

Modélisation

l'emballage thermique à l'échelle de la cellule

Les travaux de modélisation conduits lors de la thèse ont été orientés en priorité vers la modélisation de l'emballage thermique à l'échelle de la cellule, en particulier pour la chimie LFP/C, pour les raisons suivantes :

- 1) les essais de calibration dans le BTC des cellules de la chimie LFP/C (A123s, LifeBatt) ont été bien plus satisfaisants.
- 2) les cellules PurePower ne sont pas suffisamment performantes pour pouvoir être considérées comme représentatives de la chimie NMC/C à cause, d'une part, de la qualité très inférieure de leur tenue mécanique et, d'autre part, de leur réactivité très importante, comme l'ont montré les essais de vieillissement calendaire et les essais abusifs.
- 3) le travail expérimental à l'échelle du module n'a pas encore abouti. Des investigations supplémentaires sont nécessaires pour mettre au point un protocole expérimental permettant de provoquer systématiquement la propagation de l'emballage thermique d'une cellule à l'autre au sein du module.

L'objectif de ce chapitre consiste à développer un modèle de l'emballage thermique à l'échelle de la cellule permettant de simuler l'évolution de la température d'une cellule Li-ion de la chimie LFP/C dans des conditions représentatives des mesures expérimentales issues des travaux de la thèse.

Dans la première partie, nous exposerons le plan de construction du modèle de l'emballage thermique à l'échelle de la cellule dans la plateforme logicielle COMSOL Multiphysics. Ensuite, les paramètres géométriques et physiques des cellules étudiées seront identifiés.

Dans la deuxième partie, nous présenterons la calibration du modèle de l'emballage thermique pour la chimie LFP/C, avec la détermination des paramètres du modèle chimique, puis nous présenterons la validation du modèle de l'emballage thermique pour les deux technologies A123s et LifeBatt.

Enfin, dans la troisième partie, le comportement thermique des deux technologies A123s et LifeBatt sera comparé et discuté. Cette partie comportera également une étude de l'influence du vieillissement sur l'emballage thermique de la chimie LFP/C.

1 Modélisation dans COMSOL Multiphysics

COMSOL Multiphysics® est une plate-forme logicielle générale adaptée pour la modélisation et la simulation des phénomènes physiques à l'aide de méthodes numériques avancées. COMSOL Multiphysics permet de coupler des problèmes physiques "simples" ou d'étudier des phénomènes multiphysiques. Dans le cadre de notre étude, un modèle couplé thermique et chimique de l'emballage thermique a été développé avec ce logiciel.

1.1 Implémentation des sous-modèles dans COMSOL

L'arborescence dans le "constructeur" du modèle offre un aperçu complet du modèle et permet d'accéder à toutes les fonctionnalités (géométrie, maillage, paramètres physiques, conditions aux limites, solveurs, post-traitement et visualisation), comme illustré sur la Figure 4.1.

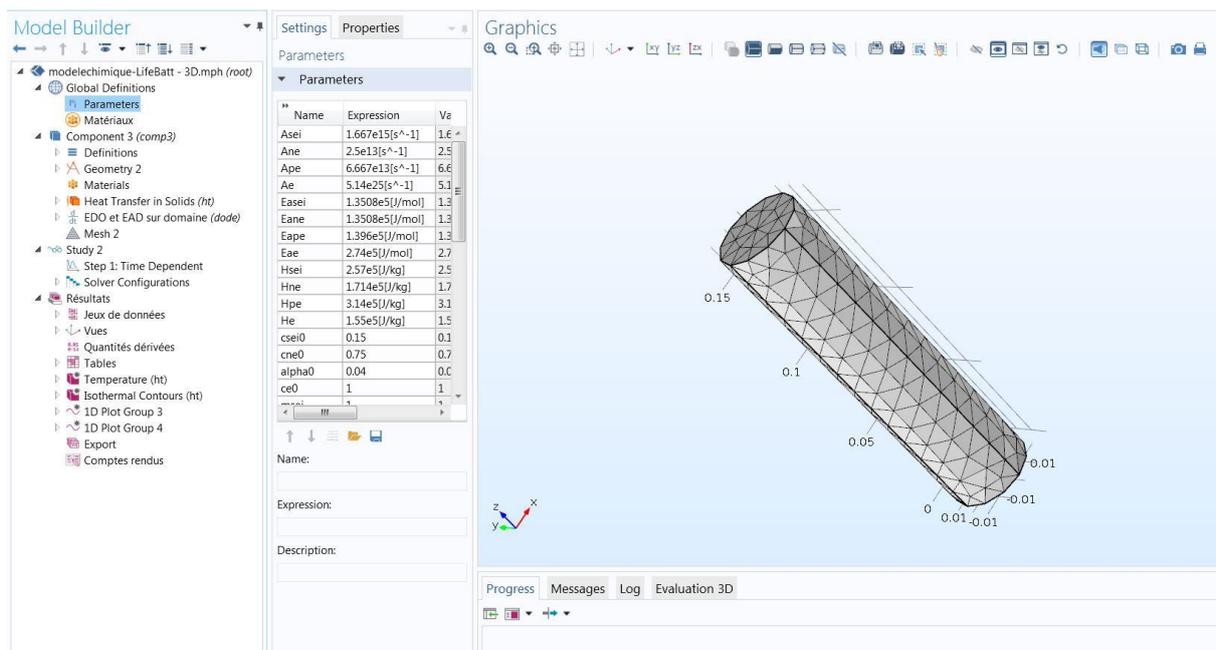


Figure 4.1. Interface du constructeur de modèle sur COMSOL (version 5.2)

Comme l'enveloppe des cellules est faite en métal avec une très bonne conductivité thermique et une très faible épaisseur (< 1 mm), nous avons choisi de négliger l'influence thermique de l'enveloppe. Nous modélisons donc uniquement la partie électrochimique des cellules (électrode positive, électrode négative, électrolyte). Le plan de construction de notre modèle sur COMSOL a été organisé de la manière suivante :

- Choix de la dimension

Nous avons opté pour une modélisation dans les 3 directions (Ox, Oy, Oz) pour avoir plus d'informations sur l'évolution du gradient de température au sein de la cellule.

- Choix des modules physiques

1) Le module physique (transfert de chaleur)

C'est précisément la section de transfert de chaleur dans les solides qui a été utilisée, dans laquelle le bilan d'énergie défini dans le domaine solide (la cellule Li-ion dans notre cas) correspond à la forme différentielle de la loi de Fourier. Il suffit de définir dans l'interface de ce module les

paramètres physiques de la cellule, ainsi que la source de chaleur, les conditions initiales et les conditions limites issues des mesures expérimentales.

2) Le module mathématique (EDO et EAD)

Pour la résolution des équations du modèle chimique de l'emballage thermique, on a utilisé la section ODE (équations différentielles ordinaires). Ces équations décrivent l'évolution temporelle de la concentration des espèces impliquées dans les réactions exothermiques à partir d'une loi de type Arrhenius. Les équations seront résolues localement au niveau de chaque nœud du maillage.

La résolution des équations du module mathématique (chimie) sera couplée à celle des équations du module physique (thermique), sachant que le sous-modèle chimique de l'emballage fournit la source de chaleur (abusive) comme entrée du modèle thermique.

- Choix du type d'étude

Une étude dynamique temporelle a été choisie pour résoudre le système d'équations.

- Construction de la géométrie

Dans notre modèle, nous avons utilisé la géométrie cylindrique qui est adaptée pour les cellules A123s et LifeBatt. Il suffit d'indiquer les dimensions géométriques respectives des cellules dans l'interface graphique CAD de Comsol qui permet de construire la géométrie en dimension 1D, 2D ou 3D.

- Paramètres et équations

L'interface de Comsol dispose d'un outil permettant de spécifier et modifier les différents paramètres de notre système d'équations et les propriétés des matériaux étudiés. Ces paramètres peuvent être définis comme des constantes, des fonctions analytiques, des interpolations, etc.... Ces paramètres peuvent être appliqués sur l'intégralité du domaine géométrique du système étudié, ou bien seulement sur les surfaces, les contours, ou même des points.

- Paramétrage du maillage

La cellule n'ayant pas une géométrie complexe, un maillage régulier a été utilisé ; la taille du maillage complet consiste en 1129 éléments de domaine, 424 éléments de frontière et 80 éléments d'arête.

- Discrétisation et résolution du modèle

Afin de résoudre le système d'équations thermiques et ses conditions limites, nous avons procédé à une discrétisation selon la méthode des différences finies en utilisant des développements de Lagrange. Comme nous avons adopté le schéma implicite avec la méthode de résolution BDF (Backward differentiation formula), le modèle est stable. Le nombre de mailles dans l'espace ainsi que le pas de temps peuvent être définis librement par l'utilisateur du modèle.

Les paramètres globaux du modèle sont prédéfinis et leurs valeurs sont indiquées dans la section "définitions globales" dans l'interface COMSOL. Ces paramètres sont résumés ci-dessous.

1.2 Paramètres géométriques et physiques

Les données géométriques des cellules sont généralement fournies par le fabricant. Dans le cas des cellules cylindriques, la zone active de l'accumulateur est l'enroulement des matériaux constituant la cellule électrochimique. Cette spirale a un diamètre légèrement plus faible que celui de l'étui. Les dimensions et masse des cellules cylindriques étudiées dans le cadre de la thèse sont résumées dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1. Dimensions (diamètre * longueur) et masse des cellules étudiées

Cellules	Dimensions (mm)	Masse (g)
A123s (2,3 Ah)	26*65	77
LifeBatt (15 Ah)	40*166	465

Les paramètres physiques à entrer dans le modèle thermique sont les suivants :

- la masse volumique des matériaux constituant la cellule ;
- leurs capacités calorifiques ;
- leurs conductivités thermiques.

Lorsque l'objet à modéliser est constitué de plusieurs matériaux, comme c'est le cas pour une cellule Li-ion, il est possible d'utiliser des propriétés thermiques équivalentes représentatives de son comportement global. Chen a démontré en effet que nous pouvons considérer la cellule comme un milieu homogène avec des propriétés thermiques équivalentes [CHE93]. Cette méthode permet de diminuer le nombre de paramètres d'entrée du modèle, d'une part, et de simplifier sa géométrie, d'autre part. Dans l'absolu, si nous souhaitions modéliser en détail la cellule Li-ion, il faudrait modéliser chacune des feuilles présentes dans la cellule.

L'emploi de propriétés thermiques équivalentes pour l'accumulateur cylindrique permet de s'affranchir de l'enroulement des matériaux, et donc de remplacer une spirale avec des matériaux différents par un cylindre dont les propriétés physiques sont relativement homogènes, ce qui n'est pas le cas de la conductivité thermique globale qui présente une anisotropie. Typiquement, la conductivité thermique dans le plan des matériaux (radiale) peut être plusieurs dizaines de fois inférieure à la conductivité orthogonale à ce plan. Pour identifier ces propriétés physiques équivalentes, on s'est appuyé sur la méthode d'ajustement des paramètres présentée dans la section 2.2.1 du chapitre 2. Les valeurs des paramètres physiques respectifs des cellules A123s et LifeBatt sont données dans le Tableau 4.2. La masse volumique est calculée à partir des données du tableau précédent. Les capacités calorifiques sont déterminées dans des conditions adiabatiques à partir des essais dans le BTC. Les coefficients d'échange thermique sont estimés avec les données des essais dans l'étuve. Enfin, les conductivités thermiques ont été ajustées à partir des données de la littérature.

Tableau 4.2. Paramètres physiques des cellules étudiées déterminés par calcul (tableau 1)^(a), par les essais dans le BTC^(b), par les essais dans l'étuve^(c)

Cellules	Masse volumique ρ (kg/m ³)	Capacité calorifique C_p (J/kg/k)	Coefficient d'échange thermique h (W/K/m ²)	Conductivité thermique	
				Radiale k_r	Axiale k_z
A123s (2,3 Ah)	2231,2 ^(a)	1100 ^(b)	20 ^(c)	0.7	140
LifeBatt (15 Ah)	2229,1 ^(a)	950 ^(b)	30 ^(c)	1	70

2 Calibration et validation du modèle de l'emballage thermique intégrant le vieillissement pour la chimie LFP/C

Dans ce qui suit, nous présenterons en premier la calibration des paramètres du modèle chimique de l'emballage thermique pour la chimie LFP/C. Ensuite nous aborderons l'intégration du phénomène du vieillissement dans notre modèle. Enfin, à l'aide des essais dans l'étuve, nous exposerons la validation de notre modèle de l'emballage thermique pour les deux cellules A123s et LifeBatt.

