_{0,52}$ , $O_2$ , $Li(l)$ et $Li_2O(g)$ et de la température lors de la prise en compte des réactions chimiques (19) et (20).	138
Figure 99 : Évolutions des masses de $MO_2$ , $MO_{0,52}$ , $O_2$ , $Li(l)$ et $Li_2O$ et de la température lors de l'étude des réactions chimiques équations (19) et (20) combinées avec la liquéfaction de $Li_2O$ (Eq.(22)).	140
Figure 100 : Évolution de la température lors de la déstabilisation de l'électrode positive et la formation de, $Li_2O(l)$ ou $Li_2O(g)$ suivi de sa liquéfaction.	141
Figure 101 : Évolution de la quantité de gaz totale ( $n_{gaz}$ ), de $O_2$ ( $n_{O_2}$ ) et de $Li_2O(g)$ ( $n_{Li_2O}$ ) et évolution de la température en fonction de la pression a) avant $P_{max}$ et b) après $P_{max}$ .	141
Figure 102 : Évolution des masses de $MO_2$ , $MO_{0,52}$ , $O_2$ , $Li$ et $Li_2O$ et de la température interne pour l'accumulateur $Li LLZO MO_2$ lors de l'emballage thermique.	142
Figure 103 : Mécanisme de l'emballage thermique d'un accumulateur $Li LLZO MO_2$ .	144
Figure 104 : Évolution des masses de $MO_2$ , $MO_{0,52}$ , $O_2$ , $Li$ et $Li_2O$ et de la température interne pour l'accumulateur $Li LLZO MO_2$ en configuration « sans anode ».	146
Figure 105 : Température de flamme de $Li_2O(g)$ formé à partir de $Li(l)$ et $O_2(g)$ .	147

# Index des tableaux

Tableau 1 : Noms et formules des matériaux utilisés dans les accumulateurs à électrolyte liquide et à électrolyte solide.	29
Tableau 2 : Caractéristiques de la propagation de l'emballement thermique $tp$ , $tTR$ et $Qmax$ pour des cellules à électrolyte liquide (LiB) et à électrolyte solide (ASSB). <sup>82,83</sup>	50
Tableau 3 : Référencement des essais calorimétriques et radiographiques pour les cellules LG-HG2, Gr NMC, Gr LLZO NMC et Li LLZO NMC.	78
Tableau 4 : Paramètres de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $nmax$ , $E$ et $dTR$ pour les cellules LG-HG2, Gr NMC, Gr LLZO NMC et Li LLZO NMC. <sup>16,17</sup> Tous les résultats des abus thermiques sont disponibles en Annexe 1.	82
Tableau 5 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $n$ , $E$ et $dTR$ pour les différents essais effectués sur la cellules LG-HG2. Les essais C1 à C5 ont été effectués dans le calorimètre et permettent de calculer $E$ . Contrairement aux essais R1 à R3 qui ont été effectués lors d'essais à l'ESRF.	98
Tableau 6 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $n$ , $E$ et $dTR$ pour les différents essais effectués sur la cellules Gr NMC. Les essais C6 à C8 ont été effectués dans le calorimètre et permettent de calculer $E$ . Contrairement à l'essai R4 qui a été effectué lors d'essais à l'ESRF.	98
Tableau 7 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $n$ , $E$ et $dTR$ pour les différents essais effectués sur la cellules Gr LLZO NMC. Les essais C9 à C12 ont été effectués dans le calorimètre et permettent de calculer $E$ . Contrairement aux essais R5 et R6 qui ont été effectués lors d'essais à l'ESRF.	98
Tableau 8 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $n$ , $E$ et $dTR$ pour les différents essais effectués sur la cellules Li LLZO NMC. L'essai C13 a été effectué dans le calorimètre et permettent de calculer $E$ . Contrairement aux essais R7 et R8 qui ont été effectués lors d'essais à l'ESRF.	99
Tableau 9 : Fractions de la fonction « lowess » utilisées pour lisser les courbes $V$ des cellules LG-HG2, Gr NMC, Gr LLZO NMC et Li LLZO NMC.	99
Tableau 10 : Paramètres cinétiques pour la déstabilisation de $MO_2$ (Eq.(19)), la formation de $Li_2O$ (Eq.(20)) et la fusion/solidification du lithium-métal (Eq.(21)).	133
Tableau 11 : Masses initiales de $MO_2s$ , $Li(s)$ , LLZO, $Als$ et $Fes$ .	134
Tableau 12 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $E$ et $dTR$ pour les réactions chimiques : déstabilisation de l'électrode positive (Eq.(19)) et formation de $Li_2O$ (Eq.(20)) seules ou combinées.	138
Tableau 13 : Énergies libérées lors des changements de phase de fusion de $Li$ (Eq.(21)), de la liquéfaction de $Li_2O$ (Eq.(22)), de la solidification de $Li_2O$ (Eq.(23)), de la fusion/solidification de $Al$ (Eq.(24)) et de la fusion/solidification de $Fe$ (Eq.(25)).	139
Tableau 14 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $E$ et $dTR$ lors de l'étude des réactions chimiques équations (19) et (20) combinées avec la liquéfaction de $Li_2O$ (Eq.(22)).	140
Tableau 15 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $E$ et $dTR$ pour l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide obtenus numériquement.	142
Tableau 16 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $Tini$ , $Tmax$ , $Pmax$ , $E$ et $dTR$ pour l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide obtenus expérimentalement (chapitre 2 – paragraphe 2.2) et numériquement.	143
Tableau 17 : Grandeurs caractéristiques des ondes de suppression générée lors de l'emballement thermique d'un accumulateur lithium-métal à électrolyte solide : $mTNT$ et $p0$ obtenues expérimentalement (chapitre 3) et numériquement.	145

Tableau 18 : Grandeurs caractéristiques de l'emballement thermique : $T_{ini}$ , $T_{max}$ , $P_{max}$ , $E$ et $dTR$ pour l'accumulateur $Li LLZO MO_2$ dans sa configuration « anode-less ». _____	146
Tableau 19 : Paramètres du modèles pour les équations de vitesses (paragraphe 3.3.2). _____	150
Tableau 20 : Paramètres du modèles pour les bilans thermiques (paragraphe 3.3.4). _____	151
Tableau 21 : Paramètres du modèles pour l'estimation de la pression dans le calorimètre (paragraphe 3.3.5). _____	151
Tableau 22 : Paramètres du modèle estimation d'onde de surpression (3.4). _____	152

# Bibliographie

1. Allen, R. C. *Introduction à l'histoire économique mondiale*. (2020).
2. Roux, D. Énergie et climat : défis et innovations. *Comptes Rendus. Géoscience* **352**, 355–361 (2020).
3. Christian Glaize, S. G. *Lithium Batteries and other Electrochemical Storage Systems*. (2013).
4. *Internal combustion engines set to disappear in Europe after 'historic vote*. (2022).at <[https://www.lemonde.fr/en/economy/article/2022/06/09/following-historic-vote-internal-combustions-engine-are-set-to-disappear-in-europe\\_5986231\\_19.html](https://www.lemonde.fr/en/economy/article/2022/06/09/following-historic-vote-internal-combustions-engine-are-set-to-disappear-in-europe_5986231_19.html)>
5. Eftekhari, A. On the Theoretical Capacity/Energy of Lithium Batteries and Their Counterparts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **7**, 3684–3687 (2019).
6. Yoo, H. D. *et al.* Mg rechargeable batteries: an on-going challenge. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2265–2279 (2013).
7. Feng, X. *et al.* Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. *Energy Storage Materials* **10**, 246–267 (2018).
8. Inoue, T. & Mukai, K. Are All-Solid-State Lithium-Ion Batteries Really Safe?—Verification by Differential Scanning Calorimetry with an All-Inclusive Microcell. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 1507–1515 (2017).
9. Chen, R. *et al.* The Thermal Stability of Lithium Solid Electrolytes with Metallic Lithium. *Joule* **4**, 812–821 (2020).
10. Wu, Y. *et al.* Thermal Stability of Sulfide Solid Electrolyte with Lithium Metal. *Advanced Energy Materials* *n/a*, 2301336 (2023).
11. Johnson, N. B. *et al.* Assessing the Thermal Safety of a Li Metal Solid-State Battery Material Set Using Differential Scanning Calorimetry. *ACS Applied Materials & Interfaces* **15**, 57134–57143 (2023).
12. Kim, T. *et al.* Thermal Runaway Behavior of Li6PS5Cl Solid Electrolytes for LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 and LiFePO4 in All-Solid-State Batteries. *Chemistry of Materials* **34**, 9159–9171 (2022).
13. Bates, A. M. *et al.* Are solid-state batteries safer than lithium-ion batteries? *Joule* **6**, 742–755 (2022).
14. Johnson, N. & Albertus, P. 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* **169**, 060546 (2022).
15. Yang, S.-J. *et al.* Oxygen-induced thermal runaway mechanisms of Ah-level solid-state lithium metal pouch cells. *eTransportation* **18**, 100279 (2023).
16. Charbonnel, J. *et al.* Safety Evaluation of All-Solid-State Batteries: An Innovative Methodology Using In Situ Synchrotron X-ray Radiography. *ACS Applied Energy Materials* **5**, 10862–10871 (2022).
17. Charbonnel, J. *et al.* Preliminary study of all-solid-state batteries: evaluation of blast formation during the thermal runaway. *iScience* 108078 (2023).doi:<https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.108078>
18. Rioux, J.-P. *La Révolution industrielle (1770-1880)*. (2014).
19. Climat - COP 21, É. de négociation Vers « une Alliance de Paris pour le Climat ». *Techniques Financières et Développement* **120**, 11–14 (2015).
20. Larousse Pile. *larousse.fr dictionnaire* (2023).at <<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/accumulateur/579>>
21. Volta, A. XVII. On the electricity excited by the mere contact of conducting substances of different kinds. In a letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir



