

Les généralités sur les batteries Li-ion

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

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

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

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

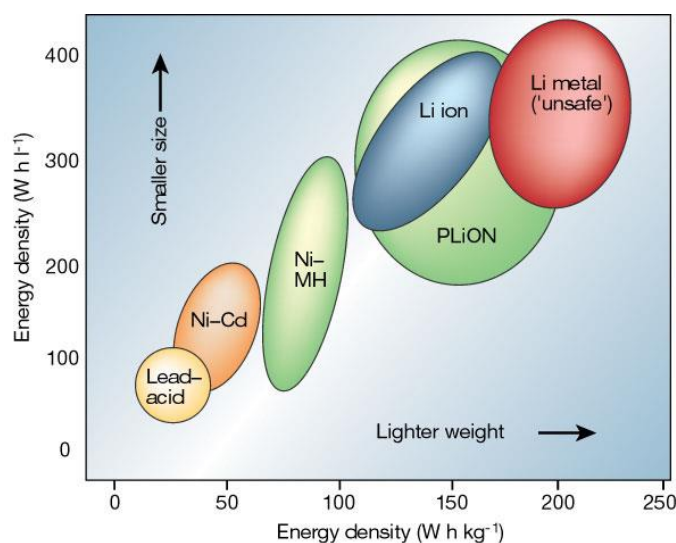


Figure 1.1. Diagramme des densités d'énergie massiques et volumiques [TAR01]

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

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

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

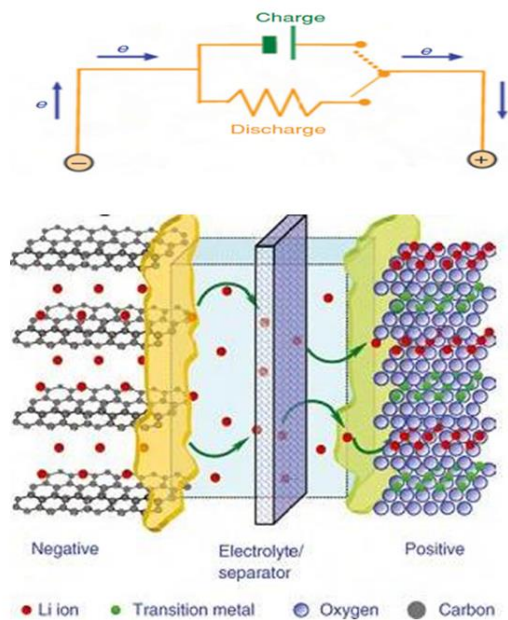
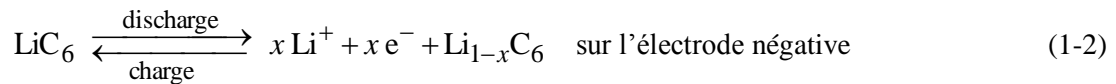


Figure 1.2. Schéma d'une cellule Li-ion [SCR13]

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

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



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

1.2 Les différentes technologies lithium-ion

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

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

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

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

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

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

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

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

b. Matériaux d'insertion de l'électrode positive

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

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

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

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

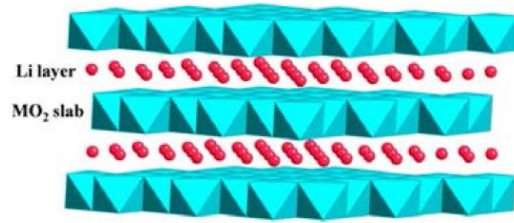


Figure 1.3. Structure cristalline d'un oxyde de type 2D lamellaire : en bleu, les ions du métal de transition et, en rouge, les ions Li [XU12].