2.1 Calibration des paramètres du modèle chimique de l'emballage thermique

Le modèle chimique de l'emballage thermique est défini avec les équations exothermiques des différents constituants chimiques de la cellule. Ces réactions sont exposées en détail dans le chapitre 2 (§1.1.1). Les paramètres impliqués dans ces réactions sont présentés dans les Tableau 4.4 et Tableau 4.5. Parmi ces paramètres, on identifie :

- les paramètres cinétiques des réactions exothermiques (E_a , A) :

Ces paramètres cinétiques sont respectivement l'énergie d'activation et le facteur de réaction. L'identification de ces deux paramètres se fait à l'aide des essais avec l'ARC ou la DSC, dans des conditions opératoires adiabatiques. Où la vitesse de l'auto-échauffement lié à une réaction exothermique peut s'exprimer par la relation suivante :

$$\frac{dT}{dt} = A e^{\left(-\frac{E_a}{K_b T}\right)} \cdot (\Delta T) \quad (4.1)$$

Où dT/dt : est la vitesse de l'auto-échauffement du système (K/s).

A : facteur de la réaction exothermique (s^{-1})

E_a : énergie d'activation de la réaction exothermique (J)

K_b : constante de Boltzmann (J/K)

ΔT : différence de température du système entre le début et la fin de l'essai (K). Elle est négligeable dans les conditions pseudo-adiabatiques

Le système testé peut être : la cellule complète, les composantes séparées (négative, positive, électrolyte), ou bien les interfaces entre l'électrode positive/électrolyte, l'électrode positive/électrolyte ou la couche SEI.

La représentation graphique du logarithme de la vitesse d'auto-échauffement en fonction de l'inverse de la température, exprimé par l'équation (4.1), donne une droite, dont la pente exprime l'énergie d'activation (E_a), et l'intersection avec l'axe y ($\ln \frac{dT}{dt}$) donne le facteur de réaction A .

$$\ln \frac{dT}{dt} = \ln A - \frac{E_a}{K_b T} \quad (4.2)$$

Dans l'article de Spotnitz et al. [SPO03] un grand effort de collecte des paramètres cinétiques des réactions exothermiques, issues dans la littérature a été effectué. Ces paramètres sont identifiés dans différents matériaux et différentes conditions de températures. Ce travail a été étendu récemment par Peng et al. [PEN16] pour les matériaux actifs d'électrodes positives.

Dans le cadre de notre étude, les paramètres cinétiques (E_a , A) des différentes réactions sont basés sur les données de la littérature puis ils ont été ajustés avec les données du BTC.

- l'ordre des réactions (m) :

En supposant que toutes les réactions sont pseudo-premier ordre [SPO03]. Toutes les valeurs de m dans le Tableau 4.4 sont égales à 1.

- les valeurs initiales adimensionnelles des concentrations des différents constituants :

La quantité initiale adimensionnelle de lithium que contient la SEI métastable $c_{SEI,0}$ est calculée en fonction de la quantité de lithium $c_{ne,0}$ intercalé dans le graphite de l'électrode négative (Li_xC_6) évaluée respectivement à 0,15 et 0,75. $c_{e,0}$ exprime la quantité initiale adimensionnelle de l'électrolyte évalué à 1. Le facteur de conversion de la réaction de l'électrode positive α est initié à une valeur très proche de zéro. (cf. Tableau 4.4).

- la quantité de chaleur dégagée lors de chaque réaction (H) :

La quantité de chaleur spécifique dégagée respectivement par les réactions de la SEI et l'électrode négative, sont évaluées par kilogramme de carbone. La quantité de chaleur spécifique dégagée par la réaction de l'électrode positive est évaluée par kilogramme de matière active. Et la quantité de chaleur spécifique dégagée par la réaction de l'électrolyte est évaluée par kilogramme d'électrolyte. Ces quantités de chaleur sont typiquement obtenues par DSC et ARC. Dans notre étude uniquement la quantité de chaleur dégagée par l'électrolyte a été ajusté (cf. Tableau 4.4). Ce choix a été justifié par les différences notées entre les électrolytes (cf. Tableau 4.3), Il faut noter que les électrolytes identifiés dans les cellules A123s et LifeBatt de la chimie LFP/C lors du projet Simcal [DEL13] ont des formulations de solvant différentes de celle de l'électrolyte de la littérature [PEN16]. Comme l'indique le Tableau 4.3, deux composantes sur cinq seulement sont présentes à la fois dans les trois électrolytes. La quantité de chaleur dégagée lors de la réaction de l'électrolyte dans nos cellules ne peut être identique à celle de la littérature. L'ajustement de ce paramètre est donc nécessaire.

Tableau 4.3. Formulations des électrolytes des différentes cellules LFP/C. ^(a) [DEL13], ^(b) [PEN16]

Electrolyte	A123s ^(a) (2,3 Ah)	LifeBatt ^(a) (15 Ah)	Littérature ^(b) (cellule LFP/C)
<u>Sel</u> : LiPF ₆	✓	✓	✓
<u>Solvant</u> :			
Ethylène Carbonate EC	✓	✓	✓
Propylène Carbonate PC	✓		
Ethyl Méthyl Carbonate EMC	✓	✓	✓
N-Méthyl Pyrrolidone NMP	✓		✓
Di Méthyl Pyrrolidone DMP			✓
Di Méthyl Carbonate DMC		✓	✓

- les quantités de matière des différentes espèces réactives (W) :

La quantité volumique de carbone contenue dans l'électrode négative W_c , et la quantité volumique de matière active dans l'électrode positive ont été calculées à partir des analyses ante-mortem, issues des données du projet Simcal [DEL13]. Tandis que la quantité volumique de l'électrolyte a été estimée à 20% de celle de la cellule intégrale (cf. Tableau 4.5). On peut noter une forte différence entre les valeurs calculées et celles de la littérature pour les quantités volumiques de matière active dans l'électrode positive, W_p , et dans l'électrode négative, W_c , alors que les quantités volumiques de matière active dans l'électrolyte, W_e , sont proches.

Un modèle 0D a été utilisé pour cette étape de calibration ; il permet de gagner en temps de calcul pour une efficacité similaire à un modèle de l'emballage en 3D, ce qui a été montré dans l'étude comparative de Kim et al. [KIM07]. Ce modèle permet de simuler la température d'une cellule Li-ion dans des conditions représentatives des essais thermiques abusifs effectués dans le BTC (conditions pseudo-adiabatiques). Dans ces essais, la puissance du cordon chauffant représente la source de chaleur qui est définie comme étant l'entrée du modèle. La température moyenne de surface de la cellule, enregistrée pendant l'essai dans le BTC, représente la sortie du modèle.

Les réactions exothermiques de dégradation des différents constituants (SEI, électrode négative, électrode positive, électrolyte) se produisent en cascade. Il est difficile de les identifier séparément dans les expériences avec le BTC. D'autant plus que les deux premières réactions liées à la SEI et à l'électrode négative sont corrélées à travers le paramètre W_c . Et la réaction de la positive est couplée avec l'oxydation du solvant de l'électrolyte. L'exploitation des données cinétiques relatives aux phénomènes exothermiques détectés ne permet pas en effet de caractériser les paramètres cinétiques des différentes réactions. C'est pour cette raison que la calibration du modèle de l'emballage thermique a été réalisée en ajustant des données de la littérature avec les résultats expérimentaux obtenus avec le BTC (cf. Tableau 4.4).

Pendant les simulations, on a donc ajusté les énergies d'activation (E_a), ainsi que la chaleur dégagée par la réaction de décomposition de l'électrolyte (H_e), de telle sorte que la température moyenne estimée par le modèle corresponde au mieux à la courbe expérimentale de l'essai dans le BTC. L'ajustement de ces paramètres n'a pas été effectué avec les données expérimentales des cellules LifeBatt (LFP/C) car leur état initial représentait au départ une perte de capacité estimée à 4 %. Les cellules A123s et LifeBatt étant de la même chimie LFP/C, on a estimé que leurs paramètres cinétiques étaient très proches, et donc pour la suite on a utilisé les paramètres cinétiques ajustés avec les cellules A123s neuves pour le modèle destiné aux cellules LifeBatt. Les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau 4.4.

La Figure 4.2 présente la température moyenne de surface expérimentale de la cellule A123s neuve BAT745 (courbe verte) et la température simulée par le modèle (courbe bleue). Notre choix s'est porté sur la cellule (BAT745) car ses données issues de l'essai dans le BTC reflètent mieux le modèle (avec 4 réactions exothermiques détectées, dont la première démarre autour de 100°C). En effet, on constate dans cette figure que la courbe simulée correspond de manière assez satisfaisante à la courbe expérimentale de l'essai dans le BTC. Toutefois, quelques différences peuvent être notées, en particulier au niveau des deux dernières réactions exothermiques. La Figure 4.3, quant à elle, présente l'évolution de la concentration adimensionnelle des espèces chimiques réactives lors des réactions exothermiques respectives de la SEI, de la négative et de l'électrolyte (c_{SEI} , c_{ne} , c_e). Elle présente également l'évolution du taux α de conversion de la réaction autocatalytique entre l'électrode positive et le solvant (équation 6 du chapitre 2).

Tableau 4.4. Paramètres cinétiques du modèle de l'emballement thermique pour la chimie LFP/C : valeurs ajustées (a) ou issues de la littérature [KIM07] (b), [PEN16] (c)

Paramètres		LFP/C (A123s)	LFP/C (Littérature)
Energie d'activation (J/mol)	$E_{a,SEI}$	$1,38 \times 10^5$ (a)	$1,35 \times 10^5$ (b)
	$E_{a,ne}$	$1,32 \times 10^5$ (a)	$1,35 \times 10^5$ (b)
	$E_{a,pe}$	$0,99 \times 10^5$ (a)	$1,03 \times 10^5$ (c)
	$E_{a,e}$	$2,70 \times 10^5$ (a)	$2,74 \times 10^5$ (b)
Facteur de réaction (s^{-1})	A_{SEI}	$1,66 \times 10^{15}$ (b)	$1,66 \times 10^{15}$ (b)
	A_{ne}	$2,50 \times 10^{13}$ (b)	$2,50 \times 10^{13}$ (b)
	A_{pe}	2×10^8 (c)	2×10^8 (c)
	A_e	$5,14 \times 10^{25}$ (b)	$5,14 \times 10^{25}$ (b)
Ordre de réaction (adimensionnel)	m_{SEI}	1 ^(b)	1 ^(b)
	m_{ne}	1 ^(b)	1 ^(b)
	m_{pe}^p, m_{pe}^r	1 ^(b)	1 ^(b)
	m_e	1 ^(b)	1 ^(b)
Valeurs initiales (adimensionnelles)	$c_{SEI,0}$	0,15 ^(b)	0,15 ^(b)
	$c_{ne,0}$	0,75 ^(b)	0,75 ^(b)
	$\alpha_{,0}$	0,04 ^(b)	0,04 ^(b)
	$c_{e,0}$	1 ^(b)	1 ^(b)
	$t_{SEI,0}$	0,033 ^(b)	0,033 ^(b)
Quantité de chaleur dégagée (J/kg)	H_{SEI}	$2,57 \times 10^5$ (b)	$2,57 \times 10^5$ (b)
	H_{ne}	$1,714 \times 10^5$ (b)	$1,714 \times 10^6$ (b)
	H_{pe}	$1,947 \times 10^5$ (c)	$1,947 \times 10^5$ (c)
	H_e	$6,2 \times 10^5$ (a)	$1,55 \times 10^5$ (b)

Tableau 4.5. Quantités spécifiques volumiques des réactifs : valeurs calculées (d) ou issues de la littérature [KIM07] (b), [PEN16] (c)

Paramètres		LFP/C (A123s)	LFP/C (LifeBatt)	LFP/C (Littérature)
Quantité spécifique volumique des réactifs (kg/m^3)	W_c	$0,22 \times 10^3$ (d)	$0,29 \times 10^3$ (d)	$1,70 \times 10^3$ (b)
	W_p	520,74 ^(d)	$711,64 \times 10^3$ (d)	$0,96 \times 10^3$ (c)
	W_e	334,68 ^(d)	445,83 ^(d)	$0,50 \times 10^3$ (b)