- Joseph Banks, Bart. K.B. P. R. S. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **90**, 403–431 (1800).
22. Larousse Accumulateur. *larousse.fr dictionnaire* (2023).at <<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/pile/60903>>
  23. Planté, G. & Trédé-Boulmer, M. Gaston Planté. L'inventeur de l'accumulateur (1834-1889). *Bulletin d'histoire de l'électricité* **16**, 81–85 (1990).
  24. Leclanché, G. *Quelques observations sur l'emploi des piles électriques*. (1867).
  25. Ribes, A. T., Beaunier, P., Willmann, P. & Lemordant, D. Correlation between cycling efficiency and surface morphology of electrodeposited lithium. Effect of fluorinated surface active additives. *Journal of Power Sources* **58**, 189–195 (1996).
  26. Park, H. E., Hong, C. H. & Yoon, W. Y. The effect of internal resistance on dendritic growth on lithium metal electrodes in the lithium secondary batteries. *Journal of Power Sources* **178**, 765–768 (2008).
  27. Reddy, M. V., Mauger, A., Julien, C. M., Paoella, A. & Zaghbi, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. *Materials* **13**, (2020).
  28. Kennedy, B., Patterson, D. & Camilleri, S. Use of lithium-ion batteries in electric vehicles. *Journal of Power Sources* **90**, 156–162 (2000).
  29. Deng, D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering* **3**, 385–418 (2015).
  30. Rahardian, S., Budiman, B. A., Lebdo Sambegoro, P. & Nurprasetio, I. P. Review of Solid-State Battery Technology Progress. *2019 6th International Conference on Electric Vehicular Technology (ICEVT)* 310–315 (2019).doi:10.1109/ICEVT48285.2019.8993863
  31. Wedde, H. F., Lehnhoff, S., Rehtanz, C. & Krause, O. Distributed Embedded Real-Time Systems and Beyond: A Vision of Future Road Vehicle Management. *2008 34th Euromicro Conference Software Engineering and Advanced Applications* 401–408 (2008).doi:10.1109/SEAA.2008.56
  32. Fu, Z.-H., Chen, X. & Zhang, Q. Review on the lithium transport mechanism in solid-state battery materials. *WIREs Computational Molecular Science* (2022).doi:<https://doi.org/10.1002/wcms.1621>
  33. Fang, H. & Jena, P. Argyrodite-type advanced lithium conductors and transport mechanisms beyond paddle-wheel effect. *Nature Communications* **13**, 2078 (2022).
  34. Ratsoma, M. S., Makgopa, K., Modibane, K. D. & Raju, K. *Solid State Batteries: Design, Challenges and Market Demands*. (Springer International Publishing: 2022).doi:10.1007/978-3-031-12470-9\_4
  35. Lee, S. & Manthiram, A. Can Cobalt Be Eliminated from Lithium-Ion Batteries? *ACS Energy Letters* **7**, 3058–3063 (2022).
  36. Porzio, J. & Scown, C. D. Life-Cycle Assessment Considerations for Batteries and Battery Materials. *Advanced Energy Materials* **11**, 2100771 (2021).
  37. Bianchini, M., Roca-Ayats, M., Hartmann, P., Brezesinski, T. & Janek, J. There and Back Again—The Journey of LiNiO<sub>2</sub> as a Cathode Active Material. *Angewandte Chemie International Edition* **58**, 10434–10458 (2019).
  38. Zhang, Y. & Wang, C.-Y. Cycle-Life Characterization of Automotive Lithium-Ion Batteries with LiNiO<sub>2</sub> Cathode. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, A527 (2009).
  39. Chen, T., Wu, J., Zhang, Q. & Su, X. Recent advancement of SiO<sub>x</sub> based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **363**, 126–144 (2017).
  40. Tang, T., Chen, P., Luo, W., Luo, D. & Wang, Y. Crystalline and electronic structures of lithium silicates: A density functional theory study. *Journal of Nuclear Materials* **420**, 31–38 (2012).

41. Kataoka, K., Takahashi, Y., Kijima, N., Akimoto, J. & Ohshima, K. Single crystal growth and structure refinement of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69**, 1454–1456 (2008).
42. Zhao, H. Lithium Titanate-Based Anode Materials. *Rechargeable Batteries: Materials, Technologies and New Trends* 157–187 (2015).doi:10.1007/978-3-319-15458-9\_6
43. Zhang, C., Lan, J., Jiang, H. & Li, Y.-L. Stable and Metastable Structures in Compressed  $\text{LiC}_6$ : Dimensional Diversity. *The Journal of Physical Chemistry C* **120**, 10137–10145 (2016).
44. Yu, W. *et al.* Revealing the different performance of  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  and  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  for  $\text{CO}_2$  adsorption by density functional theory. *RSC Adv.* **12**, 11190–11201 (2022).
45. Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **164**, 351–364 (2007).
46. Venugopal, G., Moore, J., Howard, J. & Pandalwar, S. Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **77**, 34–41 (1999).
47. Costa, C. M., Lee, Y.-H., Kim, J.-H., Lee, S.-Y. & Lanceros-Méndez, S. Recent advances on separator membranes for lithium-ion battery applications: From porous membranes to solid electrolytes. *Energy Storage Materials* **22**, 346–375 (2019).
48. Zhang, H., Wang, X. & Liang, Y. Preparation and characterization of a Lithium-ion battery separator from cellulose nanofibers. *Heliyon* **1**, (2015).
49. Doan Tran, H. *et al.* Machine-learning predictions of polymer properties with Polymer Genome. *Journal of Applied Physics* **128**, 171104 (2020).
50. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. & Lu, Y. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment* **1**, 18–42 (2016).
51. Zu, C., Yu, H. & Li, H. Enabling the thermal stability of solid electrolyte interphase in Li-ion battery. *InfoMat* **3**, 648–661 (2021).
52. Wang, Q., Sun, J., Yao, X. & Chen, C. Micro calorimeter study on the thermal stability of lithium-ion battery electrolytes. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **19**, 561–569 (2006).
53. Hui, C., Kan, C., Mak, C. & Chau, K. Flexible Energy Storage System—An Introductory Review of Textile-Based Flexible Supercapacitors. *Processes* **7**, (2019).
54. Wang, Q., Jiang, L., Yu, Y. & Sun, J. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. *Nano Energy* **55**, 93–114 (2019).
55. F, L. C., V, T., C, B., R, B. & D, D. Batteries Li-ion du présent au future. 153–177 (2020).
56. Money, B. K. & Swenson, J. Dynamics of Poly(ethylene oxide) around Its Melting Temperature. *Macromolecules* **46**, 6949–6954 (2013).
57. Cai, H. *et al.* Microstructure and ionic conductivities of NASICON-type  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  solid electrolytes produced by cold sintering assisted process. *Journal of Alloys and Compounds* **939**, 168702 (2023).
58. Epp, V., Ma, Q., Hammer, E.-M., Tietz, F. & Wilkening, M. Very fast bulk Li ion diffusivity in crystalline  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  as seen using NMR relaxometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 32115–32121 (2015).
59. Baek, S. J., Cha, E., Kim, D. G., Yun, J. H. & Kim, D. K. Reaction-sintered LAGP solid electrolytes with  $\text{MoS}_2$  coating for improved stability with Li metal. *Ceramics International* **48**, 34828–34836 (2022).