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

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

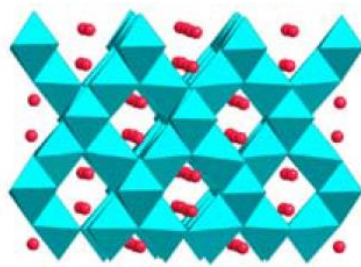


Figure 1.4. Structure cristalline d'un oxyde de type 3D spinelle : en bleu, les ions du métal de transition et, en rouge, les ions Li [XU12].

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

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

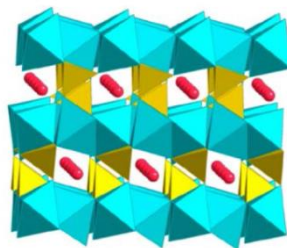


Figure 1.5. Structure cristalline d'un oxyde de type 3D olivine : en bleu, les ions du métal de transition et, en rouge, les ions Li [XU12].

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

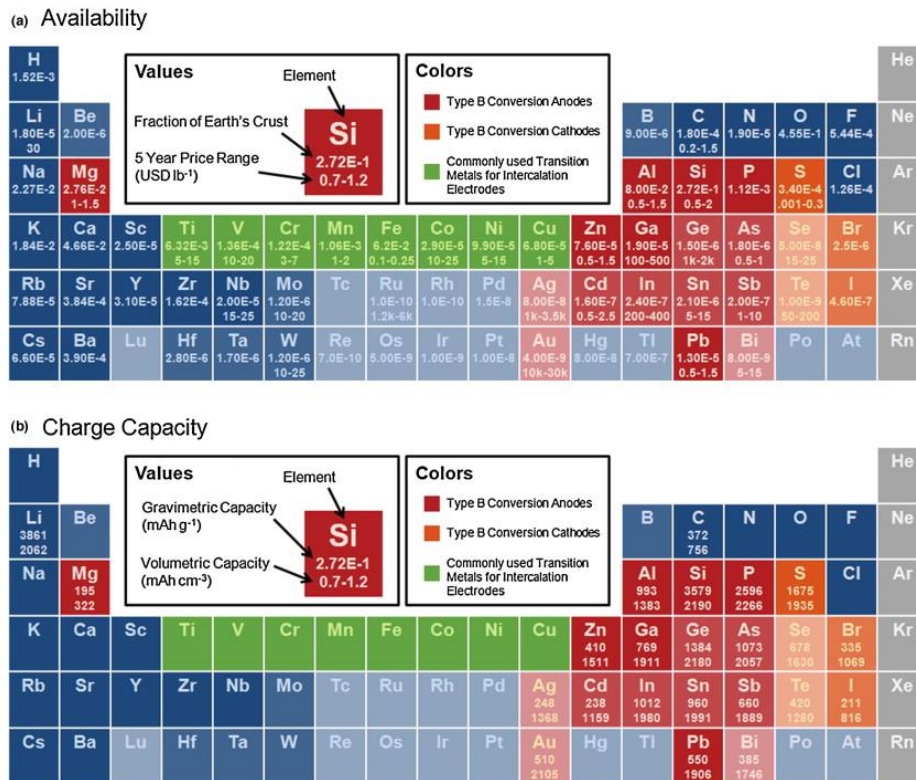


Figure 1.6. Vue des éléments chimiques selon leur intérêt (analyse multicritère) en tant que matériau constitutif de matière active d'électrode, selon Nitta et al. [NIT15].