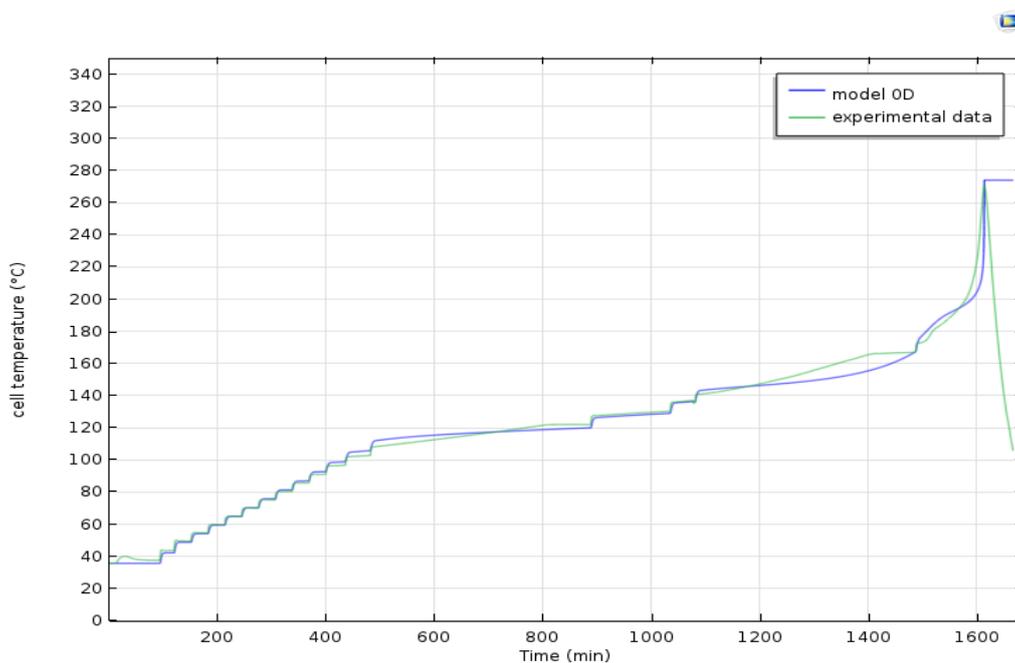


Figure 4.2. Evolution de la température (modèle vs expérimentation) pour la cellule A123s neuve BAT745 (test dans le BTC)

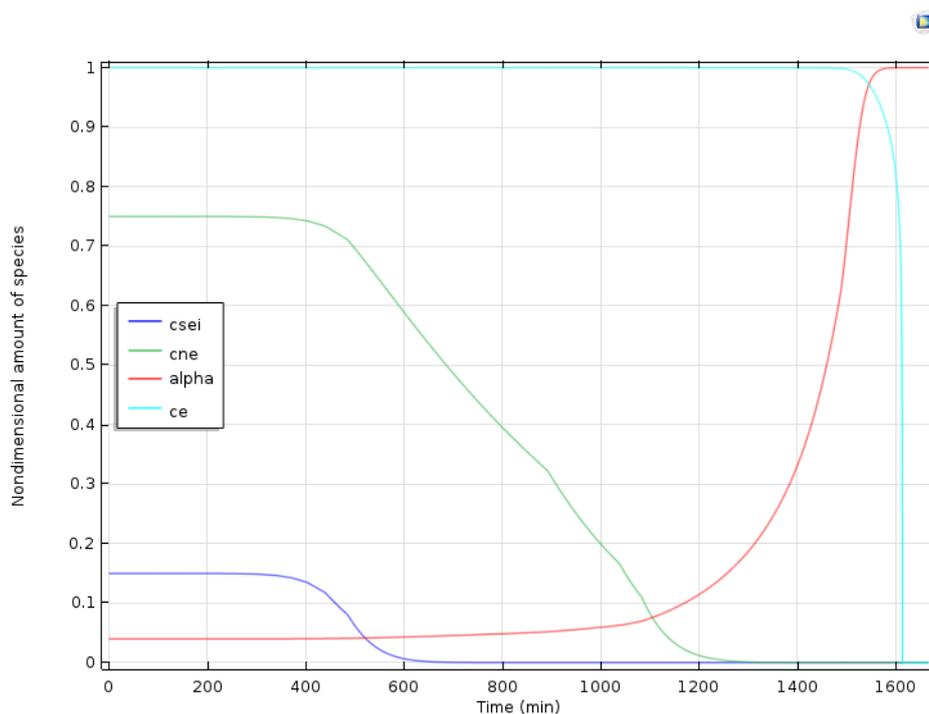


Figure 4.3. Evolution de la concentration des espèces chimiques de la cellule A123s neuve BAT745 et du taux de conversion α (test dans le BTC)

La Figure 4.2 montre que le modèle est plus précis au début de la simulation et qu'après 1200 min la courbe simulée s'éloigne de la courbe expérimentale. On observe dans la Figure 4.3 que cet intervalle de temps correspond précisément à la réaction autocatalytique entre l'électrode positive et le solvant et à la réaction de décomposition de l'électrolyte. Entre 400 min et 600 min, la première réaction exothermique détectée est la réaction de dégradation de la SEI (cf. Figure 4.3), mais n'étant pas très réactive, elle n'a provoqué qu'un allongement du palier de température à partir de 500 min. Ce temps correspond dans la Figure 4.3 à la consommation de la moitié du lithium contenu dans la SEI et

au départ de la réaction entre l'électrode négative et l'électrolyte. Ce premier phénomène exothermique correspond donc à la fois aux contributions des réactions de dégradation de la SEI et de l'électrode négative. Par la suite, vers 1100 min, la réaction exothermique de dégradation de l'électrode positive commence à se produire, et vers 1500 min l'électrolyte commence à se décomposer ; cette réaction est très réactive et déclenche le départ de l'emballement thermique. On peut conclure que le modèle prédit assez bien le départ en emballement thermique et détermine correctement la température maximale atteinte par la cellule lors de l'essai dans le BTC.

2.2 Prise en compte du modèle statique de vieillissement sur les paramètres du modèle d'emballement thermique

Le modèle statique du vieillissement repose sur les équations (12-17) présentées dans le chapitre 2 (§ 1.1.3). Ces équations permettent d'exprimer l'augmentation $\Delta\delta_{SEI}$ de l'épaisseur δ_{SEI} de la couche SEI au cours du vieillissement à partir de son épaisseur initiale $\delta_{SEI,0}$, de la façon suivante :

$$\delta_{SEI} = \delta_{SEI,0} + \Delta\delta_{SEI} \quad (4.3)$$

$$\Delta\delta_{SEI} \approx \frac{M_{SEI}}{\rho_{SEI} S_n} \frac{C_{loss}}{2F} \quad (4.4)$$

où : M_{SEI} est la masse molaire de la couche SEI

ρ_{SEI} est la masse volumique de la SEI

S_n est la surface électroactive de l'électrode négative qui s'exprime par la relation suivante :

$$S_n = 3 \varepsilon_{s,n} \delta_n (A/R_{s,n}) \quad (4.5)$$

où : $\varepsilon_{s,n}$ est la fraction volumique du graphite dans l'électrode négative

δ_n est l'épaisseur de l'électrode négative (m)

A est la surface de l'électrode (supposée plate) (m²)

$R_{s,n}$ est le rayon de la particule de l'électrode négative (m)

C_{loss} est la perte de capacité de la cellule en vieillissement calendaire (C)

F est la constante de Faraday (C/mol)

Les valeurs des paramètres du modèle statique de vieillissement sont indiquées dans le Tableau 4.6 qui donne également l'épaisseur adimensionnelle de la couche SEI $t_{SEI,0}$ formée aux deux niveaux de vieillissement calendaire (10 % et 30 % de perte de capacité) pour chacune des technologies A123s et LifeBatt. Ces épaisseurs sont les entrées du modèle de l'emballement thermique intégrant le vieillissement.

Tableau 4.6. Paramètres du modèle statique de vieillissement : valeurs issues de la littérature [PRA13] (a), [KIM07] (b), [DEL13] (d) ou calculées (c)

Paramètres		A123s	LifeBatt
M_{SEI} (kg/mol)		0,162 ^(a)	
ρ_{SEI} (kg/m ³)		1690 ^(a)	
$\varepsilon_{s,n}$		0,58 ^(a)	0,58 ^(d)
δ_n (m)		$3,45 \times 10^{-5}$ (a)	$4,90 \times 10^{-5}$ (d)
A (m ²)		0,18 ^(a)	0,9 ^(d)
$R_{s,n}$ (m)		5×10^{-6} (a)	5×10^{-6} (a)
C_{loss} (Ah)	10 % de perte de capacité	0,23 ^(c)	1,5 ^(c)
	30 % de perte de capacité	0,69 ^(c)	4,5 ^(c)
F (C/mol)		96485	
$\delta_{SEI,0}$ (m)		5×10^{-9} (a)	
$t_{SEI,0}$ (adimensionnelle)		0,033 ^(b)	
δ_{SEI} (10 % perte de capacité) (m)		$1,98 \times 10^{-7}$ (c)	$1,80 \times 10^{-7}$ (c)
t_{SEI} (10 % perte de capacité) (adimensionnelle)		1,31 ^(c)	1,19 ^(c)
δ_{SEI} (30 % perte de capacité) (m)		$5,84 \times 10^{-7}$ (c)	$5,29 \times 10^{-7}$ (c)
t_{SEI} (30 % perte de capacité) (adimensionnelle)		3,86 ^(c)	3,49 ^(c)

2.3 Validation du modèle pour les cellules A123s (2,3 Ah) et LifeBatt (15 Ah)

Le modèle de l'emballage thermique calibré pour la chimie LFP/C a été validé pour les deux technologies A123s et LifeBatt par des essais de surchauffe dans l'étuve (cf. Chapitre 3, section 4)

La Figure 4.4 présente la température mesurée à la surface de la cellule A123s neuve BAT709 durant l'essai dans l'étuve, c'est le seul essai concluant concernant les cellules A123s neuves (cf. Chapitre 3, figure 28). Dans cette figure on présente également la température simulée avec le modèle 0D de l'emballage thermique. Comme précédemment, le modèle donne des résultats plus satisfaisants au début de la simulation, jusqu'à 100 min environ. La Figure 4.5 montre que durant cette période les réactions de dégradation de la SEI et de l'électrode négative commencent à se produire, à partir de 90 min environ. Au-delà de 100 min, on constate des différences notables entre les courbes théorique et expérimentale. Comme on l'a expliqué dans le paragraphe précédent, ces différences sont liées en particulier aux paramètres cinétiques de l'électrolyte qui sont mal estimés. De plus, il faut noter que les problèmes rencontrés lors des essais dans l'étuve ont malheureusement accentué ces différences. La déformation de la porte de l'étuve, constatée à une température autour de 170°C, a altéré son étanchéité et engendré des pertes thermiques, provoquant ainsi une baisse de la température mesurée à la surface de la cellule, qui est visible dans la Figure 4.4 (courbe verte) à 100 min. Ces pertes thermiques ne sont évidemment pas prises en compte dans le modèle, d'où la surestimation de la température de surface de la cellule simulée dans ces conditions opératoires.

On a procédé de la même manière pour valider le modèle de l'emballage thermique pour la technologie LifeBatt. Pour cette étape on a choisi d'exploiter les données de la cellule (BAT260), dont le court-circuit est moins marqué que pour la cellule (BAT319) (cf. Figure 3.27 dans la section §1.4 du chapitre 3). La température mesurée à la surface de la cellule LifeBatt neuve BAT260 lors de l'essai dans l'étuve et celle simulée avec le modèle de l'emballage thermique sont présentées dans la Figure 4.6. On peut constater que les courbes divergent à partir de 87 min (température de 120°C) au moment où les réactions de dégradation de la SEI et de l'électrode négative prennent effet d'après la Figure 4.7. Les différences entre les températures simulée et expérimentale à partir de 100 min, au moment où interviennent les réactions de dégradation de l'électrode positive et de l'électrolyte d'après la Figure 4.7 proviennent vraisemblablement des pertes thermiques accidentelles survenues lors de l'essai à cause de la mauvaise étanchéité de la porte de l'étuve.