60. Awaka, J., Kijima, N., Hayakawa, H. & Akimoto, J. Synthesis and structure analysis of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 2046–2052 (2009).
61. Raju, M. M., Altayran, F., Johnson, M., Wang, D. & Zhang, Q. Crystal Structure and Preparation of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) Solid-State Electrolyte and Doping Impacts on the Conductivity: An Overview. *Electrochem* **2**, 390–414 (2021).
62. Košir, J., Mousavihashemi, S., Wilson, B. P., Rautama, E.-L. & Kallio, T. Comparative analysis on the thermal, structural, and electrochemical properties of Al-doped  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  solid electrolytes through solid state and sol-gel routes. *Solid State Ionics* **380**, 115943 (2022).
63. Zhao, Z. *et al.* A promising composite solid electrolyte of garnet-type LLZTO and succinonitrile in thermal polyurethane matrix for all-solid-state lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **150**, 107472 (2023).
64. Turrell, S. J. *et al.* Fabrication of thin solid electrolytes containing a small volume of an  $\text{Li}_3\text{OCl}$ -type antiperovskite phase by RF magnetron sputtering. *Mater. Adv.* **3**, 8995–9008 (2022).
65. Zhang, J. *et al.* High pressure-high temperature synthesis of lithium-rich  $\text{Li}_3\text{O}(\text{Cl}, \text{Br})$  and  $\text{Li}_{3-x}\text{Cax}/2\text{OCl}$  anti-perovskite halides. *Inorganic Chemistry Communications* **48**, 140–143 (2014).
66. Ito, S., Nakakita, M., Aihara, Y., Uehara, T. & Machida, N. A synthesis of crystalline  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  solid electrolyte from 1,2-dimethoxyethane solvent. *Journal of Power Sources* **271**, 342–345 (2014).
67. Busche, M. R. *et al.* In Situ Monitoring of Fast Li-Ion Conductor  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Crystallization Inside a Hot-Press Setup. *Chemistry of Materials* **28**, 6152–6165 (2016).
68. Zulfiqar, Z., Zulfiqar, S., Abbas, Q., Mirzaeian, M. & Raza, R. Potential electrolytes for solid state batteries and its electrochemical analysis—A review. *Energy Storage* **6**, e506 (2024).
69. Marczewski, M. J., Stanje, B., Hanzu, I., Wilkening, M. & Johansson, P. Ionic liquids-in-salt“ – a promising electrolyte concept for high-temperature lithium batteries? *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 12341–12349 (2014).
70. Lee, H., Venable, R. M., Alexander D., J. M. & Pastor, R. W. Molecular Dynamics Studies of Polyethylene Oxide and Polyethylene Glycol: Hydrodynamic Radius and Shape Anisotropy. *Biophysical Journal* **95**, 1590–1599 (2008).
71. Seo, D. M. *et al.* Solvate Structures and Spectroscopic Characterization of  $\text{LiTFSI}$  Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry B* **118**, 13601–13608 (2014).
72. Awaka, J. *et al.* Crystal Structure of Fast Lithium-ion-conducting Cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Chemistry Letters* **40**, 60–62 (2011).
73. Wu, M., Xu, B., Lei, X., Huang, K. & Ouyang, C. Bulk properties and transport mechanisms of a solid state antiperovskite Li-ion conductor  $\text{Li}_3\text{OCl}$ : insights from first principles calculations. *J. Mater. Chem. A* **6**, 1150–1160 (2018).
74. Chu, I.-H. *et al.* Insights into the Performance Limits of the  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  Superionic Conductor: A Combined First-Principles and Experimental Study. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 7843–7853 (2016).
75. Wang, Q. *et al.* Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery. *Journal of Power Sources* **208**, 210–224 (2012).
76. Chen, Y. *et al.* A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. *Journal of Energy Chemistry* **59**, 83–99 (2021).
77. Wang, Z., Zhu, L., Liu, J., Wang, J. & Yan, W. Gas Sensing Technology for the Detection and Early Warning of Battery Thermal Runaway: A Review. *Energy & Fuels* **36**, 6038–6057 (2022).

78. Velumani, D. & Bansal, A. Thermal Behavior of Lithium- and Sodium-Ion Batteries: A Review on Heat Generation, Battery Degradation, Thermal Runaway – Perspective and Future Directions. *Energy & Fuels* **36**, 14000–14029 (2022).
79. Xu, X.-Q. *et al.* Dendrite-accelerated thermal runaway mechanisms of lithium metal pouch batteries. *SusMat* **2**, 435–444 (2022).
80. Zhang, Q.-K., Zhang, X.-Q., Yuan, H. & Huang, J.-Q. Thermally Stable and Nonflammable Electrolytes for Lithium Metal Batteries: Progress and Perspectives. *Small Science* **1**, 2100058 (2021).
81. Chen, J. *et al.* Thermal runaway modeling of LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>/graphite batteries under different states of charge. *Journal of Energy Storage* **49**, 104090 (2022).
82. Huang, Z. *et al.* Experimental study on thermal runaway and its propagation in the large format lithium ion battery module with two electrical connection modes. *Energy* **205**, 117906 (2020).
83. Darnet, N. 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. (2024).at </document>
84. Darnet, N., Charbonnel, J., Reytier, M., Broche, L. & Vincent, R. First Experimental Assessment of All-Solid-State Battery Thermal Runaway Propagation in a Battery Pack. *ACS Applied Energy Materials* (2024).doi:10.1021/acsaem.4c00248
85. Claudy, P. L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) Application à la chimie. *L'actualité chimique* 13–22 (1999).
86. Zheng, Q. *et al.* Understanding Glass through Differential Scanning Calorimetry. *Chemical Reviews* **119**, 7848–7939 (2019).
87. Li, W. *et al.* Improved Thermal Resistance and Electrical Conductivity of a Boron-Doped DLC Film Using RF-PECVD. *Frontiers in Materials* **7**, (2020).
88. Larousse Enthalpie. *larousse.fr dictionnaire* (2023).at <<https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/enthalpie/29923>>
89. Yang, L. *et al.* Anomalous Thermal Decomposition Behavior of Polycrystalline LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> in PEO-Based Solid Polymer Electrolyte. *Advanced Functional Materials* **32**, 2200096 (2022).
90. Välikangas, J., Hietaniemi, M., Vaskinov, A., Hu, T. & Lassi, U. Thermal and electrochemical stability of LCO and LNCMO type cathode materials. (2015).at <[a747816358f1?version=1.0&t=1474285067566&download=true](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.041)>
91. Zhao, Y., Xue, K., Tan, T. & Yu, D. Y. W. Thermal Stability of Graphite Electrode as Cathode for Dual-Ion Batteries. *ChemSusChem* **n/a**, e202201221 (2022).
92. Fey, G. T.-K., Huang, K.-P., Kao, H.-M. & Li, W.-H. A polyethylene glycol-assisted carbothermal reduction method to synthesize LiFePO<sub>4</sub> using industrial raw materials. *Journal of Power Sources* **196**, 2810–2818 (2011).
93. Aboulaich, A. *et al.* Improving thermal and electrochemical performances of LiCoO<sub>2</sub> cathode at high cut-off charge potentials by MF<sub>3</sub> (M=Ce, Al) coating. *Materials Research Bulletin* **73**, 362–368 (2016).
94. Chang, W., Choi, J.-W., Im, J.-C. & Lee, J. K. Effects of ZnO coating on electrochemical performance and thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> as cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **195**, 320–326 (2010).
95. Lee, S.-Y., Kim, S. K. & Ahn, S. Performances and thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> cathodes encapsulated by a new gel polymer electrolyte. *Journal of Power Sources* **174**, 480–483 (2007).
96. Lee, E.-H., Park, J.-H., Kim, J.-M. & Lee, S.-Y. Direct surface modification of high-voltage LiCoO<sub>2</sub> cathodes by UV-cured nanothickness poly(ethylene glycol diacrylate) gel polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **104**, 249–254 (2013).

97. Yang, Z., Qiao, Q. & Yang, W. Improvement of structural and electrochemical properties of commercial LiCoO<sub>2</sub> by coating with LaF<sub>3</sub>. *Electrochimica Acta* **56**, 4791–4796 (2011).
98. Lu, C.-Z. *et al.* Electrochemical performance of LiCoO<sub>2</sub> cathodes by surface modification using lanthanum aluminum garnet. *Journal of Power Sources* **184**, 392–401 (2008).
99. Venkatachalapathy, R., Lee, C. W., Lu, W. & Prakash, J. Thermal investigations of transitional metal oxide cathodes in Li-ion cells. *Electrochemistry Communications* **2**, 104–107 (2000).
100. Samigullin, R. R., Drozhzhin, O. A. & Antipov, E. V. Comparative Study of the Thermal Stability of Electrode Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries. *ACS Applied Energy Materials* **5**, 14–19 (2022).
101. Julien, C. M., Mauger, A., Zaghib, K. & Groult, H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2**, 132–154 (2014).
102. Wen, C.-Y., Jhu, C.-Y., Wang, Y.-W., Chiang, C.-C. & Shu, C.-M. Thermal runaway features of 18650 lithium-ion batteries for LiFePO<sub>4</sub> cathode material by DSC and VSP2. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **109**, 1297–1302 (2012).
103. Chi, Z. *et al.* Optimizing LiFePO<sub>4</sub>@C Core–Shell Structures via the 3-Aminophenol–Formaldehyde Polymerization for Improved Battery Performance. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 22719–22725 (2014).
104. Takahashi, M., Tobishima, S., Takei, K. & Sakurai, Y. Reaction behavior of LiFePO<sub>4</sub> as a cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics* **148**, 283–289 (2002).
105. Cho, Y.-D., Fey, G. T.-K. & Kao, H.-M. The effect of carbon coating thickness on the capacity of LiFePO<sub>4</sub>/C composite cathodes. *Journal of Power Sources* **189**, 256–262 (2009).
106. Cho, Y.-D., Fey, G. & Kao, H.-M. Physical and electrochemical properties of La-doped LiFePO<sub>4</sub>/C composites as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry - J SOLID STATE ELECTROCHEM* **12**, 815–823 (2008).
107. Röder, P., Baba, N. & Wiemhöfer, H.-D. A detailed thermal study of a Li[Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>]O<sub>2</sub>/LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-based lithium ion cell by accelerating rate and differential scanning calorimetry. *Journal of Power Sources* **248**, 978–987 (2014).
108. Hewson, J. C., Ferreira, S. R., Lamb, J., Orendorff, C. & Chalamala, B. Fundamental Aspects of Large-Scale Energy Storage System Safety. (2016).at <<https://www.osti.gov/biblio/1420894>>
109. Zhang, Y. *et al.* Gradient doping Mg and Al to stabilize Ni-rich cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **535**, 231445 (2022).
110. Xie, Q., Cui, Z. & Manthiram, A. Unveiling the Stabilities of Nickel-Based Layered Oxide Cathodes at an Identical Degree of Delithiation in Lithium-Based Batteries. *Advanced Materials* **33**, 2100804 (2021).
111. Kim, U.-H. *et al.* Pushing the limit of layered transition metal oxide cathodes for high-energy density rechargeable Li ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **11**, 1271–1279 (2018).
112. Nam, G. W. *et al.* Capacity Fading of Ni-Rich NCA Cathodes: Effect of Microcracking Extent. *ACS Energy Letters* **4**, 2995–3001 (2019).
113. Kvasha, A. *et al.* A comparative study of thermal runaway of commercial lithium ion cells. *Energy* **159**, 547–557 (2018).

