

La modélisation des batteries Li-ion

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

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

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

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

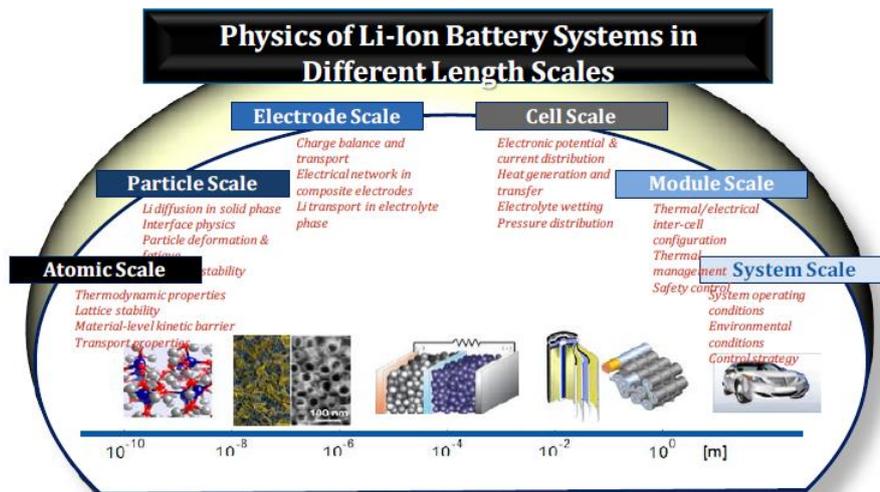


Figure 1.15. Les différents phénomènes physiques au sein de la batterie selon les différentes échelles

4.1 Modèles relatifs au fonctionnement nominal

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

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

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

4.1.1 Modèle électrochimique

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

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

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

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

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

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

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

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

a. Modèle pseudo-2D

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

b. Modèle de l'électrode poreuse (1D)

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

c. Modèle réduit (0D)

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

4.1.2 Modèle thermique

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

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

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

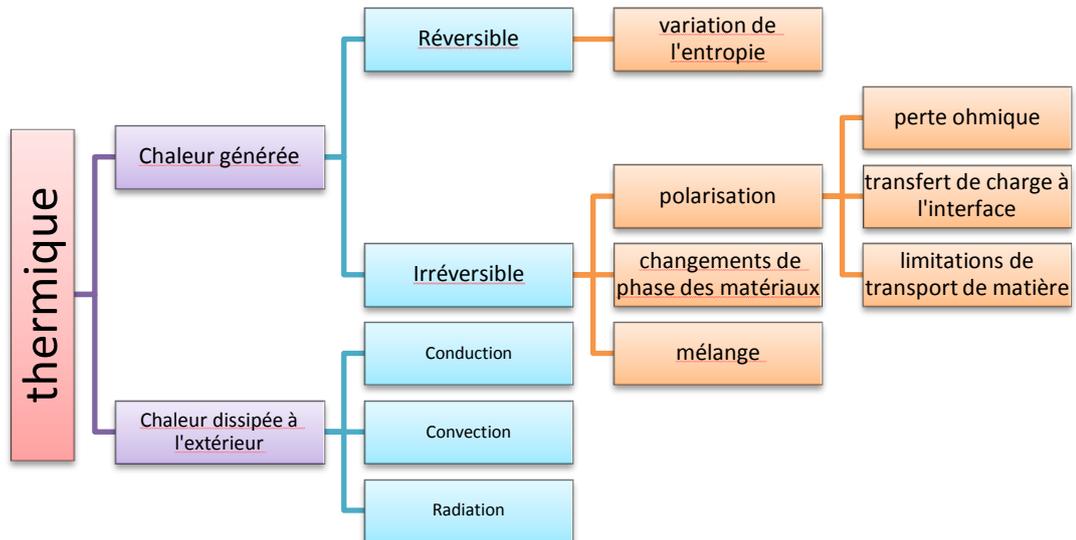


Figure 1.16. Approches de la modélisation thermique de batteries

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.1.3 Modèle de vieillissement