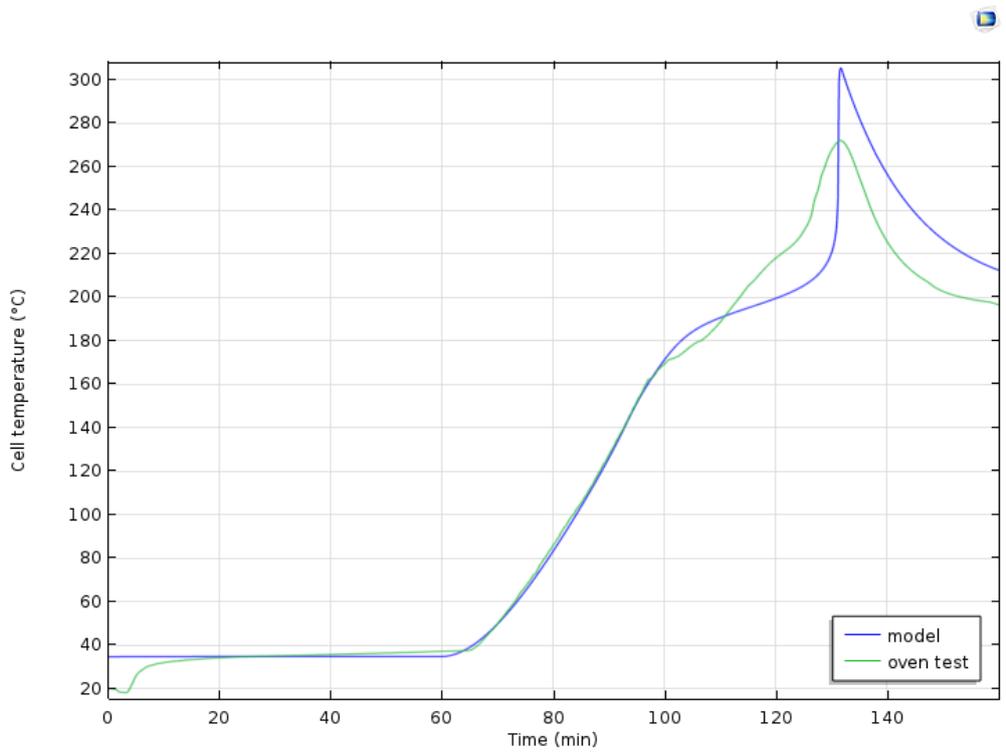


Figure 4.4. Evolution de la température à la surface de la cellule A123s neuve BAT709 (test de validation dans l'étuve vs simulation)

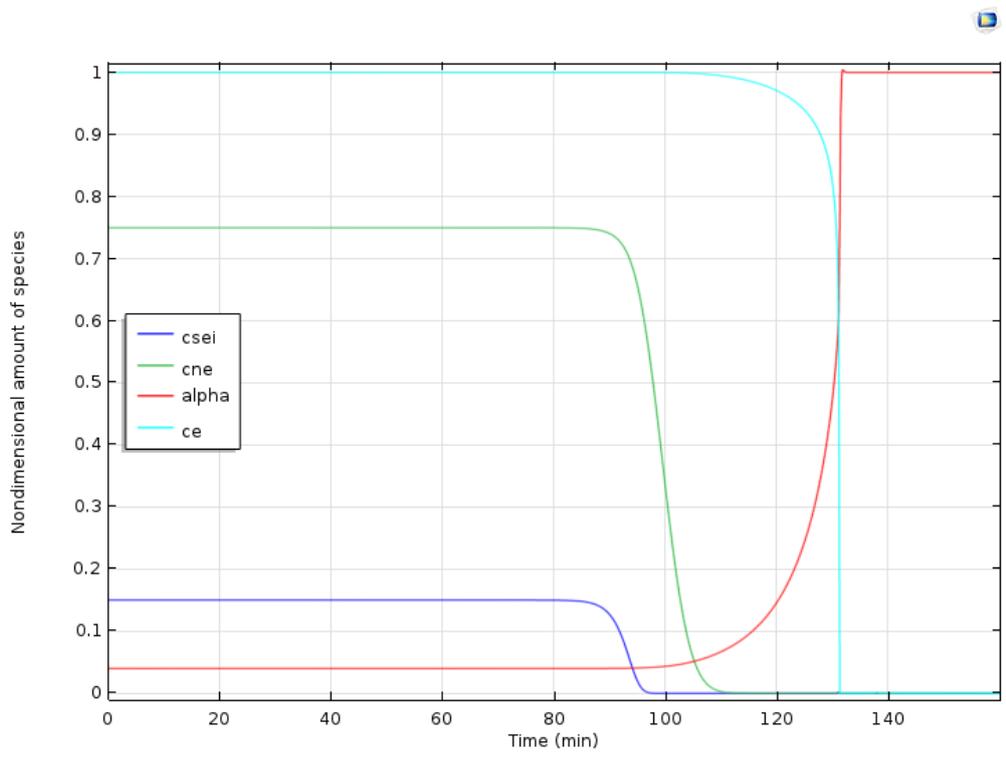


Figure 4.5. Evolution de la concentration des espèces chimiques et taux de conversion α de la cellule A123s neuve BAT709 (test de validation dans l'étuve vs simulation)

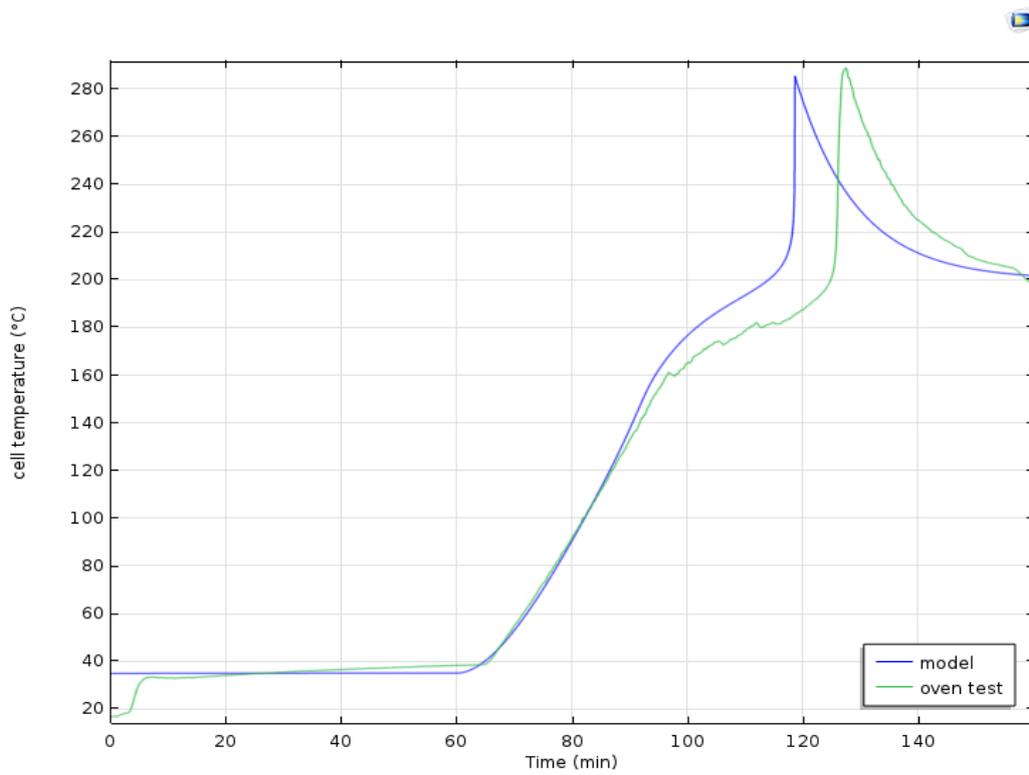


Figure 4.6. Evolution de la température à la surface de la cellule LifeBatt neuve BAT260 (test de validation dans l'étuve)

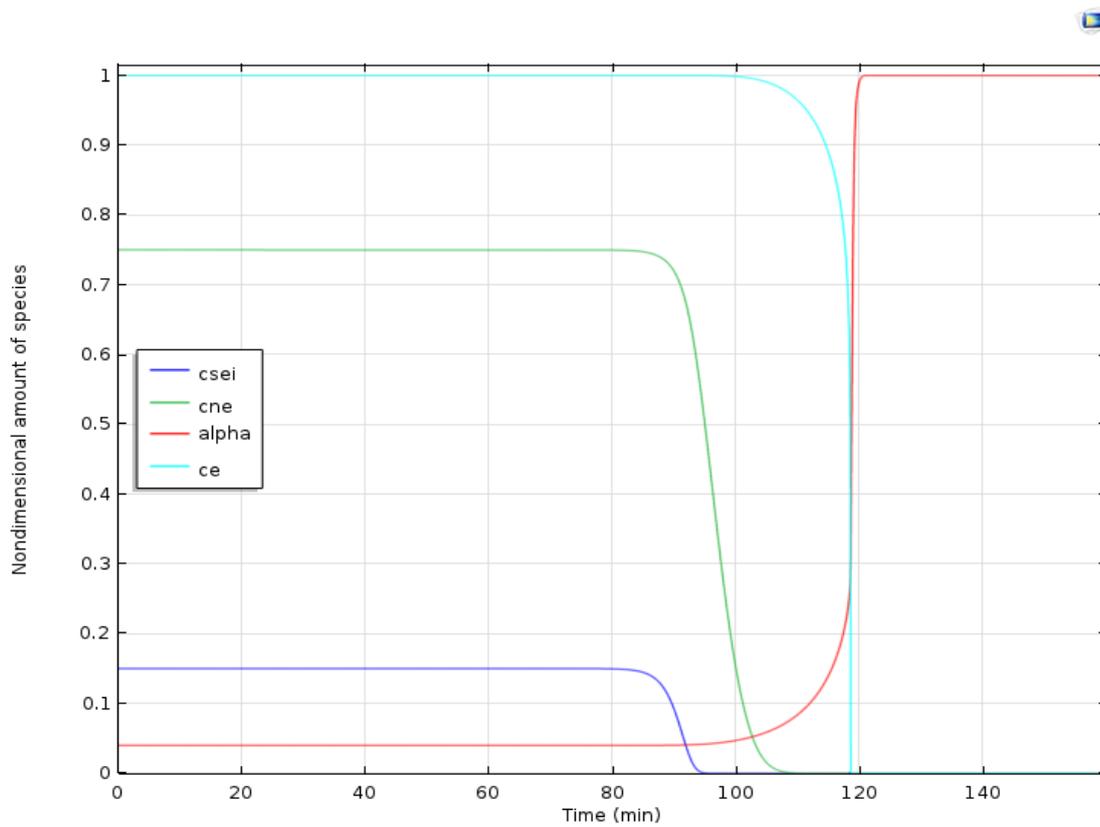


Figure 4.7. Evolution de la concentration des espèces chimiques et taux de conversion α de la cellule LifeBatt neuve BAT260 (test de validation dans l'étuve)

On a constaté plusieurs imperfections du modèle, qui sont liées à plusieurs facteurs :

- les méthodes calorimétriques : les paramètres cinétiques issus de la littérature sont déterminés par des mesures calorimétriques réalisées par DSC alors que dans notre travail nous avons utilisé des mesures issues du BTC. Ces deux appareils de mesures calorimétriques ne travaillent pas avec la même méthode de mesure et n'ont pas la même sensibilité.
- la nature des réactifs (constituants des cellules) : bien que les cellules A123s et LifeBatt aient la même chimie d'électrode, leur composition peut varier d'un constructeur à un autre, voire d'un lot de fabrication à un autre. La formulation de l'électrolyte connaît également des variantes sur le marché. C'est un paramètre très important car le solvant qui entre dans la composition de l'électrolyte intervient à la fois dans la réaction de dégradation à l'interface de l'électrode négative, à l'interface de l'électrode positive et dans la réaction de décomposition de l'électrolyte.
- la sensibilité du phénomène de l'emballement thermique : il est difficile d'ajuster l'énergie d'activation des réactions exothermiques qui est un paramètre très sensible, d'autant plus que ces réactions sont intrinsèquement liées et que certaines sont étroitement corrélées. Dans notre modèle, la réaction de dégradation de la SEI et la réaction de l'électrode négative avec le solvant sont liées par un paramètre commun, le volume spécifique du carbone (W_c), qui intervient dans le calcul de la quantité d'énergie dégagée lors de ces deux réactions.
- la fusion du séparateur : celle-ci n'est pas prise en compte dans le modèle car la fusion du séparateur provoque un court-circuit interne qui doit être modélisé avec un modèle électrochimique. Par ailleurs, le court-circuit peut être exprimé dans notre modèle par une surchauffe très rapide localisée.
- l'ouverture de la soupape de sécurité (l'évènement) : cet évènement, qui a été observé lors des essais sur les cellules cylindriques (A123, LifeBatt), n'est pas pris en considération dans le modèle. Il survient dès que la pression à l'intérieur de la cellule dépasse une pression critique. Selon la surpression atteinte, l'ouverture de l'évènement peut provoquer l'écoulement de l'électrolyte, voire l'éjection de la partie spiralée des électrodes. Cet évènement peut être modélisé par une relation dépendante de la pression, liée à l'évaporation du sel et du solvant de l'électrolyte [COM16], où la pression critique peut être identifiée par des essais calorimétriques. Dans notre étude, le suivi de la pression n'a pas pu être réalisé dans le BTC.