114. Martha, S. K. *et al.* LiMnPO<sub>4</sub> as an Advanced Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, A541 (2009).
115. Liu, W. *et al.* FeF<sub>3</sub>-coated LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode materials with improved electrochemical properties. *Materials Letters* **185**, 96–99 (2016).
116. Qi, R. *et al.* Improving the stability of LiNi<sub>0.80</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> by AlPO<sub>4</sub> nanocoating for lithium-ion batteries. *Science China Chemistry* **60**, (2017).
117. Jo, M., Noh, M., Oh, P., Kim, Y. & Cho, J. A New High Power LiNi<sub>0.81</sub>Co<sub>0.1</sub>Al<sub>0.09</sub>O<sub>2</sub> Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **4**, 1301583 (2014).
118. Kim, U.-H., Kuo, L.-Y., Kaghazchi, P., Yoon, C. S. & Sun, Y.-K. Quaternary Layered Ni-Rich NCMA Cathode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* **4**, 576–582 (2019).
119. Ryu, H.-H. *et al.* Li[Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.09</sub>W<sub>0.01</sub>]O<sub>2</sub>: A New Type of Layered Oxide Cathode with High Cycling Stability. *Advanced Energy Materials* **9**, 1902698 (2019).
120. Kim, U.-H. *et al.* High-Energy W-Doped Li[Ni<sub>0.95</sub>Co<sub>0.04</sub>Al<sub>0.01</sub>]O<sub>2</sub> Cathodes for Next-Generation Electric Vehicles. *Energy Storage Materials* **33**, 399–407 (2020).
121. Kato, Y. *et al.* Investigation of Water-Washing Effect on Electrochemical Properties of Ni-Rich NCA Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **169**, 060543 (2022).
122. Noh, H.-J., Youn, S., Yoon, C. S. & Sun, Y.-K. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[Ni<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>]O<sub>2</sub> (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **233**, 121–130 (2013).
123. Liu, L. *et al.* Studies of the electrochemical properties and thermal stability of LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/LiFePO<sub>4</sub> composite cathodes for lithium ion batteries. *Ionics* **20**, 1087–1093 (2014).
124. Zhu, L. *et al.* LiFePO<sub>4</sub>-Coated LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> Cathode Materials with Improved High Voltage Electrochemical Performance and Enhanced Safety for Lithium Ion Pouch Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **166**, A5437 (2019).
125. Lee, E. *et al.* Tracking the Influence of Thermal Expansion and Oxygen Vacancies on the Thermal Stability of Ni-Rich Layered Cathode Materials. *Advanced Science* **7**, 1902413 (2020).
126. Wang, F.-M. *et al.* Interface Interaction Behavior of Self-Terminated Oligomer Electrode Additives for a Ni-Rich Layer Cathode in Lithium-Ion Batteries: Voltage and Temperature Effects. *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**, 39827–39840 (2019).
127. Lenz, C., Hennig, J., Tegethoff, W., Schweiger, H.-G. & Koehler, J. Analysis of the Interaction and Variability of Thermal Decomposition Reactions of a Li-ion Battery Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **170**, 060523 (2023).
128. Geng, L. *et al.* Probing Thermal Stability of Li-Ion Battery Ni-Rich Layered Oxide Cathodes by means of Operando Gas Analysis and Neutron Diffraction. *ACS Applied Energy Materials* **3**, 7058–7065 (2020).
129. Kim, M., Zhu, J., Li, L., Wang, C. & Chen, G. Understanding Reactivities of Ni-Rich Li[Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Co<sub>1-x-y</sub>]O<sub>2</sub> Single-Crystal Cathode Materials. *ACS Applied Energy Materials* **3**, 12238–12245 (2020).
130. Gomez-Martin, A. *et al.* Magnesium Substitution in Ni-Rich NMC Layered Cathodes for High-Energy Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **12**, 2103045 (2022).

131. Cui, Z., Xie, Q. & Manthiram, A. A Cobalt- and Manganese-Free High-Nickel Layered Oxide Cathode for Long-Life, Safer Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **11**, 2102421 (2021).
132. Kasnatscheew, J., Röser, S., Börner, M. & Winter, M. Do Increased Ni Contents in  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (NMC) Electrodes Decrease Structural and Thermal Stability of Li Ion Batteries? A Thorough Look by Consideration of the  $\text{Li}^+$  Extraction Ratio. *ACS Applied Energy Materials* **2**, 7733–7737 (2019).
133. Kriston, A., Adanouj, I., Ruiz, V. & Pfrang, A. Quantification and simulation of thermal decomposition reactions of Li-ion battery materials by simultaneous thermal analysis coupled with gas analysis. *Journal of Power Sources* **435**, 226774 (2019).
134. Geder, J., Song, J. H., Kang, S. H. & Yu, D. Y. W. Thermal stability of lithium-rich manganese-based cathode. *Solid State Ionics* **268**, 242–246 (2014).
135. Wei, Z. *et al.* Experimental Study on Pyrolysis Kinetics and Thermal Stability of Li ( $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ) $\text{O}_2$  Cathode Material at Different State of Charge. *Journal of The Electrochemical Society* **168**, 020522 (2021).
136. Zhong, G., Gong, J., Wang, C., Xu, K. & Chen, H. Comparison of the Electrochemical Performance and Thermal Stability for Three Kinds of Charged Cathodes. *Frontiers in Energy Research* **6**, (2018).
137. Kim, J.-H., Park, K.-J., Kim, S. J., Yoon, C. S. & Sun, Y.-K. A method of increasing the energy density of layered Ni-rich  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-2x}\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$  cathodes ( $x = 0.05, 0.1, 0.2$ ). *J. Mater. Chem. A* **7**, 2694–2701 (2019).
138. Ronduda, H. *et al.* On the Sensitivity of the Ni-rich Layered Cathode Materials for Li-ion Batteries to the Different Calcination Conditions. *Nanomaterials* **10**, (2020).
139. Ruan, Y., Song, X., Fu, Y., Song, C. & Battaglia, V. Structural evolution and capacity degradation mechanism of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  cathode materials. *Journal of Power Sources* **400**, 539–548 (2018).
140. Akhilash, M. *et al.* Thermal stability as well as electrochemical performance of Li-rich and Ni-rich cathode materials—a comparative study. *Ionics* (2023).doi:10.1007/s11581-022-04873-0
141. Pillai, A. M. *et al.* Synthesis and characterization of  $\text{Li}_{1.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ : A high-capacity cathode material with improved thermal stability and rate capability for lithium-ion cells. *Journal of Alloys and Compounds* **938**, 168363 (2023).
142. Liang, C. *et al.* Insight into the structural evolution and thermal behavior of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode under deep charge. *Journal of Energy Chemistry* **65**, 424–432 (2022).
143. Huang, Y. *et al.* Thermal Stability and Reactivity of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 7013–7021 (2016).
144. Besli, M. M. *et al.* Thermally-driven mesopore formation and oxygen release in delithiated NCA cathode particles. *J. Mater. Chem. A* **7**, 12593–12603 (2019).
145. Venkatraman, S. & Manthiram, A. Investigation of the possible incorporation of protons into oxide cathodes during chemical delithiation. *Journal of Solid State Chemistry* **177**, 4244–4250 (2004).
146. Wang, Q., Sun, J. & Chen, C. Thermal Stability of Delithiated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with Electrolyte for Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **154**, A263 (2007).
147. Wang, J. *et al.* Raising the Intrinsic Safety of Layered Oxide Cathodes by Surface Re-Lithiation with LLZTO Garnet-Type Solid Electrolytes. *Advanced Materials* **34**, 2200655 (2022).
148. Di Lecce, D., Fasciani, C., Scrosati, B. & Hassoun, J. A Gel-Polymer  $\text{Sn-C/LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$  Battery Using a Fluorine-Free Salt. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 21198–21207 (2015).