1.2.2 L'électrolyte

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

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

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

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

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

1.2.3 Le séparateur

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

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

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

1.3 De la cellule au pack

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

- Cylindriques

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

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

- Prismatiques rigides

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

- Sachets souples

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

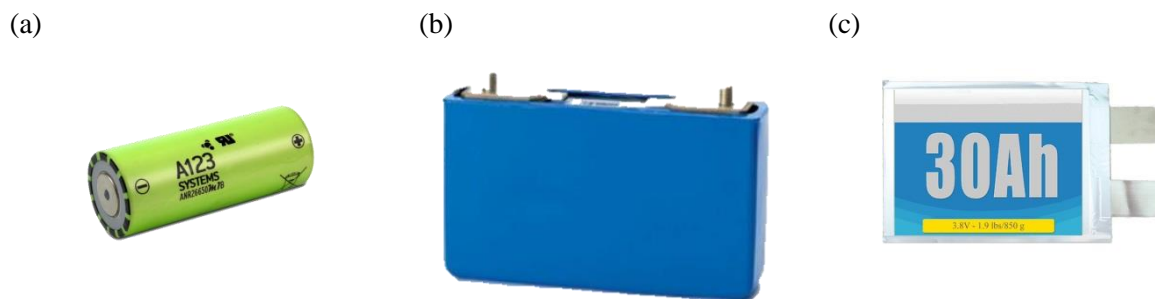


Figure 1.7. Différentes géométries des cellules de batterie : (a) cylindrique, (b) prismatique et (c) sachet souple

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



Figure 1.8. De la cellule au pack

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

- Montage série

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

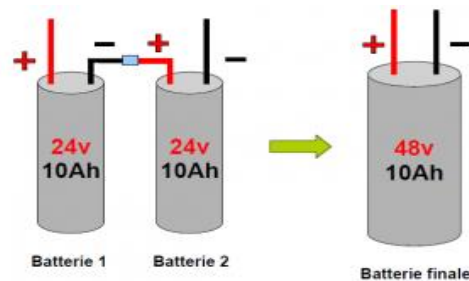


Figure 1.9. Montage de modules en série

- Montage parallèle

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

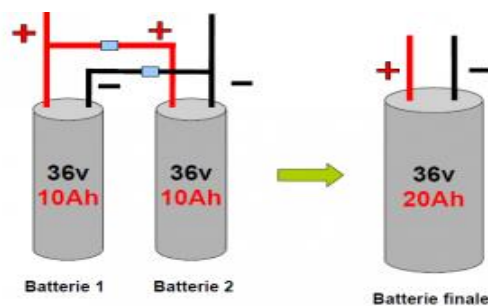


Figure 1.10. Montage de modules en parallèle

1.4 La sécurité des batteries Li ion :

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2 Le phénomène de vieillissement

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

2.1 Les phénomènes conduisant au vieillissement des batteries

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

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

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

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

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

2.1.1 Mécanismes de vieillissement à l'électrode négative

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

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

Ces mécanismes sont illustrés sur la Figure 1.11.

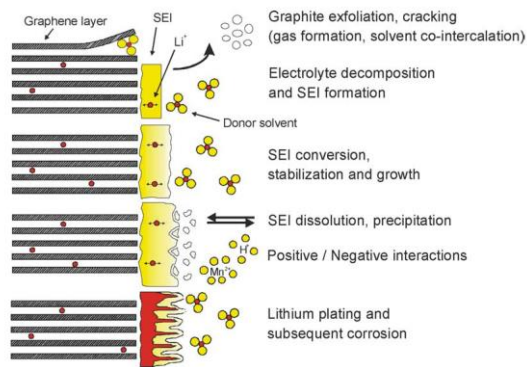


Figure 1.11. Phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface électrode négative/électrolyte [VET05]

2.1.2 Mécanismes de vieillissement à l'électrode positive

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

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

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

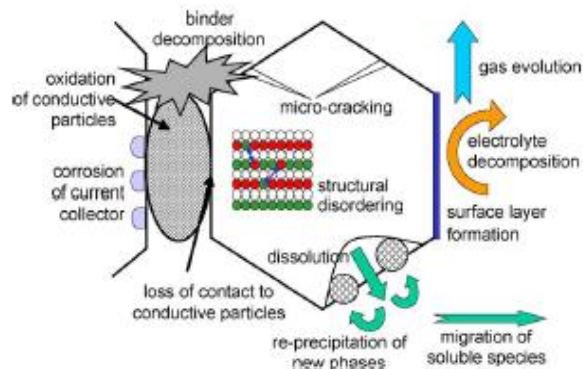


Figure 1.12. Mécanismes de dégradation au niveau de l'électrode positive [VET05]

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

2.2 Les effets du vieillissement sur le comportement des batteries

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

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

3 La compréhension du phénomène de l'emballement thermique

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

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

3.1 Définition : Modèle de Semenov

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

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

où :

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

T : est la température du corps étudié.