3 Etude du comportement thermique des cellules de la chimie LFP/C : A123s vs LifeBatt

Le modèle de l'emballage thermique développé dans la thèse est ici exploité pour étudier qualitativement le comportement thermique des cellules A123s et LifeBatt de chimie LFP/C sous différentes conditions, en particulier pour étudier l'influence de la température externe et celle du coefficient d'échange thermique. En effet,

- 1) la température externe influence la quantité de chaleur apportée à (ou extrait de) la cellule par son environnement. Le plus souvent, ce paramètre correspond à la température de l'étuve dans les tests au four, qui a un impact direct sur le niveau de déclenchement de l'emballage thermique et sur sa sévérité.
- 2) le coefficient d'échange thermique équivalent de la cellule avec son environnement impacte la vitesse de l'échauffement et du refroidissement de la cellule. Ce paramètre a également un impact direct sur le niveau de déclenchement de l'emballage et sur sa sévérité. Dans les tests au four, ce paramètre a pu être modifié en jouant sur la vitesse de ventilation de l'étuve.

Cette étude est effectuée dans un premier temps pour des cellules neuves. Par la suite, en intégrant le modèle statique du vieillissement, on analysera l'influence du niveau de vieillissement calendaire sur l'emballage thermique.

3.1 Influence de la température externe de la cellule

Les résultats des simulations de la température de surface des cellules A123s et LifeBatt pour différentes valeurs de la température externe (T_{ext}) sont rassemblés dans la Figure 4.8. Les températures initiales des cellules A123s et LifeBatt ont été fixées à 20°C, les températures externes sont imposées dès l'instant t_0 , et les coefficients d'échange thermique ont été fixés à 20 W.K⁻¹.m⁻² pour la cellule A123s et 30 W.K⁻¹.m⁻² pour la cellule LifeBatt (valeurs identiques à celles des essais dans l'étuve).

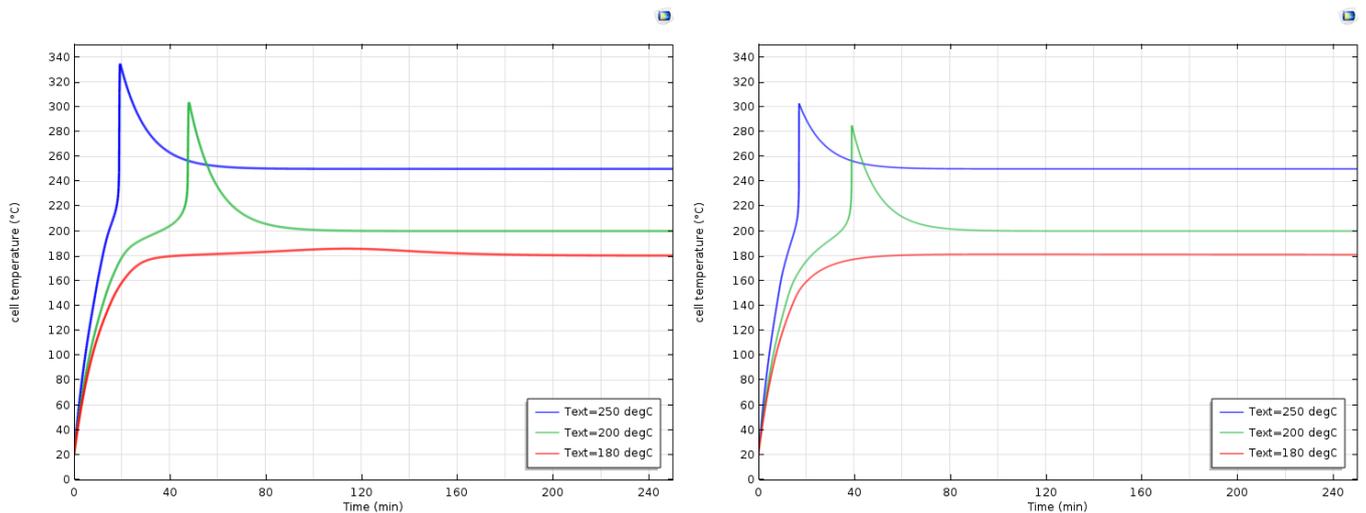
Dans le cas de la cellule A123s (Figure 4.8a), la température de surface de la cellule simulée pour $T_{ext} = 250^\circ\text{C}$ augmente pendant les 20 premières minutes, puis rapidement atteint un pic en température de 335°C. Cette température élevée indique que l'emballage thermique s'est produit dans ces conditions. La température de la cellule diminue ensuite pour se stabiliser à la température externe de 250°C.

Pour une température $T_{ext} = 200^\circ\text{C}$, la simulation montre également une augmentation constante de la température de la cellule pendant les 20 premières minutes. On observe ensuite une diminution importante de la vitesse de chauffe de la cellule entre 180°C et 200°C mais à partir de 40 minutes, la température de la cellule augmente rapidement pour atteindre 300°C en 10 minutes. La cellule se refroidit ensuite avant de redescendre à la température externe de 200°C.

Enfin, pour la simulation à la température $T_{ext} = 180^\circ\text{C}$, la cellule chauffe progressivement jusqu'à 180°C pendant les 40 premières minutes. Une très légère augmentation de la température est observée à 80 min mais elle ne provoque pas d'emballage thermique.

Ce comportement a été également observé dans les simulations de la température de surface de la cellule LifeBatt (Figure 4.8.b). Le profil des températures simulées est en effet identique à celui de la cellule A123s, seules les températures maximales atteintes étant un peu plus élevées dans le cas de

la cellule A123s. En revanche, on peut constater que la cellule LifeBatt réagit un peu plus rapidement pour les mêmes valeurs de température externe.



a) A123s

b) LifeBatt

Figure 4.8. Influence de la température externe dans la simulation de la température de surface d'une cellule neuve : a) A123s, b) LifeBatt

Pour comprendre ces résultats nous avons étudié l'influence de la température externe sur les réactions de décomposition (SEI, électrode négative, électrode positive, électrolyte). Les quantités adimensionnelles des réactifs qui réagissent lors des différentes réactions sont présentées dans la Figure 4.9.

Dans les Figure 4.9A et 9B sont représentées les quantités respectives de lithium dans la couche SEI métastable des cellules A123s et LifeBatt. On constate que plus la température externe est élevée, plus le déclenchement de la réaction de dégradation de la SEI est rapide. Il apparaît ainsi que lorsque la température T_{ext} passe de 180°C à 250°C, le temps nécessaire pour consommer le lithium de la SEI passe de 20 min à 10 min. Le même comportement a été constaté pour les réactions sur les électrodes négatives des cellules A123s et LifeBatt (Figure 4.9C et 9D). En revanche, on peut observer que les réactions sur les électrodes positives des cellules A123s et LifeBatt, représentées par le taux de réaction α dans les Figure 4.9. E et F, ne sont pas complètes pour $T_{ext} = 180^\circ\text{C}$. Enfin, comme le montrent les Figure 4.9. G et H, la réaction de décomposition de l'électrolyte dans les deux cellules A123s et LifeBatt est négligeable pour $T_{ext} = 180^\circ\text{C}$, ce qui explique l'absence d'emballement thermique constaté dans la Figure 4.8 dans la mesure où celui-ci est censé être déclenché par la réaction de l'électrolyte fortement exothermique. L'électrolyte reste donc stable en dessous de 180°C.

On peut conclure que plus la température externe est élevée, plus la probabilité d'un départ de l'emballement thermique dans la cellule est importante, et plus la gravité de cet évènement thermique est élevée. On a constaté également qu'il y a une température critique au-dessous de laquelle la cellule ne subit pas d'emballement thermique.

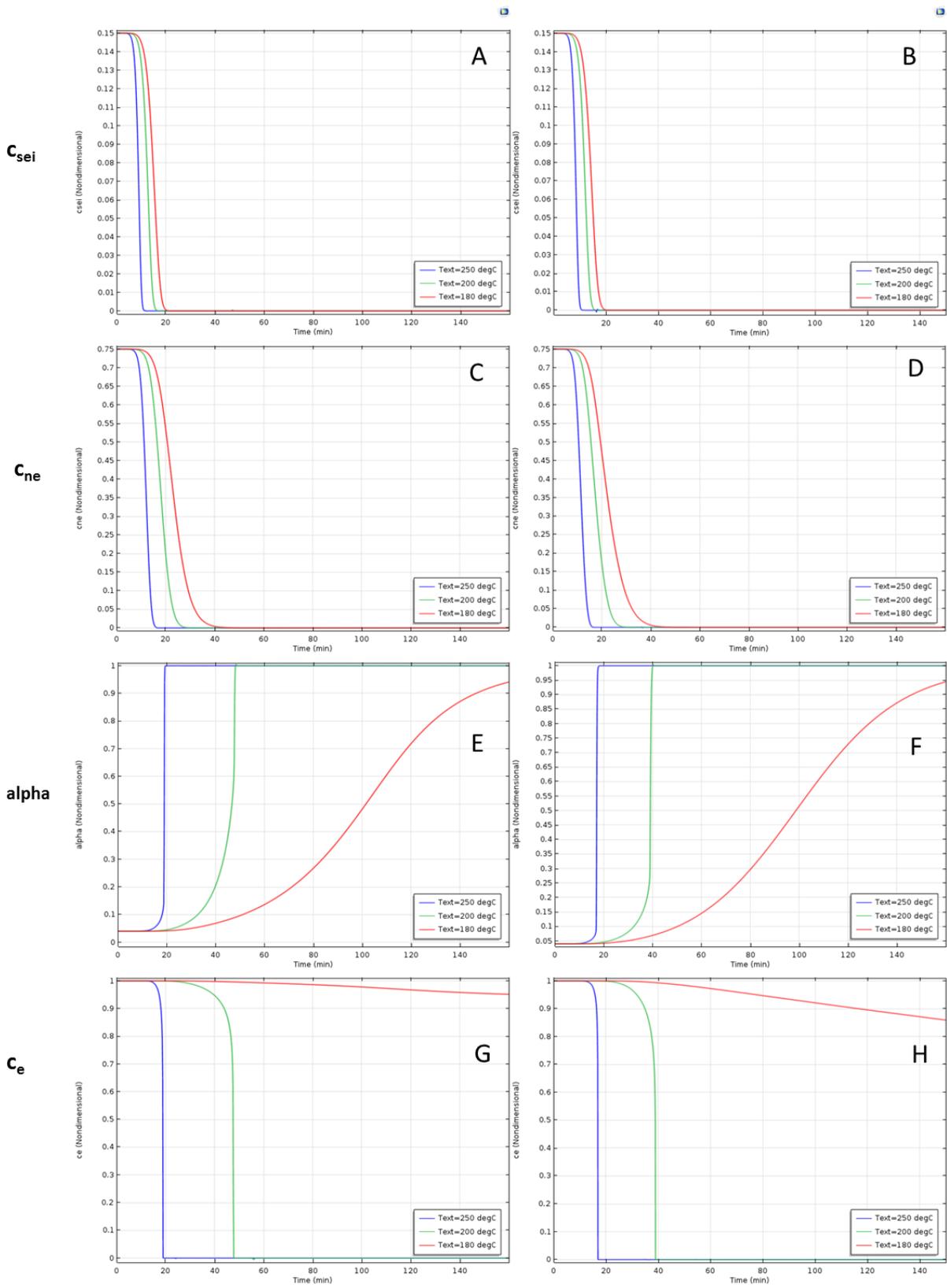


Figure 4.9. Evolution de la quantité adimensionnelle des réactifs A) c_{sei} (A123s), B) c_{sei} (LifeBatt), C) c_{ne} (A123s), D) c_{ne} (LifeBatt), E) α (A123s), F) α (LifeBatt), G) c_e (A123s), H) c_e (LifeBatt).