149. Guo, H. *et al.* Sustainable recycling of LiCoO<sub>2</sub> cathode scrap on the basis of successive peroxymonosulfate activation and recovery of valuable metals. *Science of The Total Environment* **759**, 143478 (2021).
150. Liang, C. *et al.* Insight into the structural evolution and thermal behavior of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cathode under deep charge. *Journal of Energy Chemistry* **65**, 424–432 (2022).
151. Zhao, H. *et al.* Unveiling thermal decomposition kinetics of Single-Crystalline Ni-Rich LiNi<sub>0.88</sub>Co<sub>0.07</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode for safe Lithium-Ion batteries. *Chemical Engineering Journal* **435**, 134927 (2022).
152. Said, M. S. M. & Tohir, M. Z. M. Characterisation of thermal runaway behaviour of cylindrical lithium-ion battery using Accelerating Rate Calorimeter and oven heating. *Case Studies in Thermal Engineering* **28**, 101474 (2021).
153. Santos, R. G. dos, Vidal Vargas, J. A. & Trevisan, O. V. Thermal Analysis and Combustion Kinetic of Heavy Oils and Their Asphaltene and Maltene Fractions Using Accelerating Rate Calorimetry. *Energy & Fuels* **28**, 7140–7148 (2014).
154. Doughty, D. H. & Roth, E. P. A General Discussion of Li Ion Battery Safety. *The Electrochemical Society Interface* **21**, 37 (2012).
155. Smitha, V. S., Surianarayanan, M., Seshadri, H., Lakshman, N. V. & Mandal, A. B. Reactive Thermal Hazards of Tributyl Phosphate with Nitric Acid. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**, 7205–7210 (2012).
156. He, X. *et al.* Heat transfer effects on accelerating rate calorimetry of the thermal runaway of Lithium-ion batteries. *Process Safety and Environmental Protection* **162**, 684–693 (2022).
157. Mendoza-Hernandez, O. S., Ishikawa, H., Nishikawa, Y., Maruyama, Y. & Umeda, M. Cathode material comparison of thermal runaway behavior of Li-ion cells at different state of charges including over charge. *Journal of Power Sources* **280**, 499–504 (2015).
158. Liu, D. *et al.* High-Voltage Lithium-Ion Battery Using Substituted LiCoPO<sub>4</sub>: Electrochemical and Safety Performance of 1.2 Ah Pouch Cell. *Materials* **13**, (2020).
159. Lei, B. *et al.* Experimental Analysis of Thermal Runaway in 18650 Cylindrical Li-Ion Cells Using an Accelerating Rate Calorimeter. *Batteries* **3**, (2017).
160. Jia, Z. *et al.* Analysis of gas release during the process of thermal runaway of lithium-ion batteries with three different cathode materials. *Journal of Energy Storage* **50**, 104302 (2022).
161. Perea, A. *et al.* State of charge influence on thermal reactions and abuse tests in commercial lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* **399**, 392–397 (2018).
162. Yang, M. *et al.* Comparative study on aging and thermal runaway of commercial LiFePO<sub>4</sub>/graphite battery undergoing slight overcharge cycling. *Journal of Energy Storage* **50**, 104691 (2022).
163. Huang, Z. *et al.* Thermal Runaway Behavior of Lithium Iron Phosphate Battery During Penetration. *Fire Technology* **56**, (2020).
164. Zhang, J., Su, L., Li, Z., Sun, Y. & Wu, N. The Evolution of Lithium-Ion Cell Thermal Safety with Aging Examined in a Battery Testing Calorimeter. *Batteries* **2**, (2016).
165. Zhang, X. *et al.* Deciphering the Thermal Failure Mechanism of Anode-Free Lithium Metal Pouch Batteries. *Advanced Energy Materials* **13**, 2203648 (2023).
166. Abd-El-Latif, A. A., Sichler, P., Kasper, M., Waldmann, T. & Wohlfahrt-Mehrens, M. Insights Into Thermal Runaway of Li-Ion Cells by Accelerating Rate Calorimetry Coupled with External Sensors and Online Gas Analysis. *Batteries & Supercaps* **4**, 1135–1144 (2021).



167. Li, H., Duan, Q., Zhao, C., Huang, Z. & Wang, Q. Experimental investigation on the thermal runaway and its propagation in the large format battery module with  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode. *Journal of Hazardous Materials* **375**, 241–254 (2019).
168. Feng, X. *et al.* Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry. *Journal of Power Sources* **255**, 294–301 (2014).
169. Wang, H. *et al.* A comparative analysis on thermal runaway behavior of  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)$   $\text{O}_2$  battery with different nickel contents at cell and module level. *Journal of Hazardous Materials* **393**, 122361 (2020).
170. Lu, D. *et al.* Thermal behavior and failure mechanism of large format lithium-ion battery. *Journal of Solid State Electrochemistry* **25**, (2021).
171. Xie, X., Ren, D., Wang, L., Feng, X. & He, X. Investigation on Thermal Runaway of Li-Ion Cells Based on  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ . *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* **18**, (2021).
172. Menz, F., Bauer, M., Böse, O., Pausch, M. & Danzer, M. A. Investigating the Thermal Runaway Behaviour of Fresh and Aged Large Prismatic Lithium-Ion Cells in Overtemperature Experiments. *Batteries* **9**, (2023).
173. Wang, H. *et al.* An experimental analysis on thermal runaway and its propagation in Cell-to-Pack lithium-ion batteries. *Applied Thermal Engineering* **211**, 118418 (2022).
174. Tang, X. *et al.* Experimental and modeling analysis of thermal runaway for  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{graphite}$  pouch cell under adiabatic condition. *International Journal of Energy Research* **45**, 10667–10681 (2021).
175. Wang, D. *et al.* Effect of high Ni on battery thermal safety. *International Journal of Energy Research* **44**, 12158–12168 (2020).
176. Liu, J. *et al.* Capacity fading and thermal stability of  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2/\text{graphite}$  battery after overcharging. *Journal of Energy Storage* **29**, 101397 (2020).
177. He, T. *et al.* An investigation on thermal runaway behaviour of a cylindrical lithium-ion battery under different states of charge based on thermal tests and a three-dimensional thermal runaway model. *Journal of Cleaner Production* **388**, 135980 (2023).
178. Wei, D. *et al.* Study on Thermal Runaway Behavior of Li-Ion Batteries Using Different Abuse Methods. *Batteries* **8**, (2022).
179. Essl, C., Golubkov, A. W. & Fuchs, A. Influence of Aging on the Failing Behavior of Automotive Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **7**, (2021).
180. Hou, J. *et al.* Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries Employing Flame-Retardant Fluorinated Electrolytes. *ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS* **6**, e12297 (2023).
181. Zou, K. *et al.* Thermal and gas characteristics of large-format  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  pouch power cell during thermal runaway. *Journal of Energy Storage* **39**, 102609 (2021).
182. Hou, J. *et al.* Thermal runaway of Lithium-ion batteries employing  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ -based concentrated electrolytes. *Nature Communications* (2020).doi:10.1038/s41467-020-18868-w
183. Wu, Y. *et al.* Thermal Runaway of Nonflammable Localized High-Concentration Electrolytes for Practical  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2|\text{Graphite-SiO}$  Pouch Cells. *Advanced Science* **9**, 2204059 (2022).
184. Ouyang, D., Wang, K., Gao, T. & Wang, Z. Investigation on safety characteristics of high-nickel lithium-ion cells with anode partially doped by silicon oxide. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **80**, 104924 (2022).