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

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

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

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

4.1.4 Modèle couplé

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

a. Court-circuit

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

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

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

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

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

b. **Contrainte mécanique**

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

c. **Surchauffe**

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

d. **Surcharge**

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

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

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

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

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

a. Échelle de la cellule

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

Modèles basés sur les mesures calorimétriques

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

Modèles basés sur l'identification des réactions chimiques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le modèle de Kim et al. a été validé par des tests abusifs réalisés dans des fours sur des cellules $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$. Très récemment, Lopez et al. [LOP15b] ont développé un modèle de l'emballement thermique basé sur les réactions de dégradation utilisées dans le modèle de Kim et al. Ce nouveau modèle a été calibré avec les paramètres thermiques estimés par Hatchard et al. [HAT00] à partir des résultats de tests abusifs dans un four. Le modèle a également été validé pour deux types de cellule, une cellule spiralée LCO/C cylindrique (2,8 Ah) et une cellule spiralée prismatique (5,3 Ah) dont l'électrode positive est constituée d'un mélange de spinelle et d'oxyde de nickel. En simulant différentes conditions abusives, Lopez et al. [LOP15b] ont constaté que la sévérité de l'emballement thermique était liée à l'augmentation de la température de consigne du four et à la diminution du coefficient de convection. De plus, en modifiant dans leur modèle la chaleur dégagée lors de la décomposition de l'électrolyte, ils ont pu mettre en évidence la contribution réelle de la combustion de l'électrolyte. En effet, cette modification a permis un meilleur accord des résultats de la simulation

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

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

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

b. Échelle des modules/ packs

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

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

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

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

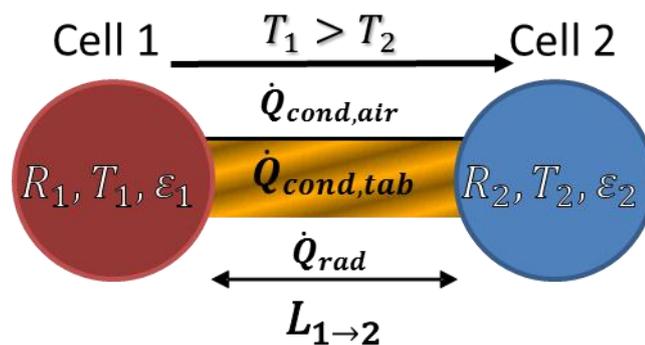


Figure 1.17. Transfert de chaleur entre 2 cellules cylindriques voisines au sein d'un module [LOP15a]

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

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

5 Approches expérimentales pour la calibration et la validation des modèles

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

5.1 La caractérisation des paramètres thermiques de la cellule

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

5.1.1 La capacité thermique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

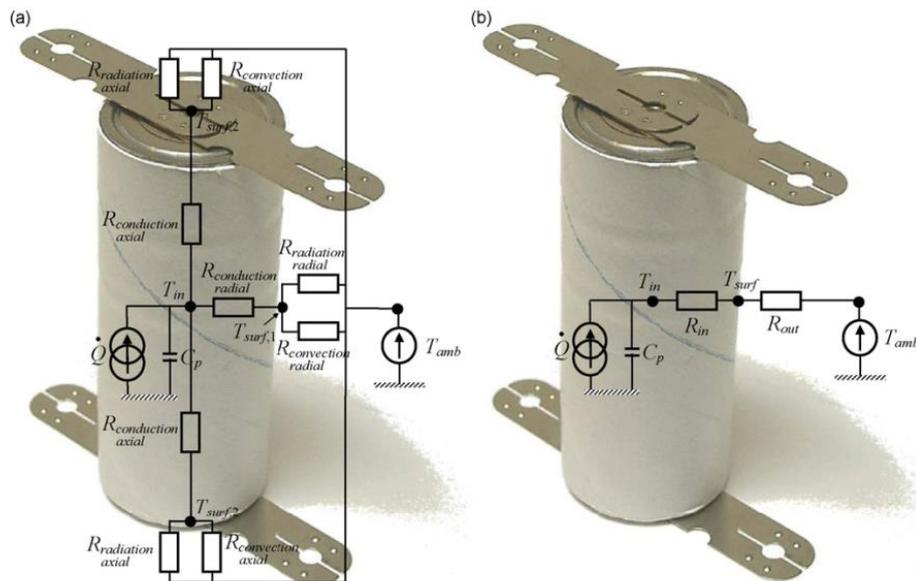


Figure 1.18. Modèles de circuit équivalent de Forgez et al. [FOR10] : a) modèle 2D, b) modèle simplifié

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

5.1.2 La conductivité thermique

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

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

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

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

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

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

5.1.3 La chaleur générée

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

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

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

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

5.2 La cinétique des réactions chimiques de dégradation

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

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

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

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

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

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

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

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

5.3 Les tests abusifs

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

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

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

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

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

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

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