3.2 Influence du coefficient d'échange thermique équivalent « $h_{\acute{e}q}$ »

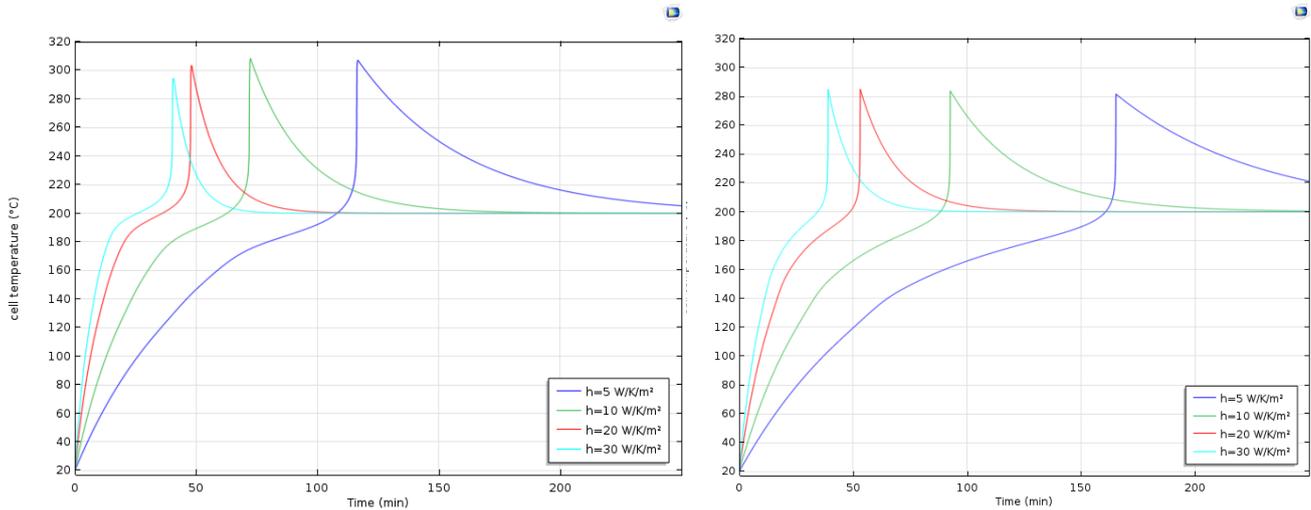
D'après les simulations présentées dans la Figure 4.8, il y a une température critique au-dessous de laquelle la cellule ne subit pas d'emballement thermique, cette température externe est comprise entre 180°C et 200°C. Maintenant que cette température critique est identifiée, il est intéressant d'étudier l'influence du coefficient d'échange thermique équivalent en fonction des conditions de température externe. Dans ce qui suit, nous présenteront en premier lieu l'influence du coefficient d'échange thermique équivalent sur la température de surface des cellules, pour une température externe supérieure à la température critique de l'emballement thermique. Ensuite, de la même manière nous présenterons cette influence pour une température externe inférieure à la température critique de l'emballement thermique pour les cellules A123s et LifeBatt.

3.2.1 Température externe supérieure à la température critique de l'emballement thermique

Les résultats des simulations de la température de surface des cellules A123s et LifeBatt sous différentes conditions d'échange thermique équivalent ($h_{\acute{e}q}$) sont rassemblés dans la Figure 4.10. Les températures initiales des cellules A123s et LifeBatt ont été prises égales à 20°C et la température externe à 200°C, température pour laquelle l'emballement thermique se produit pour ces cellules, d'après les simulations présentées dans la Figure 4.8.

La Figure 4.10a présente la température de surface de la cellule A123s simulée pour 4 conditions d'échange thermique différentes, le coefficient $h_{\acute{e}q}$ variant de 5 à 30 W.K⁻¹.m⁻². On peut observer que pour un coefficient d'échange thermique de 5 W.K⁻¹.m⁻², la cellule met plus de 100 min pour atteindre 200°C et le départ en emballement thermique n'est déclenché qu'à partir de 115 min. En revanche, on constate que l'emballement thermique a lieu à 70 min, 50 min, 40 min lorsque le coefficient d'échange thermique équivalent est fixé respectivement à 10, 20 et 30 W.K⁻¹.m⁻². Plus le coefficient d'échange thermique est faible, plus le départ en emballement thermique est retardé, et plus le refroidissement de la cellule après l'emballement prend du temps. On peut remarquer également que les températures maximales atteintes par la cellule ne présentent pas d'écart important lorsque le coefficient d'échange thermique varie.

Globalement, l'influence du coefficient d'échange thermique équivalent sur la température de surface de la cellule LifeBatt est similaire, comme l'illustre la Figure 4.10b, à la différence près que l'emballement thermique se produit après un temps plus long pour la cellule LifeBatt dans des conditions d'échange équivalentes. L'écart est plus marqué pour un coefficient d'échange thermique de 5 W.K⁻¹.m⁻² (environ 50 min). Dans ces conditions, pour une température ambiante supérieure à la température critique, un coefficient d'échange thermique plus faible permet de retarder l'emballement permettant éventuellement une évacuation des personnes à proximité de la batterie.



a) A123s

b) LifeBatt

Figure 4.10. Influence du coefficient d'échange thermique sur l'emballement thermique d'une cellule neuve ($T_{\text{ext}} = 200^{\circ}\text{C}$) : a) A123s, b) LifeBatt

3.2.2 Température externe inférieure à la température critique de l'emballement thermique

Les résultats des simulations de la température de surface des cellules A123s et LifeBatt pour différentes valeurs du coefficient d'échange thermique équivalent ($h_{\text{éq}}$) sont rassemblés dans la Figure 4.11. Les températures initiales des cellules A123s et LifeBatt ont été prises à 20°C et la température externe à 180°C . D'après les simulations présentées dans la Figure 4.8, cette température externe de 180°C est inférieure à la température critique de l'emballement thermique pour les cellules A123s et LifeBatt, ces cellules devront donc être stables à cette température. On constate pourtant dans la Figure 4.11a que dans le cas d'un échange thermique faible ($h_{\text{éq}} = 5 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) la cellule A123s subit un emballement thermique. On observe également ce phénomène dans la Figure 4.11b pour la cellule LifeBatt et des valeurs faibles de $h_{\text{éq}}$ (5 et $10 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Bien qu'il ait été montré dans la Figure 4.8 qu'il existait une température critique en dessous de laquelle une cellule ne devait pas subir d'emballement, les simulations présentées dans la Figure 4.11 indiquent qu'un coefficient d'échange thermique faible augmente le risque et la gravité de l'emballement thermique. Un coefficient d'échange thermique faible traduit un scénario de défaut de refroidissement de la cellule qui n'est plus capable de dissiper la chaleur générée vers l'extérieur, provoquant ainsi l'emballement thermique. On peut donc conclure que l'emballement thermique est régi par une double condition critique sur la température et le coefficient d'échange thermique. Ainsi dans le cas d'une température extérieure inférieure à la température critique, il faut renforcer l'échange thermique pour éviter l'emballement.

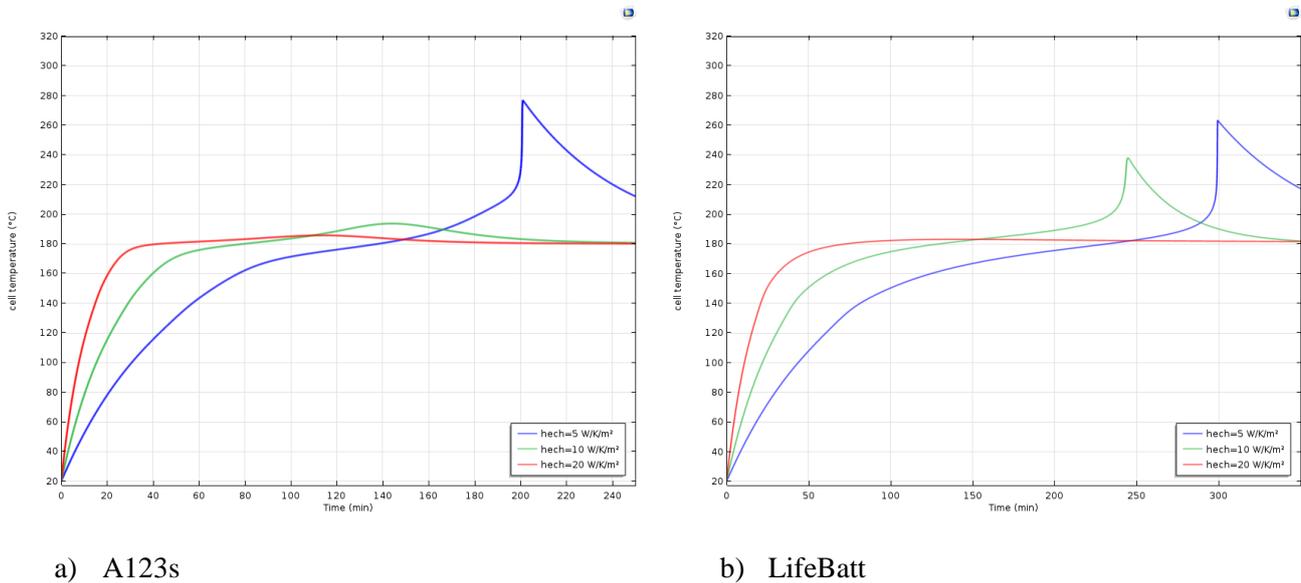


Figure 4.11. Influence du coefficient d'échange thermique sur la température de surface d'une cellule neuve ($T_{\text{ext}} = 180^{\circ}\text{C}$) : a) A123s, b) LifeBatt

3.3 Influence du vieillissement sur l'emballage thermique

L'influence du vieillissement calendaire sur l'emballage thermique est analysée en effectuant des simulations prenant en considération différentes épaisseurs de la couche SEI. Dans cette étude, deux niveaux de vieillissement (10 % et 30 % de perte de capacité) ont été considérés. Les épaisseurs de la couche SEI correspondant à ces deux niveaux de vieillissement ont été déterminées à l'aide du modèle statique de vieillissement calendaire. Ces données sont disponibles pour les deux cellules A123s et LifeBatt dans le Tableau 4.6 de ce chapitre.

Dans un premier temps, on analysera l'influence du vieillissement calendaire sur l'emballage thermique des cellules A123s en effectuant des simulations sous différentes conditions de température externe et différentes valeurs du coefficient d'échange équivalent. Par la suite, on étendra cette analyse à la cellule LifeBatt.

3.3.1 Influence du vieillissement pour les cellules A123s

Dans les essais abusifs on a constaté que le vieillissement calendaire avait un impact sur le comportement des cellules lors d'un emballage thermique. On a constaté en effet que la 1^{ère} réaction exothermique détectée était retardée pour les cellules vieilles : plus le niveau de vieillissement était élevé, plus la température de cette 1^{ère} réaction exothermique était grande. De plus, l'accélération du départ de l'emballage thermique s'est révélée plus importante pour les cellules vieilles. La Figure 4.12 présente l'influence du vieillissement calendaire (à 10 % et 30 % de perte de capacité) sur la température de surface simulée de la cellule A123s pour deux valeurs de température externe (200°C et 180°C) et deux valeurs du coefficient d'échange thermique de la cellule avec son environnement (20 et 5 W.K⁻¹.m⁻²).