185. Zhao, C. *et al.* Experimental study on thermal runaway of fully charged and overcharged lithium-ion batteries under adiabatic and side-heating test. *Journal of Energy Storage* **38**, 102519 (2021).
186. García, A., Zhao, P., Monsalve-Serrano, J., Villalta, D. & Martinez-Boggio, S. Optical diagnostics of the venting spray and combustion behaviour during Li-ion battery thermal runaway induced by ramp heating. *Applied Thermal Engineering* **218**, 119308 (2023).
187. Golubkov, A. W. *et al.* Thermal-runaway experiments on consumer Li-ion batteries with metal-oxide and olivin-type cathodes. *RSC Adv.* **4**, 3633–3642 (2014).
188. Yuan, L., Dubaniewicz, T., Zlochower, I., Thomas, R. & Rayyan, N. Experimental study on thermal runaway and vented gases of lithium-ion cells. *Process Safety and Environmental Protection* **144**, 186–192 (2020).
189. Golubkov, A. W. *et al.* Thermal runaway of commercial 18650 Li-ion batteries with LFP and NCA cathodes – impact of state of charge and overcharge. *RSC Adv.* **5**, 57171–57186 (2015).
190. Liu, X. *et al.* Heat release during thermally-induced failure of a lithium ion battery: Impact of cathode composition. *Fire Safety Journal* **85**, 10–22 (2016).
191. Duh, Y.-S., Theng, J.-H., Chen, C.-C. & Kao, C.-S. Comparative study on thermal runaway of commercial 14500, 18650 and 26650 LiFePO<sub>4</sub> batteries used in electric vehicles. *Journal of Energy Storage* **31**, 101580 (2020).
192. Lv, H. *et al.* Anomaly detection of LiFePO<sub>4</sub> pouch batteries expansion force under preload force. *Process Safety and Environmental Protection* **176**, 1–11 (2023).
193. Liu, P. *et al.* Experimental study on thermal runaway and fire behaviors of large format lithium iron phosphate battery. *Applied Thermal Engineering* **192**, 116949 (2021).
194. Yang, X. *et al.* Experimental Study on Thermal Runaway Behavior of Lithium-Ion Battery and Analysis of Combustible Limit of Gas Production. *Batteries* **8**, (2022).
195. Shen, H. *et al.* Thermal Runaway Characteristics and Gas Composition Analysis of Lithium-Ion Batteries with Different LFP and NCM Cathode Materials under Inert Atmosphere. *Electronics* **12**, (2023).
196. Mao, N. *et al.* A comparative analysis of lithium-ion batteries with different cathodes under overheating and nail penetration conditions. *Energy* **278**, 128027 (2023).
197. Liu, P. *et al.* Thermal runaway and fire behaviors of lithium iron phosphate battery induced by over heating. *Journal of Energy Storage* **31**, 101714 (2020).
198. Qi, C. *et al.* Study on the thermal runaway characteristics and debris of lithium-ion batteries under overheating, overcharge, and extrusion. *Journal of Energy Storage* **72**, 108821 (2023).
199. Yuan, W., Liang, D., Chu, Y. & Wang, Q. Aging effect delays overcharge-induced thermal runaway of lithium-ion batteries. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **79**, 104830 (2022).
200. Chombo, P. V. & Laonual, Y. Prediction of the onset of thermal runaway and its thermal hazards in 18650 lithium-ion battery abused by external heating. *Fire Safety Journal* **129**, 103560 (2022).
201. Hsieh, T., Duh, Y. & Kao, C. Evaluation of thermal hazard for commercial 14500 lithium-ion batteries. *J Therm Anal Calorim* **116**, 1491–1495 (2014).
202. Larsson, F., Bertilsson, S., Furlani, M., Albinsson, I. & Mellander, B.-E. Gas explosions and thermal runaways during external heating abuse of commercial lithium-ion graphite-LiCoO<sub>2</sub> cells at different levels of ageing. *Journal of Power Sources* **373**, 220–231 (2018).

203. Ouyang, D. *et al.* A comparative study on safety and electrochemical characteristics of cylindrical lithium-ion cells with various formats. *Process Safety and Environmental Protection* **161**, 126–135 (2022).
204. Zhang, Q., Liu, T. & Wang, Q. Experimental study on the influence of different heating methods on thermal runaway of lithium-ion battery. *Journal of Energy Storage* **42**, 103063 (2021).
205. Fang, J., Cai, J. & He, X. Experimental study on the vertical thermal runaway propagation in cylindrical Lithium-ion batteries: Effects of spacing and state of charge. *Applied Thermal Engineering* **197**, 117399 (2021).
206. Kong, D., Zhao, H., Ping, P., Zhang, Y. & Wang, G. Effect of low temperature on thermal runaway and fire behaviors of 18650 lithium-ion battery: A comprehensive experimental study. *Process Safety and Environmental Protection* **174**, 448–459 (2023).
207. Li, Z., Guo, Y. & Zhang, P. Effects of the battery enclosure on the thermal behaviors of lithium-ion battery module during thermal runaway propagation by external-heating. *Journal of Energy Storage* **48**, 104002 (2022).
208. Ouyang, D., Weng, J., Chen, M., Wang, J. & Wang, Z. Study on topographic, electrochemical, and safety characteristics of lithium-ion cells after long-term storage at abusive-temperature environments. *International Journal of Energy Research* **46**, 11903–11913 (2022).
209. Ouyang, D., Weng, J., Chen, M., Wang, J. & Wang, Z. Electrochemical and thermal characteristics of aging lithium-ion cells after long-term cycling at abusive-temperature environments. *Process Safety and Environmental Protection* **159**, 1215–1223 (2022).
210. Ouyang, D., Weng, J., Chen, M., Wang, J. & Wang, Z. Electrochemical and thermal features of aging lithium-ion batteries cycled at various current rates. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **85**, 105156 (2023).
211. Essl, C., Golubkov, A. W. & Fuchs, A. Comparing Different Thermal Runaway Triggers for Two Automotive Lithium-Ion Battery Cell Types. *Journal of The Electrochemical Society* **167**, 130542 (2020).
212. Willstrand, O., Pushp, M., Andersson, P. & Brandell, D. Impact of different Li-ion cell test conditions on thermal runaway characteristics and gas release measurements. *Journal of Energy Storage* **68**, 107785 (2023).
213. Guo, Y., Cai, J., Liao, Y., Hu, J. & Zhou, X. Insight into fast charging/discharging aging mechanism and degradation-safety analytics of 18650 lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage* **72**, 108331 (2023).
214. Finegan, D. P. *et al.* Tracking Internal Temperature and Structural Dynamics during Nail Penetration of Lithium-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A3285 (2017).
215. Finegan, D. P. *et al.* Characterising thermal runaway within lithium-ion cells by inducing and monitoring internal short circuits. *Energy Environ. Sci.* **10**, 1377–1388 (2017).
216. Finegan, D. *et al.* In-operando high-speed tomography of lithium-ion batteries during thermal runaway. *Nature Communications* **6**, 6924 (2015).
217. Chen, H. *et al.* 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* **472**, 228585 (2020).
218. Zhu, Y. *et al.* Synergistic inhibition of thermal runaway propagation of lithium-ion batteries by porous materials and water mist. *Journal of Cleaner Production* **406**, 137099 (2023).
219. García, A., Monsalve-Serrano, J., Sari, R. L. & Martínez-Boggio, S. Influence of environmental conditions in the battery thermal runaway process of different

- chemistries: Thermodynamic and optical assessment. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **184**, 122381 (2022).
220. Koenig, J. L. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy to Chemical Systems. *Appl. Spectrosc.* **29**, 293–308 (1975).
221. Grob, R. L. Theory of Gas Chromatography. *Modern Practice of Gas Chromatography* 23–63 (2004).doi:<https://doi.org/10.1002/0471651141.ch2>
222. Wu, S., Lv, G. & Lou, R. Applications of Chromatography Hyphenated Techniques in the Field of Lignin Pyrolysis. *Applications of Gas Chromatography* (2012).doi:10.5772/32446
223. Agilent A Convenient Way to Perform FTIR Measurements. at <<https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/ftir-spectroscopy/transmission-ftir-mode>>
224. Qin, P. *et al.* The thermal runaway analysis on LiFePO<sub>4</sub> electrical energy storage packs with different venting areas and void volumes. *Applied Energy* **313**, 118767 (2022).
225. Cui, Y. *et al.* Thermal Runaway Early Warning and Risk Estimation Based on Gas Production Characteristics of Different Types of Lithium-Ion Batteries. *Batteries* **9**, (2023).
226. Qiu, M., Liu, J., Cong, B. & Cui, Y. Research Progress in Thermal Runaway Vent Gas Characteristics of Li-Ion Battery. *Batteries* **9**, (2023).
227. Wang, H. *et al.* Fire and explosion characteristics of vent gas from lithium-ion batteries after thermal runaway: A comparative study. *eTransportation* **13**, 100190 (2022).
228. Ogunfuye, S., Sezer, H., Said, A. O., Simeoni, A. & Akkerman, V. An analysis of gas-induced explosions in vented enclosures in lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage* **51**, 104438 (2022).
229. Somandepalli, V., Marr, K. & Horn, Q. Quantification of Combustion Hazards of Thermal Runaway Failures in Lithium-Ion Batteries. *SAE International Journal of Alternative Powertrains* **3**, 98–104 (2014).
230. Zhitao, E. *et al.* Evolution of the morphology, structural and thermal stability of LiCoO<sub>2</sub> during overcharge. *Journal of Energy Chemistry* **55**, 524–532 (2021).
231. Deng, Y. *et al.* Effects of 2,4-difluorobiphenyl as an Electrolyte Additive to Enhance the Overcharge Protection of Cylindrical LiCoO<sub>2</sub>/graphite Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* **13**, 5923–5937 (2018).
232. Lammer, M., Königseder, A. & Hacker, V. Holistic methodology for characterisation of the thermally induced failure of commercially available 18650 lithium ion cells. *RSC Adv.* **7**, 24425–24429 (2017).
233. Nilsson, E. J., Brackmann, C. & Tidblad, A. A. Evaluation of combustion properties of vent gases from Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **585**, 233638 (2023).
234. Hoelle, S., Scharner, S., Asanin, S. & Hinrichsen, O. Analysis on Thermal Runaway Behavior of Prismatic Lithium-Ion Batteries with Autoclave Calorimetry. *Journal of The Electrochemical Society* **168**, 120515 (2021).
235. Lai, X., Wang, S., Wang, H., Zheng, Y. & Feng, X. Investigation of thermal runaway propagation characteristics of lithium-ion battery modules under different trigger modes. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **171**, 121080 (2021).
236. Yawen Li, P. Q. Lihua Jiang Zonghou Huang Zhuangzhuang Jia & Wang, Q. Pressure Effect on the Thermal Runaway Behaviors of Lithium-Ion Battery in Confined Space. *Fire Technol* **59**, 1137–1155 (2023).
237. Zhang, Y., Wang, H., Li, W. & Li, C. Quantitative identification of emissions from abused prismatic Ni-rich lithium-ion batteries. *eTransportation* **2**, 100031 (2019).