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

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

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

Situations d'instabilité	1 ^{ère} : dépassement de la T_{lim}		2 ^{ème} : baisse de l'échange thermique	
	Augmentation de la température extérieure		Baisse du coefficient de transfert thermique	
Diagrammes de Semenov	<p>Diagramme de Semenov montrant l'augmentation de la température extérieure. La courbe de réaction exothermique (\dot{Q}_g) et la courbe de refroidissement ($\dot{Q}_z = hS(T - T_{ext})$) se croisent à une température T_{lim}. Au-delà de T_{lim}, l'emballement se produit. Les zones sont étiquetées : Equilibre, Zone stable, Emballement.</p>	<p>Diagramme de Semenov montrant la baisse du coefficient de transfert thermique. La courbe de refroidissement ($\dot{Q}_z = hS(T - T_{ext})$) est moins raide, ce qui déplace le point d'équilibre vers une température plus élevée.</p>		

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

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

- *Fabrication*

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

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

- *Utilisation*

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

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

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

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



Figure 1.13. Cycle de vie classique d'une batterie

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

- *Recyclage*

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

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

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

3.3.1 Activation

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

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

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

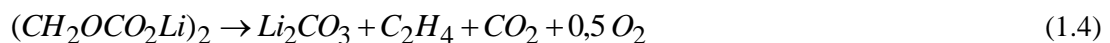
3.3.2 Réactions exothermiques de décomposition

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

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

a. La réaction de dégradation de la SEI

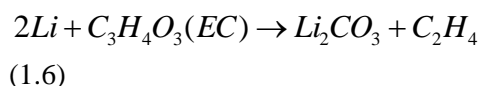
La décomposition de la SEI a été identifiée par Richard et Dahn [RIC99b] grâce à des mesures dans un ARC ("Accelerating Rate Calorimeter"). Cette réaction exothermique a été observée à des températures voisines de 100°C. Dans ces conditions, on suppose que la SEI métastable (lithium-éthylène-dicarbonatate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



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

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

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



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

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

c. Réaction entre l'électrode positive et le solvant

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



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

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

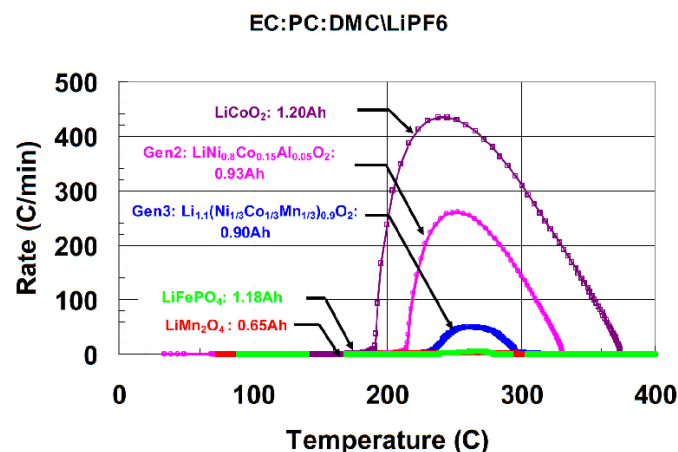


Figure 1.14. Vitesses d'échauffement de cellules Li-ion 18650 avec différents types d'électrode positive, mesurées dans un ARC à haute température [DOU12]

d. Réaction de décomposition de l'électrolyte

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

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

e. Réactions secondaires

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

3.4 Les incidents liés à l'emballage thermique

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

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

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

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