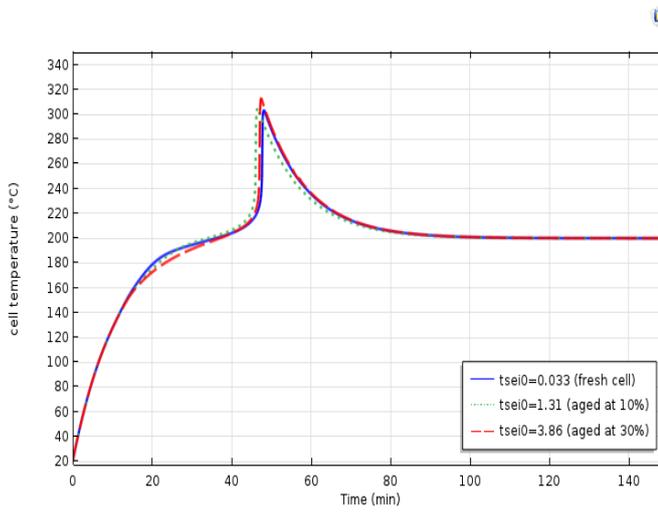
Pour une température extérieure de 200°C, la Figure 4.12a montre des variations de température de surface de la cellule A123s très proches pour les 3 états de vieillissement de la cellule lorsque le coefficient d'échange thermique est élevé. Lorsque l'échange thermique est plus faible (Figure 4.12b), la montée en température de la cellule vieillie à 30 % est plus lente que pour les cellules neuve et vieillie à 10 %, ce qui se traduit par un emballage thermique plus tardif. Lorsque la température extérieure est de 180°C, le comportement thermique des cellules neuve et vieilles est quasiment le même si le coefficient d'échange thermique est élevé, comme l'illustre la Figure 4.12c.

En revanche, l'écart de comportement entre la cellule vieillie à 30 % et les 2 autres est plus marqué lorsque le coefficient d'échange thermique est faible (Figure 4.12d), ce qui se traduit par un emballement thermique plus rapide.

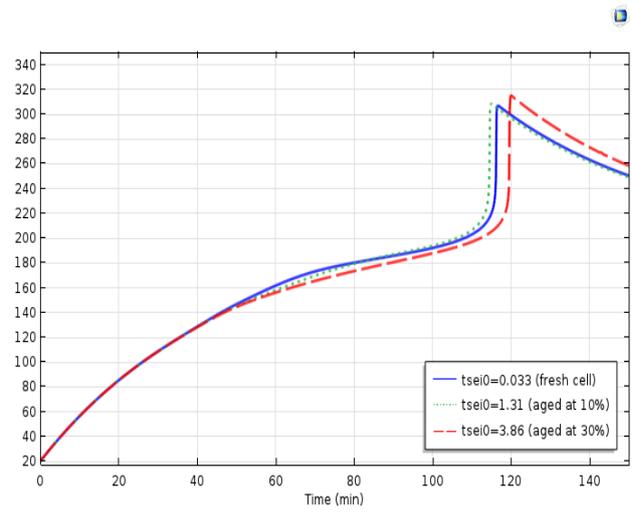
L'évolution des concentrations des espèces réactives au cours de la simulation pour les cellules A123s neuve et vieilles à 10 % et 30 % est présentée dans la Figure 4.13 pour 2 conditions d'étude : les sous-figures A, C, E, G correspondent à des simulations avec une température externe de 180°C et un coefficient d'échange thermique de $5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$ alors que les sous-figures B, D, F, H correspondent à des simulations dans lesquelles la température externe a été fixée à 200°C, le coefficient d'échange restant égal à $5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Les Figure 4.13A et B ne montrent aucune différence entre les cellules neuve et vieilles sur la réaction de dégradation de la SEI. L'impact du vieillissement est visible lors de la 2^{ème} réaction exothermique qui est la réaction de dégradation de l'électrode négative (Figure 4.13C et D). Cette réaction démarre plus rapidement dans la cellule neuve, puis dans la cellule vieillie à 10 % et enfin dans celle vieillie à 30 % ; elle est par ailleurs plus lente dans les cellules vieilles. Ces phénomènes peuvent s'expliquer par les limitations diffusionnelles engendrées par la présence d'une couche SEI plus épaisse à l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte. Ces résultats sont identiques pour les deux conditions de simulation mais la réaction sur l'électrode négative est bien plus rapide lorsque la température extérieure est élevée. Les réactions de dégradation de l'électrode positive et de l'électrolyte montrent également des différences de comportement suivant l'état de vieillissement. On constate dans les Figure 4.13E et G que ces réactions ont pris fin dans les deux cellules vieilles plus tôt que dans la cellule neuve. Par contre, lorsque la température extérieure est plus élevée et que le coefficient d'échange thermique est faible (Figure 4.13F et H), les réactions dans la cellule neuve et dans celle vieillie à 10 % prennent fin plus tôt que dans celle vieillie à 30 %.

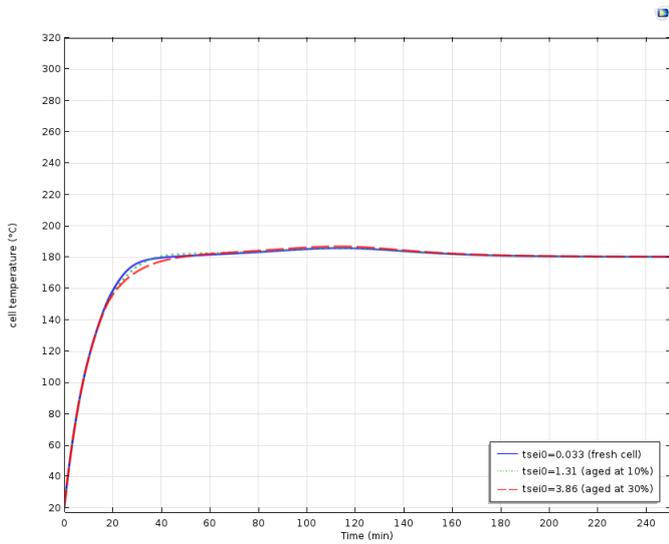
Ces simulations pour la cellule A123s montrent que l'initiation des réactions exothermiques est retardée pour les cellules vieilles. Cependant, l'influence du vieillissement calendaire sur l'accélération de l'emballement thermique dépend à la fois des conditions de température externe et des conditions d'échange thermique entre les cellules et leur environnement.



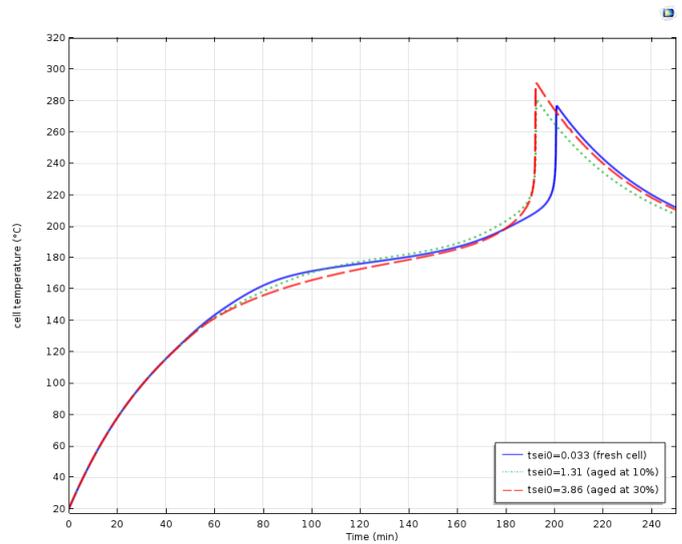
a) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 20 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



b) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

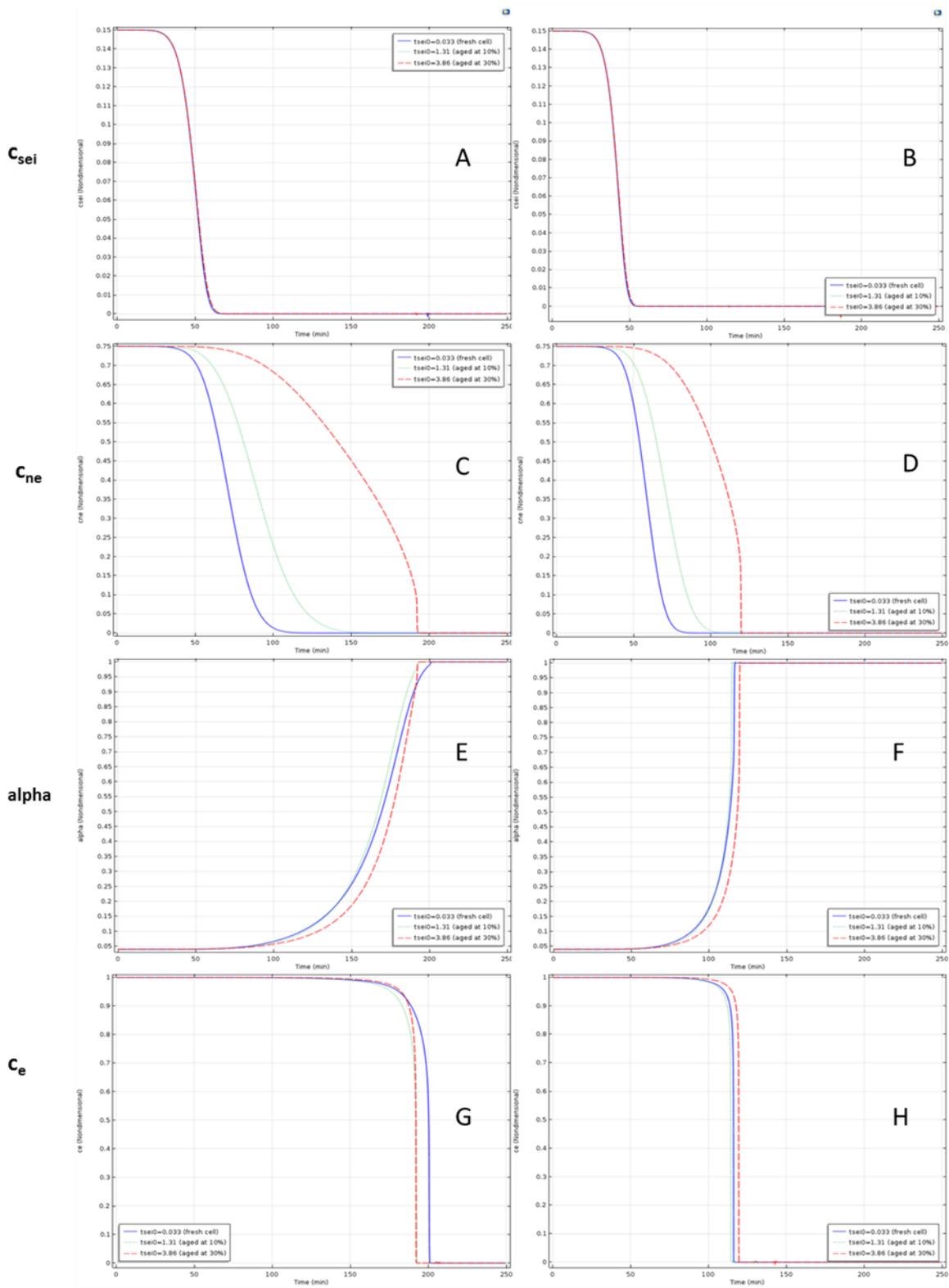


c) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 20 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



d) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Figure 4.12. Influence du vieillissement sur la température de surface de la cellule A123s pour différentes valeurs de T_{ext} et $h_{\acute{e}q}$.