238. Zou, K., He, K. & Lu, S. Venting composition and rate of large-format LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> pouch power battery during thermal runaway. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **195**, 123133 (2022).
239. Holliday, S. Quels niveaux de CO et CO<sub>2</sub> dans l'air sont dangereux pour la santé? Kane (2020).at <<https://www.kane.fr/les-news/quels-niveaux-de-co-et-co2-dans-l-air-sont-dangereux-pour-la-sante>>
240. Zwicker, M. F. R., Moghadam, M., Zhang, W. & Nielsen, C. V. Automotive battery pack manufacturing – a review of battery to tab joining. *Journal of Advanced Joining Processes* **1**, 100017 (2020).
241. Srinivasan, R. et al. Preventing Cell-to-Cell Propagation of Thermal Runaway in Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **167**, 020559 (2020).
242. Peng, Y. et al. Thermal runaway induced gas hazard for cell-to-pack (CTP) lithium-ion battery pack. *Journal of Energy Storage* **72**, 108324 (2023).
243. Cui, Y., Liu, J., Cong, B., Han, X. & Yin, S. Characterization and assessment of fire evolution process of electric vehicles placed in parallel. *Process Safety and Environmental Protection* **166**, 524–534 (2022).
244. BAKER, W. E., COX, P. A., WESTINE, P. S., KULESZ, J. J. & STREHLOW, R. A. CHAPTER 1 - Combustion and Explosion Phenomena. *Explosion Hazards and Evaluation* **5**, 4–105 (1983).
245. SOCHET, I. Analyse de l'effet des explosions en milieu non confiné. *Techniques de l'ingénieur Sécurité et gestion des risques base documentaire: TIP112WEB.*, (2020).
246. Ostiguy, C., Roberge, B., Woods, C. & Soucy, B. Engineered nanoparticles: current knowledge about occupational health and safety risks and prevention measures. *Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail* (2010).
247. Transition Ecologique et Solidaire, M. de la *Méthodes pour l'évaluation et la prévention des risques accidentels Phénoménologie et modélisation des explosions de gaz confinées – Ω 31*. (INERIS: 2022).
248. DAUBECH, J., EmmanuellePRETTE & PROUST, C. *Les explosions non confinées de gaz et de vapeurs*. (INERIS: 2016).at <<https://www.ineris.fr/fr/omega-32-uvce-explosions-non-confinées-gaz-vapeurs>>
249. V.C., M. The siting and construction of control buildings - a strategic approach. *I.Chem.E.Symp.Serie* (1976).
250. Chen, W.-C., Wang, Y.-W. & Shu, C.-M. Adiabatic calorimetry test of the reaction kinetics and self-heating model for 18650 Li-ion cells in various states of charge. *Journal of Power Sources* **318**, 200–209 (2016).
251. Zhao, C., Sun, J. & Wang, Q. Thermal runaway hazards investigation on 18650 lithium-ion battery using extended volume accelerating rate calorimeter. *Journal of Energy Storage* **28**, 101232 (2020).
252. Tien-Yuan Lu, C.-Y. W. & C.-M. S. Chung-Cheng Chiang Sheng-Hung Wu Kuan-Chung Chen Shinn-Jou Lin Thermal hazard evaluations of 18650 lithium-ion batteries by an adiabatic calorimeter. *J Therm Anal Calorim* **114**, 1083–1088 (2013).
253. Molkov, V. & Dery, W. The blast wave decay correlation for hydrogen tank rupture in a tunnel fire. *International Journal of Hydrogen Energy* **45**, 31289–31302 (2020).
254. Shan, T. et al. Investigation on the explosion dynamics of large-format lithium-ion pouch cells. *Applied Thermal Engineering* **227**, 120426 (2023).

255. Shan, T. *et al.* Explosion behavior investigation and safety assessment of large-format lithium-ion pouch cells. *Journal of Energy Chemistry* **72**, 241–257 (2022).
256. Xue, Z., Li, S., Xin, C., Shi, L. & Wu, H. Modeling of the whole process of shock wave overpressure of free-field air explosion. *Defence Technology* **15**, 815–820 (2019).
257. Baker, W. E., Cox, P., Kulesz, J., Strehlow, R. & Westine, P. *Explosion hazards and evaluation*. (2012).
258. Alexandra Loubeau, W. M. W. Victor W. Sparrow Larry L. Pater High-frequency measurements of blast wave propagation. *J. Acoust. Soc. Am.* **120**, EL29–EL35 (2006).
259. Gebbeken, N. & Döge, T. Explosion Protection—Architectural Design, Urban Planning and Landscape Planning. *International Journal of Protective Structures* **1**, 1–21 (2010).
260. Primak, W. Kinetics of Processes Distributed in Activation Energy. *Phys. Rev.* **100**, 1677–1689 (1955).
261. Ren, D. *et al.* Model-based thermal runaway prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components. *Applied Energy* **228**, 633–644 (2018).
262. Kissinger, H. E. Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **57**, 217–221 (1956).
263. Wang, H., Tang, A. & Huang, K. Oxygen Evolution in Overcharged  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  Electrode and Its Thermal Analysis Kinetics. *Chinese Journal of Chemistry* **29**, 1583–1588 (2011).
264. MacNeil, D. D., Christensen, L., Landucci, J., Paulsen, J. M. & Dahn, J. R. An Autocatalytic Mechanism for the Reaction of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  in Electrolyte at Elevated Temperature. *Journal of The Electrochemical Society* **147**, 970 (2000).
265. Macdonald, M. P., Chandrasekaran, S., Garimella, S. & Fuller, T. F. Thermal runaway in a prismatic lithium ion cell triggered by a short circuit. *Journal of Energy Storage* **40**, 102737 (2021).
266. Endah R. Dyartanti, U. I. P. Anisa R. Nurohmah Ike P. Lestari Muhamad I. Putra Shofirul S. Nisa Kinetics Study of  $\text{LiFePO}_4$  Synthesis Reaction with Solid State Method. *ESTA Journal* **1**, (2021).
267. Yeardley, A. S., Bugryniec, P. J., Milton, R. A. & Brown, S. F. A study of the thermal runaway of lithium-ion batteries: A Gaussian Process based global sensitivity analysis. *Journal of Power Sources* **456**, 228001 (2020).
268. Rui, X. H., Jin, Y., Feng, X. Y., Zhang, L. C. & Chen, C. H. A comparative study on the low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 2109–2114 (2011).
269. Jung, S. Do-Hyun; Umirov N.; Kim T; Bakenov Zhumabay; Kim JS; Kim Thermal and Structural Stabilities of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  Cathode for Li Secondary Battery Studied by a Temperature Programmed Reduction. *Eurasian Chemico-Technological Journal* **21**, 3–12 (2019).
270. Baba, Y., Okada, S. & Yamaki, J. Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cathode for lithium ion battery. *Solid State Ionics* **148**, 311–316 (2002).
271. Wang, Q. S., Sun, J. H., Chen, C. H. & Zhou, X. M. Thermal properties and kinetics study of charged  $\text{LiCoO}_2$  by TG and C80 methods. *J Therm Anal Calorim* **92**, 563–566 (2008).
272. Wang, Q., Sun, J., Chen, D. & Chen, C. Comparison of the thermal decomposition kinetics for charged  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by TG and C80 methods. *Journal of Alloys and Compounds* **468**, 477–481 (2009).