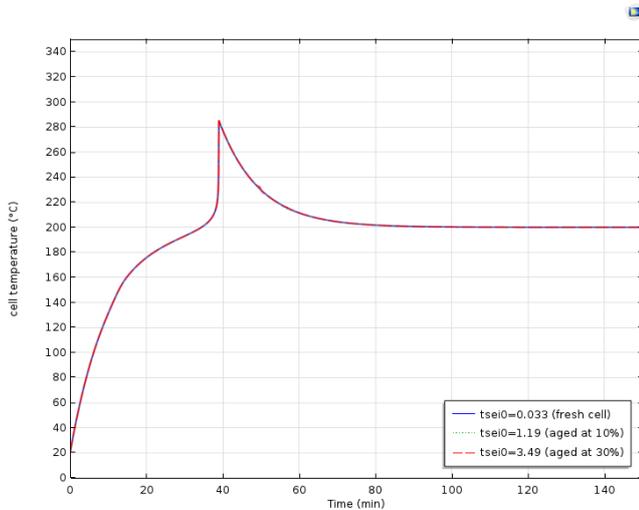
Conditions 1:
 $T_{\text{ext}} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W/K.m}^2$

Conditions 2:
 $T_{\text{ext}} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W/K.m}^2$

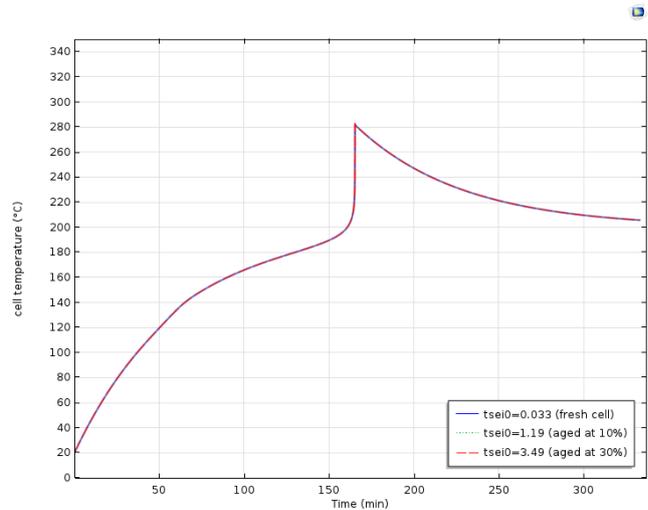
Figure 4.13. Influence du vieillissement calendaire sur l'évolution des quantités adimensionnelles des réactifs pour les cellules A123s sous 2 conditions : 1 (A, C, E, G) $T_{\text{ext}} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$, et 2 (B, D, F, H) $T_{\text{ext}} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\text{eq}} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

3.3.2 Influence du vieillissement pour les cellules LifeBatt

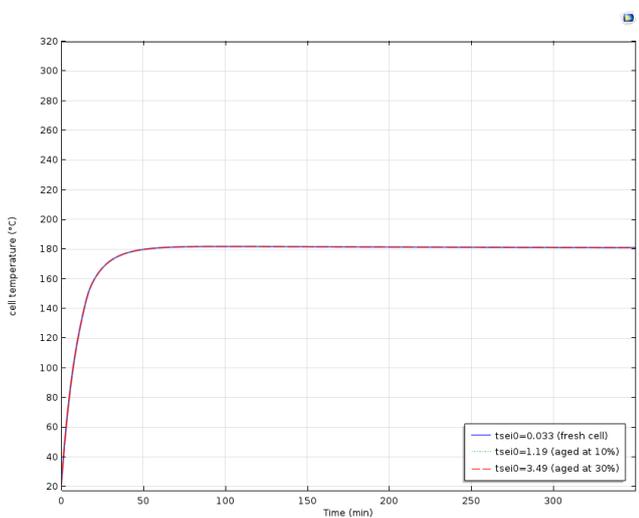
Contrairement à la cellule A123s, la cellule LifeBatt ne montre aucune influence notable du vieillissement sur la température de surface de la cellule, simulée avec notre modèle. En effet, on constate dans la Figure 4.14 que les courbes de température des cellules LifeBatt neuve, vieillie à 10 % et vieillie à 30 % sont superposées, quelles que soient les conditions de température externe et les conditions d'échange thermique entre les cellules et leur environnement.



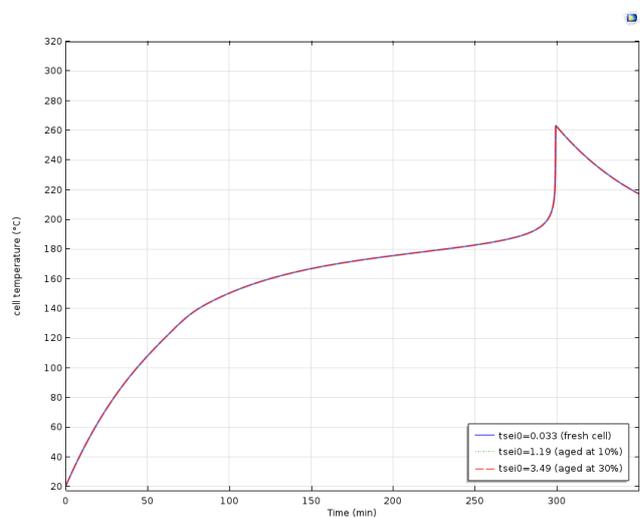
a) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 30 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



b) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



c) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 30 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$



d) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Figure 4.14. Influence du vieillissement sur la température de surface de la cellule LifeBatt pour différentes valeurs de T_{ext} et $h_{\acute{e}q}$.

Concernant les réactions exothermiques qui ont lieu lors de l'emballage thermique, seule la réaction à l'interface de l'électrode négative montre l'influence du vieillissement calendaire. En effet, comme dans la cellule A123s, on voit clairement que plus le niveau de vieillissement est élevé, plus le départ de cette réaction est retardé. En effet, le temps de réaction est divisé par deux dans la cellule LifeBatt fraîche ($t=150 \text{ min}$) face à la cellule vieillie à 30% ($t=300 \text{ min}$). Ce sont également les limitations diffusionnelles liées à la présence de la couche de SEI qui retarde cette réaction. Cependant aucun effet sur le reste des réactions exothermiques n'est observé. La chaleur dégagée lors des réactions de l'électrode négative n'ont pas été suffisantes pour influencer les réactions de l'électrode positive et de l'électrolyte. Ces constatations sont en désaccord avec les observations lors des essais

abusifs sur des cellules LifeBatt vieilles. Ceci peut être expliqué par les imperfections du modèle lié à l'étape de calibration des différentes réactions exothermiques (cf. § section 2).

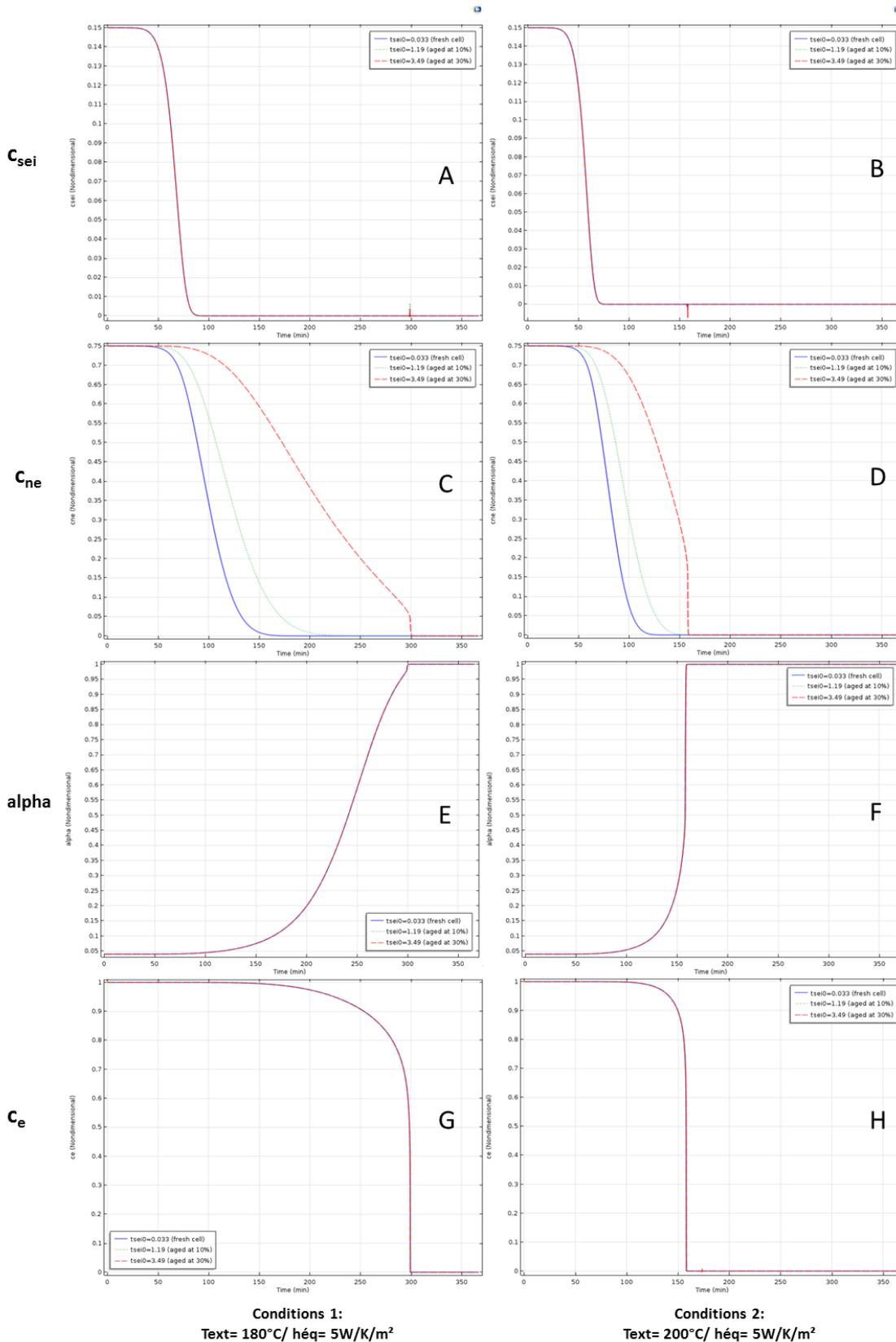


Figure 4.15 . Influence du vieillissement calendaire sur l'évolution des quantités adimensionnelles des réactifs pour les cellules LifeBatt sous 2 conditions : 1 (A, C, E, G) $T_{ext} = 180^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$, et 2 (B, D, F, H) $T_{ext} = 200^{\circ}\text{C}$, $h_{\acute{e}q} = 5 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$

4 Conclusion

Les travaux de modélisation de l’emballage thermique des batteries Li-ion conduits lors de la thèse ont été orientés en priorité vers la modélisation à l’échelle de la cellule, en particulier pour la chimie LFP/C. Le modèle, développé avec le logiciel COMSOL Multiphysics, a été calibré pour la chimie LFP/C avec les données des essais dans le BTC pour la cellule A123s avant d’être validé pour les deux technologies A123s et LifeBatt grâce aux essais dans l’étuve. Les imperfections du modèle ont été soulignées : ni le court-circuit provoqué par la fusion du séparateur, ni l’ouverture de la soupape de sécurité, ne sont en effet pris en considération dans le modèle. La calibration du modèle chimique de l’emballage thermique nécessite davantage de précision sur les termes d’énergie d’activation de chacune des réactions exothermiques intégrées. Les chaleurs dégagées lors de ces réactions méritent d’être quantifiées séparément. Des améliorations peuvent être proposées pour les futurs travaux. Par exemple, le court-circuit peut être modélisé par un pic d’échauffement localisé de la cellule. Il serait également plus rigoureux de coupler un modèle électrochimique à notre modèle. Ce modèle EC-T-emballage thermique permettra d’une part de modéliser le court-circuit d’un point de vue électrique et, d’autre part, d’étudier l’emballage thermique de la cellule en fonctionnement (cyclage).

Une étude paramétrique a permis de mettre en évidence l’existence d’une température critique à ne pas dépasser pour éviter l’emballage thermique et a montré l’influence du coefficient d’échange thermique au-dessus et en-dessous de cette température critique. Ainsi, si la température ambiante est supérieure à la température critique, un coefficient d’échange thermique élevé va favoriser l’emballage en facilitant l’échauffement. Par contre, si la température ambiante est inférieure à la température critique, l’emballage thermique est favorisé par un mauvais échange thermique qui limite l’évacuation de la chaleur et favorise l’échauffement de la cellule. Une stratégie permettant de limiter l’emballage thermique grâce à un système de refroidissement est donc très sensible à la température extérieure.

L’étude de l’influence du vieillissement a permis de retrouver pour la cellule A123s les observations expérimentales montrant un retardement des premières réactions exothermiques et une accélération plus importante de l’emballage thermique pour les cellules vieilles. Grâce au modèle, il est possible de comprendre les raisons de ce comportement. En effet, la couche SEI créée lors du vieillissement est plus épaisse et ralentit la réaction de dégradation de l’électrode négative, entraînant ainsi une baisse de la réactivité des cellules et un moindre échauffement initial. Ce résultat a pu être observé sur le modèle pour la cellule A123s mais pas aussi nettement pour la cellule LifeBatt.