273. Upasana Priyadarshani Padhi, J. J. Y. Ayushi Mehrotra Yejun Lee Thermal runaway modelling of high-nickel NCA-SCNlithium-ion battery based on thermo-kinetic analysis. *29th ICDERS* (2023).
274. Kondo, H., Baba, N., Makimura, Y., Itou, Y. & Kobayashi, T. Model validation and simulation study on the thermal abuse behavior of LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>-based batteries. *Journal of Power Sources* **448**, 227464 (2020).
275. Muto, S. *et al.* Effect of Mg-doping on the degradation of LiNiO<sub>2</sub>-based cathode materials by combined spectroscopic methods. *Journal of Power Sources* **205**, 449–455 (2012).
276. Zhao, H. *et al.* Insight into thermal analysis kinetics of surface protected LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode for safe lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials* **49**, 409–420 (2022).
277. Koenig, B. C., Zhao, P. & Deng, S. Accommodating physical reaction schemes in DSC cathode thermal stability analysis using chemical reaction neural networks. *Journal of Power Sources* **581**, 233443 (2023).
278. Wang, Y., Ren, D., Feng, X., Wang, L. & Ouyang, M. Thermal kinetics comparison of delithiated Li[NixCoyMn1-x-y]O<sub>2</sub> cathodes. *Journal of Power Sources* **514**, 230582 (2021).
279. Jiang, K., Wang, T., Li, X., Duan, B. & Zhang, C. Simulation of thermal runaway prediction model for nickel-rich Lithium ion batteries. *2020 Chinese Automation Congress (CAC)* 1293–1297 (2020).doi:10.1109/CAC51589.2020.9326525
280. Bernardi, D., Pawlikowski, E. & Newman, J. A General Energy Balance for Battery Systems. *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 5 (1985).
281. Kuntz, P. *et al.* Identification of Degradation Mechanisms by Post-Mortem Analysis for High Power and High Energy Commercial Li-Ion Cells after Electric Vehicle Aging. *Batteries* **7**, (2021).
282. Tran, M.-K. *et al.* A Review of Lithium-Ion Battery Thermal Runaway Modeling and Diagnosis Approaches. *Processes* **10**, (2022).
283. Arthur E. Morris, H. A. F. Gordon Geiger Reactive Material Balances. *Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Material Processing* 294–409 (2011).doi:https://doi.org/10.1002/9781118237786.ch6
284. Abada, S. *et al.* Combined experimental and modeling approaches of the thermal runaway of fresh and aged lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **399**, 264–273 (2018).
285. *Technical Information of LG 18650HG2 (3.0Ah)*. (LG Chem: 2014).
286. Jones, J. *et al.* Solubilization of SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents. *Fluid Phase Equilibria* **305**, 121–126 (2011).
287. Somerville, L. *et al.* The Effect of Pre-Analysis Washing on the Surface Film of Graphite Electrodes. *Electrochimica Acta* **206**, 70–76 (2016).
288. *RTCA Minimum Operational Performances Standards for Rechargeable Lithium Battery and Battery Systems (DO-311)*. (RTCA DO-311: Washington, DC, 2017).
289. Balerna, A. & Mobilio, S. Synchrotron Radiation Basics, Methods and Applications. *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications* 3–28 (2015).doi:10.1007/978-3-642-55315-8\_1
290. Xiang Liu, Dongsheng Ren Hungjen Hsu Xuning Feng Gui-Liang Xu Minghao Zhuang Han Gao Languang Lu Xuebing Han Zhengyu Chu Jianqiu Li Xiangming He Khalil Amine Minggao Ouyang Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries without Internal Short Circuit. *Joule* **2**, 2047–2064
291. Ikeda, Y., Ito, H., Matsumoto, G. & Nasu, S. A Mass Spectrometric Study of Vaporization of Li<sub>2</sub>O with Some Refractory Metal Cells. *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* **27**, 263–273 (1979).

292. Hou, J. *et al.* Unlocking the self-supported thermal runaway of high-energy lithium-ion batteries. *Energy Storage Materials* **39**, 395–402 (2021).
293. Blanchier, A. & Sauvage, A. C. *La suppression aérienne : un impact à maîtriser.* (Explo-Tech: 2006).
294. Petr, V., Taylor, P. & Nepomuceno, G. *Precision Explosive Analysis Using High-Speed Imaging.* (Vision Research: ).
295. PRENEL, J.-P. & SMIGIELSKI, P. *Mécanique des fluides -Visualisation par variation d'indice.* (Techniques de l'ingénieur: 1999).
296. Hilton, W. F. Optics of Flames, Including Methods for the Study of Refractive Index Fields in Combustion and Aerodynamics. *The Journal of the Royal Aeronautical Society* (1963).
297. LALLEMAND, A. *Écoulements des fluides - Fluides compressibles en monodimensionnel.* (Techniques de l'ingénieur: 2020).
298. SIMOENS, B., LEFEBVRE, M. H. & MINAMI, F. Influence of Different Parameters on the TNT-Equivalent of an Explosion. *Central European Journal of Energetic Materials* **8**, 53–67 (2011).
299. Sauvan, P.-E. Etude des phénomènes physiques associés à la propagation d'ondes consécutives à une explosion et leur interaction avec des structures, dans un environnement complexe. (2013).
300. Formby, S. A. & Wharton, R. K. Blast characteristics and TNT equivalence values for some commercial explosives detonated at ground level. *Journal of Hazardous Materials* **50**, 183–198 (1996).
301. Wharton, R. ., Formby, S. . & Merrifield, R. Airblast TNT equivalence for a range of commercial blasting explosives. *Journal of Hazardous Materials* **79**, 31–39 (2000).
302. Kinney, G. & Graham, K. Explosive shocks in air (2nd edition). *Berlin and New York, Springer-Verlag, 1985, 282 p. -1*, (1985).
303. *Qu'est-ce que les atmosphères explosives ATEX?* (2021).at <<https://www.cattinair.fr/blog/42-qu-est-ce-que-les-atmospheres-explosives-atex.html>>
304. Jean-Louis Daba *Prise en charge initiale blessé par explosion.* (SAMU: 2015).
305. LIU, Q., ZHU, Q., ZHU, W., YI, X. & HAN, X. Thermal Runaway Characteristics of 18650 NCM Lithium-ion Batteries under the Different Initial Pressures. *Electrochemistry* **90**, 87004–87004 (2022).
306. Charbonnel, J., Bengaouer, A., Thivel, P.-X. & Vincent, R. Can the shock wave generated by the thermal runaway of a lithium-metal all-solid-state cell be predicted by material-scale analysis. *Chemical Engineering Journal* **494**, 153234 (2024).
307. Konar, B., Ende, M.-A. V. & Jung, I.-H. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li-O, and Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> systems. *Journal of the European Ceramic Society* **37**, 2189–2207 (2017).
308. Schiemann, M. *et al.* A review on lithium combustion. *Applied Energy* **162**, 948–965 (2016).
309. Brzustowski, T. A. & Glassman, I. Spectroscopic Investigation of Metal Combustion. *Heterogeneous Combustion* **15**, 41–73 (1964).
310. Chen, Y. *et al.* Study of aluminum particle combustion in solid propellant plumes using digital in-line holography and imaging pyrometry. *Combustion and Flame* **182**, 225–237 (2017).
311. Duan, H. *et al.* Size dependent melting mechanisms of iron nanoclusters. *Chemical Physics* **333**, 57–62 (2007).
312. J. M. Hur, S. W. P. S. B. Park C. S. Seo K. J. Jung Melting and vaporization of salts in a U-LiCl-Li<sub>2</sub>O system. *J Radioanal Nucl Chem* **270**, 489–493 (2006).



313. Veleckis, E., Yonco, R. M. & Maroni, V. A. Solubility of lithium deuteride in liquid lithium. *Journal of the Less Common Metals* **55**, 85–92 (1977).
314. Glassner, A. THE THERMOCHEMICAL PROPERTIES OF THE OXIDES, FLUORIDES, AND CHLORIDES TO 2500 K. (1957).doi:10.2172/4348903
315. Kudo, H., Wu, C. H. & Ihle, H. R. Mass-spectrometric study of the vaporization of Li<sub>2</sub>O(s) and thermochemistry of gaseous LiO, Li<sub>2</sub>O, Li<sub>3</sub>O, and Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Nuclear Materials* **78**, 380–389 (1978).
316. Alaeddine, M., Ranganathan, R., Ando, T. & Doumanidis, C. C. Modeling the intermetallic coating growth during reactive thermal processing of layered precursors. *Surface and Coatings Technology* **200**, 5181–5192 (2006).
317. Desai, P. D. Thermodynamic Properties of Iron and Silicon. *J. Phys. Chem. Ref* **15**, 967–983 (1986).
318. Lowery, J. . *Solar absorption characteristics of several coatings and surface finishes*. (National Aeronautics and Space Administration: 1977).at <<https://ntrs.nasa.gov/citations/19770013623>>
319. McBride, B., J.Zehe, M. & J. Gordon, S. NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species. *National Aeronautics and Space Administration* (2002).
320. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 2009–2010, 90th ed. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 12862–12862 (2009).
321. Norman E. Holden, by The Impact of Depleted <sup>6</sup>Li on the Standard Atomic Weight of Lithium. *Chemistry International – Newsmagazine for IUPAC* **32**, 14–16 (2010).